

PELÍCULAS ORGÁNICAS DELGADAS PREPARADAS MEDIANTE DIVERSOS MÉTODOS

PROPIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS Y ELÉCTRICAS

Tesis Doctoral

Marta Rosel Pérez Morales



**Departamento de Química Física
y Termodinámica Aplicada
Universidad de Córdoba**

**PELÍCULAS ORGÁNICAS DELGADAS PREPARADAS MEDIANTE DIVERSOS
MÉTODOS: PROPIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS Y ELÉCTRICAS**

**Tesis Doctoral
Marta Rosel Pérez Morales**

Córdoba, Mayo 2005

*A mis padres,
a mi familia,
y a mis cinco enanos.*

Índice

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

Sección 1. Métodos de preparación de películas delgadas	I-3
1.1 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB)	I-3
1.2 Películas depositadas mediante <i>spin-coating</i> y <i>disolución casting</i>	I-14
1.3 Películas depositadas mediante métodos electroquímicos	I-17
1.4 Técnicas de caracterización de películas depositadas	I-17
Sección 2. Métodos espectroscópicos	I-19
2.1 Fuerza y polarización de bandas de absorción	I-19
2.2 Factor de orientación en la interfase aire-agua	I-21
2.3 Relación entre la reflexión y la transmisión de una monocapa	I-25
2.4 Determinación de la orientación molecular sobre soporte sólido mediante espectroscopía de transmisión con luz polarizada	
2.5 Absorción de radiación y agregación molecular: Modelo de los dipolos extendidos	I-26
2.6 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	I-30
2.7 Espectroscopía de fluorescencia	I-37
	I-42
Sección 3. Elipsometría	I-51
3.1 Índice de refracción complejo	I-51
3.2 Elipsometría entre dos medios isotrópicos	I-52
3.3 Elipsometría en un sistema ambiente-película-sustrato	I-54
3.4 Elipsometría sobre estructuras planas isotrópicas estratificadas	I-55
3.5 Elipsometría de una película anisotrópica uniaxial, situada entre un ambiente y un sustrato isotrópicos	I-57

3.6 La aproximación de Drude: Elipsometría de películas en la interfase aire-agua (películas de Langmuir)	I-58
3.7 Tratamiento de datos y resolución de las ecuaciones elipsométricas	I-62
Sección 4. Métodos electroquímicos: Modificación de electrodos mediante electrodeposición de películas	I-67
Sección 5. Dispositivos electroluminiscentes	I-69
5.1 Antecedentes	I-69
5.2 Estructura básica de los OLEDs	I-70
5.3 Funcionamiento de un OLED: Generación de electroluminiscencia	I-71
5.4 Materiales utilizados en OLEDs	I-74
5.5 Diseño de un OLED: <i>De una sola capa y multicapa</i>	I-78
5.6 Caracterización de un OLED	I-81
Bibliografía	I-85

Capítulo II. EXPERIMENTAL

Sección 1. Técnicas de formación y caracterización de monocapas en la interfase aire-agua	II-3
Sección 2. Técnicas de formación y caracterización de monocapas en la interfase aire-sólido	II-8
Sección 3. Técnicas de formación y caracterización de películas depositadas electroquímicamente	II-8
Sección 4. Preparación y caracterización de dispositivos electroluminiscentes. Películas preparadas mediante <i>spin-coating</i> y <i>disolución casting</i>	II-12
Sección 5. Materiales, reactivos y tratamiento de soportes sólidos	II-15

Sección 6. Tratamiento de datos	II-16
Bibliografía	II-16

Capítulo III. ORGANIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS FORMADAS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA

Sección 1. Estudio de un nuevo derivado de C ₆₀ en la interfase aire-agua	III-3
1. Isotermas π -A y medidas de reflexión (ΔR)	III-6
2. Microscopía de ángulo Brewster (BAM)	III-9
3. Elipsometría de Imagen	III-12
Conclusiones	III-16
 Sección 2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido en la interfase aire-agua	 III-17
1. Modelo óptico elipsométrico de “una capa”	III-27
2. Modelo óptico elipsométrico de “tres capas”	III-35
Conclusiones	III-42
 Sección 3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua de una monocapa mixta que contiene un lípido catiónico y una porfirina aniónica	 III-45
1. Isotermas presión superficial-área	III-49
2. Imágenes BAM	III-52
3. Elipsometría de Imagen	III-53
4. Medidas de Reflexión	III-55
Conclusiones	III-67
Bibliografía	III-70

**Capítulo IV. ELECTRODOS MODIFICADOS CON PORFIRINAS
MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN**

Sección 1. Electrodeposición anódica de NiTSPP en medio acuoso	
básico	IV-3
1. Preparación del electrodo ITO modificado con NiTSPP	IV-7
2. Espectroscopía UV-Visible	IV-8
3. Espectroscopía FTIR	IV-14
Conclusiones	IV-23
Sección 2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso	
básico	IV-25
1. Preparación del electrodo ITO modificado con CoTSPP	IV-27
2. Comportamiento electroquímico de CoTSPP-EIM en NaOH 0.1M	IV-30
3. Comportamiento electroquímico de CoTSPP-EIM en KClO ₄ 0.1M	IV-35
4. Espectroscopía UV-visible de CoTSPP-EIM	IV-40
5. Espectroelectroquímica	IV-43
6. Espectroscopía FTIR	IV-48
Conclusiones	IV-54
Sección 3. Efecto mediador y catalítico de películas de metalo- porfirinas electrodepositadas sobre ITO	IV-57
1. Comportamiento electroquímico del sistema TDMV:DMPA/M- Porfirina-EIM	IV-59
2. Comportamiento electroquímico del sistema 8A5/M-Porfirina- EIM	IV-73
Conclusiones	IV-86
Bibliografía	IV-88

Capítulo V. PROPIEDADES FLUORESCENTES DE PELÍCULAS DELGADAS DE PORFIRINAS. DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES

Sección 1. Propiedades fluorescentes de películas delgadas de porfirinas preparadas mediante diversos métodos V-3

1. Propiedades espectroscópicas de las porfirinas en disolución orgánica V-5
2. Películas de Langmuir–Blodgett V-7
3. Películas delgadas preparadas por *disolución casting* y *spin-coating* V-16

Conclusiones V-22

Sección 2. Dispositivos electroluminiscentes basados en una porfirina catiónica soluble en agua V-22

1. OLED homoestructural formado por una porfirina alojada en un polímero inerte V-31
2. OLED heteroestructural formado por una película de TMPyP y una película inyectora de electrones V-42

Conclusiones V-56

Bibliografía V-58

Capítulo I

Introducción

1. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

1.1 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB)

Las primeras experiencias relacionadas con la formación de monocapas en la interfase aire-agua siguiendo un método científico se remontan a los estudios llevados a cabo por Benjamin Franklin (1706-1790), los cuales estimularon a posteriores científicos a investigar de manera más profunda en este nuevo campo.

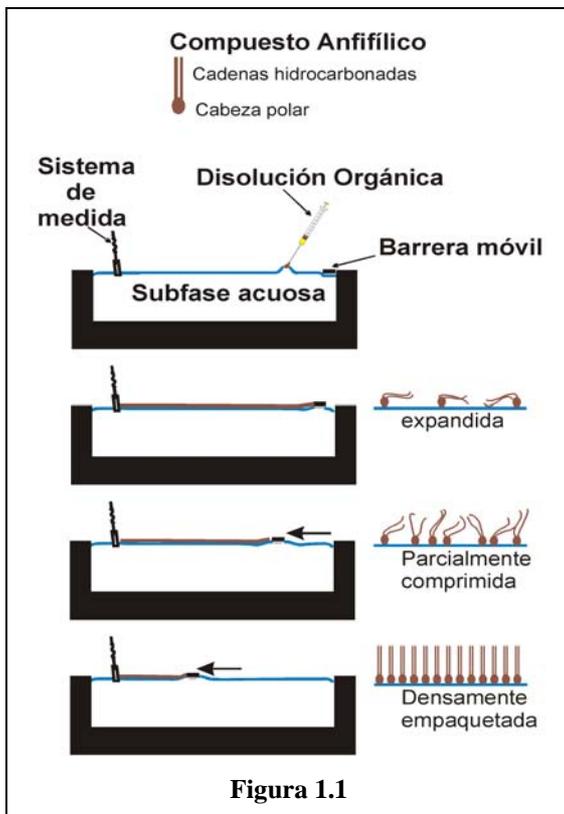
Sin duda, la aportación más importante la realizó Irving Langmuir (1881-1957), que destacó por su trabajo en Química de Superficies, el cual le llevó a conseguir el Premio Nobel de Química en 1932. Su trabajo, junto con el de Lord Rayleigh (1842-1919), llega a confirmar que las capas de moléculas anfílicas esparcidas sobre superficies acuosas (*películas de Langmuir*) tienen el espesor de una capa molecular simple y concluyó que las moléculas estaban orientadas en la superficie acuosa, con un grupo funcional polar inmerso en el agua y una cadena alifática situada casi verticalmente respecto a la superficie. Sus experimentos apoyaron la hipótesis de la existencia de interacciones de corto alcance, y dieron la base sobre los tipos de moléculas que podían formar este tipo de películas.

Katherine Blodgett (1898-1979), bajo la dirección de Irving Langmuir, fue la primera persona capaz de transferir monocapas de ácidos grasos desde la superficie acuosa a soportes sólidos tales como vidrio hidrofílico, formándose así las denominadas *películas de Langmuir-Blodgett* (LB).

Desde entonces hasta nuestros días, el abanico de posibilidades que ofrece esta técnica ha aumentado considerablemente. Actualmente, la técnica LB constituye una herramienta muy útil para la construcción de dispositivos supramoleculares con aplicaciones en diferentes áreas como óptica no lineal, sensores, electrónica molecular y fotocromismo.¹⁻⁶

1.1.1 Formación y Estudio de Monocapas en la Interfase Aire-Agua

La formación de monocapas en la interfase aire-agua se basa en la insolubilidad de las moléculas que las forman y, sobre todo, en la estructura anfifílica de las mismas, es decir, poseen una parte apolar hidrofóbica (una o varias cadenas alifáticas), y otra polar hidrofílica (grupos funcionales tipo ácido, alcohol o amina).^{7,8} Mediante la técnica de Langmuir, la preparación de las monocapas se



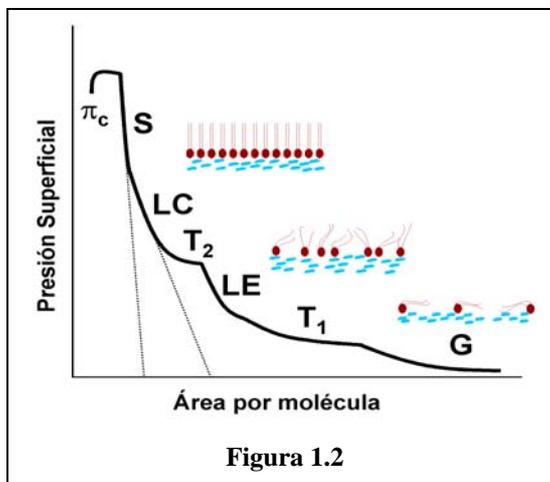
efectúa añadiendo una cantidad determinada de moléculas anfifílicas sobre la superficie acuosa, disueltas en un disolvente volátil e inmiscible en agua, las cuáles ocupan toda la superficie disponible (Figura 1.1). En este proceso, la elección del disolvente o mezcla de disolventes es importante, ya que debe favorecer la máxima dispersión de las moléculas sobre el agua.⁹ Una vez se evapora el disolvente, cabe esperar que la disposición de las moléculas en la monocapa sea aquella en la que su situación energética resulte más favorable,

esto es, con los grupos polares inmersos en la subfase acuosa y las colas hidrófobas fuera de la misma.⁷ En este momento, la tensión superficial (γ) de la zona cubierta por la monocapa disminuye respecto a la tensión superficial de la superficie del agua limpia (γ_0) y como consecuencia, se mide la presión superficial (π) definida por

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1.1)$$

En principio, cualquier método para determinar la tensión superficial puede ser usado para medir la presión superficial. En la práctica se utilizan dos tipos de sistemas, el tipo Wilhelmy y el tipo Langmuir,¹⁰ ambos empleados en este trabajo y descritos de forma detallada en el Capítulo 2.

Tras la evaporización del



disolvente, la monocapa se comprime reduciéndose el área superficial disponible, la densidad superficial de las moléculas incrementa, disminuye γ y aumenta π . De esta manera, la representación de π frente al área por molécula (A) aumenta cuando el área disminuye (ver Figura 1.2), siendo la analogía bidimensional de una isoterma presión-volumen. Las isothermas π - A dan información acerca de la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, de la organización de las moléculas en la monocapa y de las interacciones entre ellas.

A partir de las isothermas π - A se obtienen dos parámetros muy importantes. Por una parte, el valor del área límite, obtenido por extrapolación del tramo de mayor pendiente de la isoterma a presión superficial cero, que corresponde al área ocupada por una molécula en una situación de máximo empaquetamiento (líneas de puntos en la Figura 1.2). Por otra, el valor máximo de presión superficial al cual la monocapa pierde su estabilidad, conocido con el nombre de *presión de colapso* (π_c en la Figura 1.2).

Las isothermas presión superficial-área muestran distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de organización o fases en los que se encuentra la monocapa, así como regiones en las que coexisten dos fases.⁷

En la isoterma π - A mostrada en la Figura 1.2 se indican de forma idealizada las distintas fases para una sustancia anfílica simple, descritas brevemente a

continuación:

- Gaseosa (G): A muy bajas presiones superficiales, las moléculas se encuentran bastante diluidas en el seno de la monocapa y las interacciones entre ellas son débiles, constituyendo una fase denominada gas bidimensional.

- Líquido: Cuando la presión superficial aumenta se llega a una fase fluida muy compresible, en la que las moléculas experimentan unas fuerzas atractivas lo suficientemente intensas como para que empiecen a adoptar una estructura compacta, formándose lo que se llama líquido expandido (LE). Entre estas dos fases descritas ocurre un proceso parecido a la condensación de un gas, es decir, una zona de coexistencia de ambos estados, G + LE (T_1). Aumentos posteriores de presión dan lugar a un estado menos compresible y más ordenado, conocido como líquido condensado (LC). La organización de la monocapa es compacta y la parte hidrófoba de las moléculas se orienta perpendicularmente a la interfase. De nuevo, puede observarse una segunda transición de fase entre la situación de líquido expandido y la de líquido condensado, LE + LC (T_2).

- Sólido (S): Al continuar comprimiendo la monocapa, y antes de que ésta llegue al colapso, se alcanza un estado sólido (S) donde la película es muy rígida y las cadenas hidrófobas forman un apilamiento compacto.

No obstante, hay que indicar que el número y la complejidad de las fases observadas en una isoterma varían en función del sistema estudiado y de las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan las isothermas.

La morfología originada por la coexistencia de estados en una monocapa puede visualizarse usando microscopía de fluorescencia,¹¹ o mediante microscopía de ángulo Brewster (BAM),¹² técnica de gran versatilidad desarrollada en los últimos años.

Monocapas mixtas de lípido y colorantes.

El método tradicional para la formación de películas de Langmuir requiere el empleo de moléculas anfifílicas. De esta forma, la gama de moléculas que podían formar monocapas estables era limitada. En las últimas décadas, se han

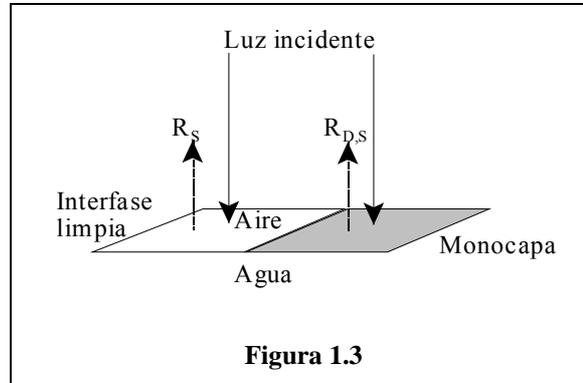
desarrollado métodos que permiten utilizar una gran variedad de moléculas para la formación de este tipo de películas, incluso moléculas solubles en agua. Estos métodos están basados en la construcción de monocapas complejas, donde los componentes de la monocapa se organizan bajo control externo y atendiendo a las interacciones intermoleculares específicas de cada sistema. Uno de los métodos propuestos consiste en añadir componentes solubles en la subfase acuosa de forma que dicho componente pueda adsorberse sobre una matriz lipídica seleccionada, y así ser retenido en la interfase. Más efectivo, sin embargo, se ha mostrado el método denominado de coesparcimiento, en el cual el adsorbato no se añade a la subfase acuosa, sino que se coesparce mezclado con el lípido sobre la superficie acuosa,¹³⁻¹⁶ de tal forma que el colorante queda retenido en la interfase mediante interacciones, principalmente, electrostáticas. Con estos métodos, se amplía el rango de moléculas que pueden ser estudiadas mediante la técnica de Langmuir. Existe, sin embargo, una limitación al uso de monocapas mixtas basada en la inhomogeneidad del sistema.

Técnicas de caracterización de monocapas sobre la interfase aire-agua.

Además de las medidas de presión superficial en la balanza de Langmuir, existe una gran variedad de técnicas, en continua evolución, muy útiles en la caracterización de películas superficiales en la interfase aire-agua. A continuación se describen con más detalle aquellas técnicas que han sido utilizadas a lo largo de esta Memoria.

- *Espectroscopía de Reflexión:* Esta técnica se basa en la diferencia de reflectividad de una superficie acuosa cubierta con una monocapa y una superficie acuosa desnuda. El método aplicado en esta Memoria, representado en la Figura 1.3, utiliza luz no polarizada, la cual se hace incidir de forma normal sobre la superficie del agua.

Denominaremos R_S y $R_{D,S}$ a las cantidades de radiación reflejadas en ausencia y en presencia de monocapa, respectivamente. Cuando la reflexión y la absorción son pequeñas, aproximadamente se cumple que¹⁷



$$R_{D,S} = R_S + R_D + A\sqrt{R_S} \quad (1.2)$$

donde R_D y A son la reflexión y la absorción propias de la monocapa, respectivamente. El término $A\sqrt{R_S}$ representa la amplificación de la luz reflejada a consecuencia de la absorción. Asimismo, $R_D \approx A \times A_M / 4$, donde A_M es la absorción máxima.

$R_{D,S}$ y R_S se determinan simultáneamente en una misma experiencia, por lo que la medida experimental es directamente la diferencia entre ambas

$$\Delta R = R_{D,S} - R_S = A \left(\sqrt{R_S} + \frac{A_M}{4} \right) \approx A\sqrt{R_S} \quad (1.3)$$

En general, la absorción de la monocapa es lo suficientemente pequeña como para despreciar el término $A_M/4$. Asimismo, en este caso, absorción y absorbancia están relacionadas mediante el factor numérico 2.303, por lo que

$$\Delta R = 2.303 \times 10^3 f_o \varepsilon \sqrt{R_S} \Gamma \quad (1.4)$$

donde g representa la absorptividad molar en sus unidades habituales (mol^{-1}cm), Γ es la concentración superficial en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, el factor 10^3 da cuenta del cambio de unidades necesario para que ΔR sea adimensional y, por último, f_o es el factor de orientación. Este factor compara las orientaciones promedio del dipolo de transición en disolución y en la interfase aire-agua y, su introducción es necesaria ya que, la absorptividad molar se define como la que posee el cromóforo en

disolución.

La ecuación (1.4) nos propone un método para detectar la presencia de cromóforos en la interfase aire-agua a partir de medidas del incremento de la reflexión de la monocapa con respecto a la interfase limpia, permitiendo cuantificar el material existente en dicha interfase y obtener, como se describirá más adelante, información sobre la orientación del cromóforo.

- *Microscopía de ángulo Brewster (BAM)*: La microscopía de ángulo Brewster es una herramienta excelente para el estudio de monocapas, ya que sólo registra la reflectividad debida a las moléculas situadas en la interfase aire-agua.¹⁸

La reflectividad en la interfase de dos medios se define como la relación entre la fracción de intensidad reflejada e intensidad incidente.¹⁹ Esta relación depende de la polarización de la radiación y del ángulo de incidencia. El fenómeno de polarización por reflexión se produce cuando un haz de luz no polarizada incide desde un medio con índice de refracción n_1 en un medio de mayor índice de refracción n_2 , con un ángulo i tal que el rayo refractado forma un ángulo recto con el reflejado. Además, la polarización producida por este fenómeno es siempre perpendicular al plano de incidencia (polarización s). Aplicando la condición anterior a la ley de Snell ($n_1 \text{sen} i = n_2 \text{sen} r$), se obtiene la ley de Brewster ($\text{tg} i = n_2 / n_1$, $n_2 > n_1$), esquematizada en la Figura 1.4.

La microscopía de ángulo Brewster se basa en este principio. Cuando se hace incidir un haz de luz en la interfase aire-agua con polarización paralela al plano de incidencia (polarización p) y con el ángulo Brewster de esta interfase ($i = 53.1^\circ$), toda la radiación es transmitida, no produciéndose reflexión alguna. Si ahora se esparce una monocapa de moléculas sobre la subfase acuosa se forma una nueva interfase, donde los índices de refracción son n_{aire} y n_{monocapa} , y en la que el ángulo Brewster disminuye ligeramente. En estas condiciones, y si mantenemos el ángulo de incidencia original, parte de la luz se refleja, debido únicamente a la presencia de la monocapa. Si, a continuación, esta radiación es recogida por una cámara, podemos observar directamente la morfología de la película durante su proceso de

formación. Además, su posterior análisis puede aportar valiosa información acerca de la organización molecular dentro de la película. Así, por ejemplo, teniendo en cuenta que la polarizabilidad de una cadena hidrocarbonada extendida es mayor a lo largo del eje que perpendicular al mismo, la anisotropía óptica de los dominios puede ser observada mediante BAM.

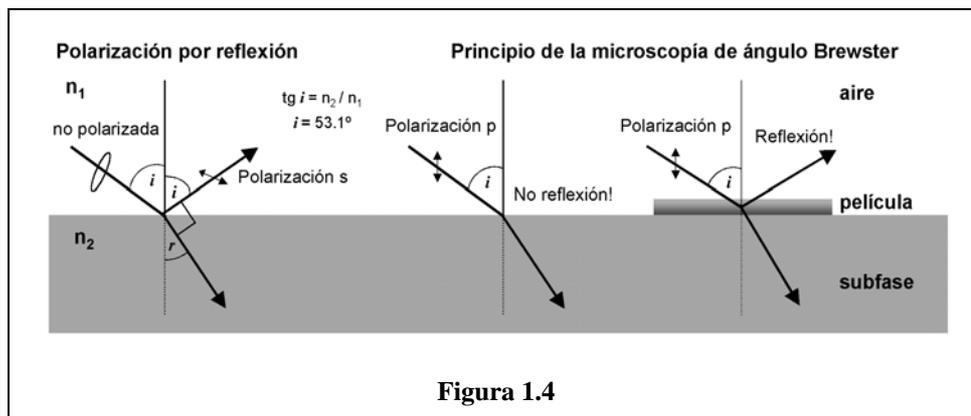


Figura 1.4

Esta técnica, frente a otras como la microscopía de fluorescencia, ofrece mayor contraste en aquellos dominios con diferente orientación azimutal,¹² además de no necesitar una sonda fluorescente que añadir a la película.

- *Elipsometría de Imagen*: En elipsometría se hace incidir luz linealmente polarizada sobre la película superficial con un cierto ángulo de incidencia ϕ , determinándose los ángulos Δ y Ψ , los cuales dependen de la relación entre los coeficientes de reflexión de Fresnel mediante la relación $R_p/R_s = \tan(\Psi)\exp(i\Delta)$, donde R_p y R_s son las componentes de reflexión paralela y normal, respectivamente, con respecto al plano de incidencia del vector eléctrico.

El concepto de Elipsometría de Imagen hace referencia al hecho de que el dispositivo lleva acoplado un microscopio BAM, el cual permite focalizar las medidas de Δ y Ψ sobre diferentes regiones de interés (RDI), evitando estructuras laterales o defectos. En situaciones en las que varias fases coexisten, es posible, por lo tanto, obtener información de cada una de ellas. El tamaño mínimo aproximado

del RDI es de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

1.1.2 Películas de Langmuir-Blodgett

Existe un gran interés hacia la construcción de sistemas formados por moléculas que interactúan entre sí como partes de una máquina. Son los denominados ensamblajes moleculares organizados. Una forma sencilla de construir estos sistemas es mediante la incorporación de moléculas activas en monocapas de matrices lipídicas apropiadas, y ensamblarlas en monocapas de una manera predeterminada. Cada monocapa es producida en la interfase aire-agua mediante esparcimiento de las moléculas de una forma adecuada, tal y como se ha descrito en el apartado anterior, para posteriormente ser fijada sobre un soporte sólido formando estructuras supramoleculares con características definidas.

Mecanismos o métodos de transferencia.

Con el objeto de construir, ensamblar y manipular películas simples, preparadas previamente en la interfase aire-agua, Langmuir y Blodgett desarrollaron la denominada técnica LB (de Langmuir-Blodgett), dando lugar a las denominadas películas LB. Sin embargo, la posibilidad de construir sistemas organizados complejos mediante el ensamblaje de monocapas de manera controlada, mediante la técnica LB, fue impulsada a principios de los 60 debido, en gran parte, al trabajo realizado por Kuhn y col.²⁰

Este interesante campo ha experimentado un rápido desarrollo durante los pasados 40 años. Varias revisiones,^{1,2,20} así como los proceedings de las conferencias internacionales sobre “*Langmuir-Blodgett films*”, proporcionan un fácil acceso a la literatura más reciente.

La técnica de LB consiste en colocar un soporte sólido perpendicular a la interfase aire-agua cubierta por la monocapa que se va a transferir, y mediante inmersión y/o emersión, de dicho soporte, las moléculas se van depositando sobre el sustrato sólido (Figura 1.5). Durante la transferencia se hace avanzar la barrera móvil para compensar la pérdida de moléculas y mantener constante la presión

superficial (mecanismo *feed-back*).

En la bibliografía destacan otros métodos de transferencia,⁷ como la técnica de deposición horizontal introducida por Langmuir y Schaefer,²¹ el método de contacto de Schulman,²² el método de Kossi y Leblanc²³ que combina la deposición vertical y de contacto, y por último la deposición ultrarápida, variación del método

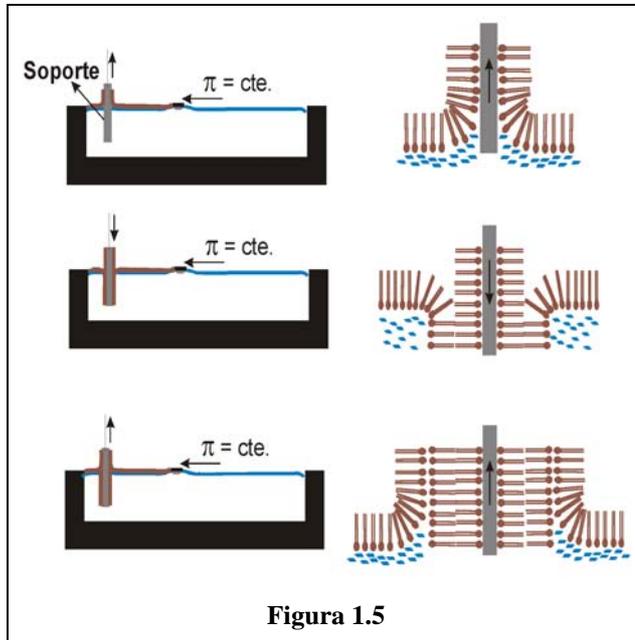


Figura 1.5

LB recientemente introducida que permite obtener películas no homogéneas e irregulares muy útiles en el campo de sensores de gases tóxicos.²⁴ Finalmente, el método de auto-organización o auto-ensamblaje (SAM) permite la fabricación de películas en diferentes interfases (líquido-gas, sólido-líquido, sólido-gas y líquido-líquido), revelándose como una técnica muy útil en arquitectura e ingeniería supramolecular.

Parámetros que condicionan el proceso de transferencia.

En la actualidad no se conocen todos los mecanismos por los que las monocapas en la interfase aire-agua se transfieren a los sustratos sólidos.^{1,2} Se sabe que las interacciones moleculares implicadas en la deposición de la primera capa pueden ser bastante diferentes de las responsables de la transferencia de las siguientes. Además, para algunos materiales, la deposición de la película parece estar asociada con un cambio de fase al cambiar de interfase. Sin embargo, no siempre pueden explicarse fenómenos como los diferentes modos de transferencia y la adecuada velocidad a la que los materiales pueden depositarse. La fabricación

de películas LB de alta calidad requiere de un alto grado de experimentación, así como de un control cuidadoso de todas las variables experimentales, como son: estabilidad y homogeneidad de las moléculas que forman la monocapa, propiedades de la subfase (composición, fuerza iónica, pH y temperatura), naturaleza del sustrato (estructura y carácter hidrofóbico o hidrofílico), velocidad de inmersión y emersión del soporte, ángulo de penetración del sustrato en la subfase, presión de compresión durante el proceso de deposición, y número de monocapas transferidas.

Parámetros de transferencia.

En la Figura 1.5 se muestra la deposición de una monocapa sobre un soporte sólido. En este caso, el sustrato es hidrofílico y la primera monocapa se transfiere cuando el sustrato es sacado de la subfase, por lo que dicho sustrato tendría que estar localizado dentro de la subfase antes de esparcir la monocapa. En este modo de deposición denominado tipo Y,^{1,2} el ordenamiento de la película es centro simétrico, estableciéndose una configuración cabeza-cabeza y cola-cola en sucesivas transferencias (Figura 1.6, izquierda).

En la bibliografía^{1,2} se encuentra además la deposición tipo X, en la cual la monocapa se transfiere únicamente durante la inmersión del soporte a través de la interfase, y la deposición tipo Z, en la que la monocapa se deposita solamente al emerger el sustrato de la subfase. En ambos casos se obtienen películas no centrosimétricas (Figura 1.6, centro y derecha).

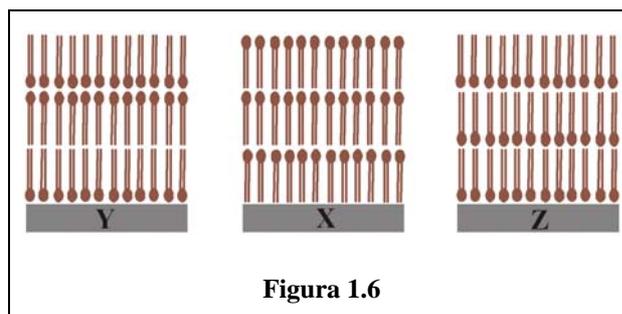


Figura 1.6

Tendría que indicarse que el ordenamiento molecular final en una capa LB no siempre es como aparece en la Figura 1.6, ya que en muchos casos se produce una reorganización de las moléculas en la película depositada.

El uso de esta clasificación caracteriza cualitativamente la deposición de una monocapa. No obstante, podemos complementar la descripción de este proceso mediante la denominada *relación de transferencia*, τ , dada por Langmuir y colaboradores:

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (1.5)$$

donde A_L es la disminución del área ocupada por la monocapa sobre la interfase aire-agua, a presión constante, y A_S es el área cubierta del sustrato sólido.

1.2 Películas Depositadas Mediante *Spin-coating* y *Disolución Casting*

1.2.1 *Spin-coating*

La técnica de *spin-coating*²⁵ constituye una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas sobre sustratos planos. Se emplea generalmente cuando el material a depositar es de naturaleza polimérica y, no puede ser depositado mediante evaporación térmica sin evitar su descomposición. Esta técnica de fabricación de películas delgadas conduce a la obtención de recubrimientos bastante uniformes, planos y de alta calidad. No obstante, pueden surgir en el seno de la película inhomogeneidades como consecuencia, entre varias posibles causas, de utilizar disoluciones de partida demasiado complejas o que contengan impurezas.

Esta técnica se materializa en un instrumento llamado *spin-coater*, el cual posee un torno que inmoviliza al sustrato mediante vacío durante el proceso de rotación. Para preparar una película, el material a depositar se disuelve previamente, siendo muy aconsejable el filtrado de la disolución para eliminar partículas o impurezas, y evitar así posteriores defectos en la película. A pesar de que existen divergencias entre diferentes autores en cuanto a la delimitación de las etapas en el proceso de *spin-coating*, éstas pueden unificarse en cuatro:

- Etapa 1: Se deposita un cierto volumen de disolución sobre el sustrato limpio inmovilizado, cubriendo toda la superficie. La cantidad de material que

aporta este volumen está en exceso en relación a la cantidad que finalmente formará la película.

- Etapa 2: El sustrato se acelera hasta que se alcanza la velocidad de rotación final deseada. Debido a la fuerza centrípeta generada en el movimiento rotatorio, la disolución se esparce sobre toda la superficie del sustrato, y se expulsa parte de ésta de forma agresiva.

- Etapa 3: El sustrato gira a velocidad constante, y se produce un adelgazamiento gradual del fluido, generalmente uniforme sobre toda la superficie. En función de la tensión superficial y viscosidad del fluido, velocidad de rotación, etc., el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del soporte.

- Etapa 4: Durante esta etapa, el soporte continúa girando a velocidad constante, y es la evaporación del disolvente el fenómeno predominante.

Como es evidente, las etapas tercera (control del flujo o caudal) y cuarta (control de la evaporación) son las dos etapas que más impacto tienen en el espesor final de la película, y deben ocurrir de forma simultánea.

Es habitual, una vez acabado el proceso, calentar el sustrato con la película para eliminar los restos de disolvente que hayan quedado en el seno de ésta.

En la bibliografía pueden encontrarse trabajos como el realizado por Meyerhofer,²⁶ en el cual se cuantifica la dependencia del espesor con la velocidad de rotación, la viscosidad del fluido y su relación con la velocidad de evaporación.

La técnica *spin-coating* es utilizada en diversas aplicaciones que requieran cubrir sustratos planos con películas delgadas uniformes. Actualmente muchas tecnologías precisan de la fabricación de películas de gran calidad, para lo cual hacen uso de este método, como por ejemplo: recubrimientos con materiales fotorresistentes para la grabación de plantillas en microcircuitos,²⁷ películas aislantes/dieléctricas para la fabricación de microcircuitos,²⁸ recubrimientos magnéticos (suspensiones de partículas magnéticas, lubricantes, etc.),²⁹ recubrimientos en pantallas planas (tratamientos antirreflejantes, óxidos

conductores, etc.),^{30,31} deposición de películas en discos compactos (DVD, CD ROM, etc.),³² dispositivos electroluminiscentes,²⁵ etc.

A pesar de que el espesor final de la película pueda ser relativamente controlado (mediante la concentración de la disolución, velocidad de rotación, temperatura, etc.), no puede ser monitorizado, siendo además difícil fabricar películas gruesas. Además, una desventaja considerable a tener en cuenta, cuando se emplea en aplicaciones como OLEDs, es que no pueden depositarse películas adicionales si el disolvente puede redissolver la película anterior. Otro inconveniente que plantea esta técnica, cuando es utilizada en aplicaciones industriales, es que no puede usarse cuando la superficie a recubrir posee dimensiones considerables. Por último, mediante *spin-coating* se recubre con película toda la superficie disponible, por lo que no es adecuada en la fabricación, por ejemplo, de dispositivos *full-color* que requieren el recubrimiento de zonas seleccionadas del sustrato.

1.2.2 Disolución Casting

Esta técnica se utiliza habitualmente cuando, por alguna razón, mediante *spin-coating* no se obtienen películas de características adecuadas, como por ejemplo que sean demasiado delgadas.²⁵ A pesar de que este método conduce a la obtención de recubrimientos de mayor espesor, como contrapartida, son películas menos homogéneas y reproducibles. No obstante, una ventaja adicional que ofrece la técnica de *disolución casting* es que no precisa de ninguna instrumentación y que destaca por su sencillez.

El procedimiento consiste en, una vez preparada la disolución del material y filtrada convenientemente para eliminar impurezas sólidas, se añade sobre un soporte limpio un volumen suficiente para cubrir la totalidad de la superficie. Una variante de este método es conocida como la técnica *doctor blade*, en la cual se delimita exactamente un grosor constante de la disolución depositada a lo largo de toda la superficie, barriendo con una espátula o cuchilla de precisión. En cualquier caso, se espera a continuación el tiempo necesario hasta la completa evaporación

del disolvente, manteniendo el soporte en un ambiente limpio y, si es posible, (cuando el disolvente utilizado para preparar la disolución sea no acuoso), conviene realizar este paso en una caja seca o *glove box*. En el caso que sea necesario, se eliminan los restos de disolvente de la película mediante la aplicación de calor.

En el Capítulo 5 de esta Memoria se describen y caracterizan Dispositivos Electroluminiscentes basados en una porfirina catiónica soluble en agua. Con este fin, han sido preparadas películas delgadas sobre un electrodo plano mediante las técnicas de deposición anteriormente descritas y ha sido analizada, entre otros factores, la influencia que ejerce sobre las propiedades del dispositivo el tratamiento mediante temperatura de una película preparada por *disolución casting*.

1.3 Películas Depositadas Mediante Métodos Electroquímicos

La descripción del método llevado a cabo para la electrodeposición de películas de porfirina sobre electrodos ITO, así como una breve reseña bibliográfica puede encontrarse en la Sección 4 de esta Introducción.

1.4 Técnicas de Caracterización de Películas Depositadas

Una vez formada la película delgada, para controlar su arquitectura y organización, es necesario conocer los diferentes factores que afectan a la estructura supramolecular de la misma. Con este objeto se pueden utilizar diversas técnicas de caracterización, muchas de las cuales han sido referidas previamente para el estudio de monocapas en la interfase aire-agua. Así, encontramos técnicas espectroscópicas como: espectroscopía de absorción UV-visible (usando luz polarizada y no polarizada bajo diferentes ángulos de incidencia), espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR) y Raman (SERS), elipsometría, espectroscopía de fluorescencia, difracción de rayos X, y microscopías de ángulo Brewster (BAM), electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), de efecto túnel (STM) ,y de fuerza atómica (AFM).^{2,10,12,20,33,34}

Estas técnicas constituyen un grupo de herramientas muy importante dentro de este campo, puesto que mediante ellas no sólo se obtiene información sobre la

densidad de las moléculas soportadas, sino también de los detalles acerca de la estructura (orden), morfología (topografía) y composición. Ello nos permite determinar no sólo el tamaño, orientación e interacción entre los dominios formados, sino también obtener información de los posibles defectos de la película y, de esta forma, podemos construir los modelos de organización de las moléculas en la película.

2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

2.1 Fuerza y Polarización de Bandas de Absorción

La intensidad de una banda de absorción electrónica suele representarse en términos de la denominada *fuerza del oscilador*, f .³⁵ Esta puede calcularse a partir de la integración de la banda

$$f = \frac{4\varepsilon_0 2.303 m_e c_0}{N_A e^2} \int_{\text{banda}} \varepsilon d\nu = 1.44 \times 10^{-19} \int_{\text{banda}} \varepsilon d\nu \quad (2.1)$$

donde ε es la absorptividad molar, ε_0 la permitividad en el vacío, m_e y e la masa y carga del electrón, c_0 la velocidad de la luz en el vacío, y N_A el número de Avogadro. En la ecuación anterior, el factor numérico 1.44×10^{-19} tiene unidades de $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. La fuerza del oscilador, f , es una magnitud adimensional que relaciona la absorción total de una transición espectroscópica (integral de la banda) con la absorción del oscilador clásico equivalente.

Transiciones permitidas por las reglas de selección espectroscópicas dan lugar a valores de f del orden de la unidad. Se obtienen valores de $f \ll 1$ cuando la transición considerada incumple alguna de las reglas de selección.

A partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, es posible obtener una relación teórica para la fuerza del oscilador

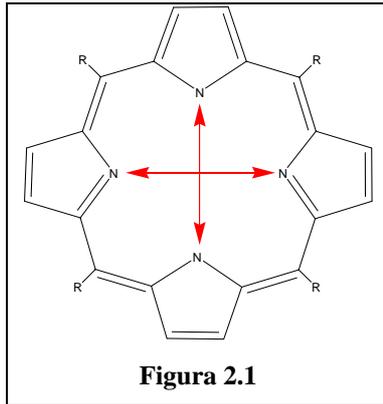
$$f = \frac{8 \cdot \pi^2 m_e n g}{3 h^2 e^2 \hat{n}} M^2 \Delta E = 2.128 \times 10^{-75} \frac{n g M^2 \Delta E}{\hat{n}} \quad (2.2)$$

donde h es la constante de Planck, \hat{n} , el índice de refracción, g la degeneración del estado excitado, n el número de electrones en el estado ocupado (HOMO), ΔE la energía de la transición espectroscópica, y M es el módulo del vector momento dipolar de transición. En esta ecuación, el factor numérico 2.128×10^{-75} tiene unidades de $\text{C}^{-2} \text{m}^{-2} \text{J}^{-1}$. La deducción de la ecuación (2.2) implica suponer que, el vector momento dipolar de transición se encuentra en la dirección del campo eléctrico de la luz incidente.

El vector dipolo de transición se define como

$$\vec{M} = e \int \psi_i \vec{r} \psi_j d\tau = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k} \quad (2.3)$$

donde ψ_i y ψ_j son las funciones de onda de los estados inicial y final de la transición. Para el caso de moléculas planas con centro de simetría, como es el caso



de las porfirinas estudiadas en esta Memoria, existe degeneración en los estados excitados, y el dipolo de transición posee dos componentes diferentes de cero, de forma que, la dirección de éste (en realidad su cuadrado) se encuentra uniformemente distribuida en un círculo contenido en el plano de la molécula. En la Figura 2.1 se muestra la dirección de dichos

dipolos mediante una línea roja.

La absorción de radiación depende de la orientación relativa entre la radiación incidente y el dipolo de transición. Únicamente la componente de \vec{M} que oscila en la misma dirección que el campo eléctrico de la radiación, da lugar a absorción molecular. Matemáticamente esto puede expresarse mediante la relación

$$|\vec{\varepsilon} \cdot \vec{M}|^2 = (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) |\vec{\varepsilon} \cdot \vec{n}|^2 = M^2 |\vec{\varepsilon} \cdot \vec{n}|^2 \quad (2.4)$$

donde $\vec{\varepsilon}$ y \vec{n} son los vectores característicos de la radiación incidente y de la dirección del dipolo, respectivamente. En la ecuación (2.2) se ha supuesto que el producto $|\vec{\varepsilon} \cdot \vec{n}|^2 = 1$, por lo que, en un caso general, la ecuación (2.2) debe ser modificada para tener en cuenta este efecto, multiplicándola por el factor $|\vec{\varepsilon} \cdot \vec{n}|^2$.

La absorción de radiación tiene lugar cuando el producto escalar $|\vec{\varepsilon} \cdot \vec{n}|^2 \neq 0$, es decir, si dichos vectores son perpendiculares no se produce absorción. A consecuencia de este fenómeno, los sistemas moleculares organizados, tales como cristales moleculares y películas superficiales, son ópticamente activos y pueden polarizar la luz incidente.

Alternativamente, este fenómeno puede utilizarse para determinar la orientación molecular en sistemas organizados. En esta Memoria, tal y como se describe a continuación, se han empleado dos de los posibles métodos propuestos con este fin: i) sobre la interfase aire-agua, empleando luz no polarizada con incidencia normal, determinándose el *factor de orientación* al ir variando la presión superficial; ii) sobre soportes sólidos, y emplea radiación linealmente polarizada (s y p) con diferentes ángulos de incidencia, determinándose la *relación dicróica*.

2.2 Factor de Orientación en la Interfase Aire-Agua

Supongamos una molécula lineal, con una sola componente diferente de cero en su dipolo de transición (por ejemplo, derivados de azobencenos). En disolución, donde la orientación es al azar, la absorción debe ser proporcional a un factor $2/3$. En efecto, podemos imaginar que $1/3$ de las moléculas se encuentran alineadas hacia cada uno de los ejes de coordenadas, por lo que, si la radiación incidente lo hace a lo largo de un eje determinado, solo dos de las orientaciones anteriores darán lugar a absorción de radiación. Sin embargo, si las moléculas se encuentran en la interfase aire-agua con su dipolo de transición orientado paralelo a la interfase, la absorción debe de ser proporcional a un factor 1, ya que en esta situación la molécula siempre es capaz de absorber radiación (ver Figura 2.2). El factor de orientación se define como el cociente entre estas dos cantidades, $1/(2/3) = 3/2$, lo que nos indica que, a igualdad de densidad molecular, la absorción en la interfase es 1.5 veces superior a la absorción en disolución.

Para moléculas con dos componentes de su dipolo de transición diferentes de cero (por ejemplo, porfirinas), debe aplicarse un tratamiento a las dos componentes del dipolo. Una definición general del factor de orientación debe realizarse en base a la ecuación (2.4). Supondremos el plano de la molécula orientado un ángulo θ con respecto al eje z, tal como se muestra en la Figura 2.2. Se define el vector \vec{p} , como el vector dirección perpendicular al plano de la molécula, siendo ϕ el ángulo entre el eje z y este vector, por lo que $\theta + \phi = \pi/2$.

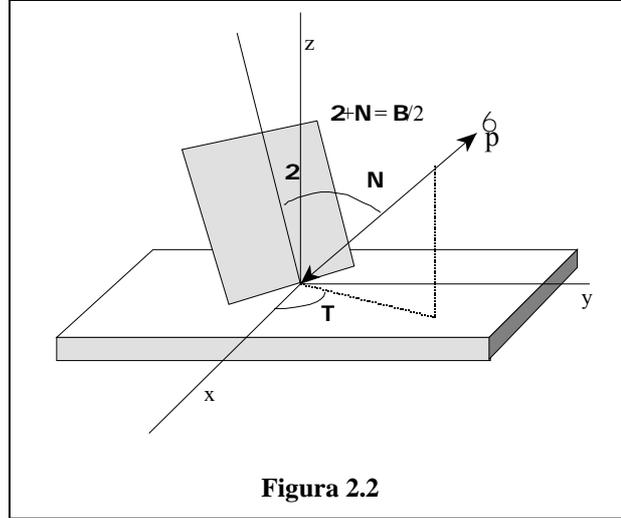


Figura 2.2

Para cada eje, la suma de las componentes al cuadrado de los dipolos, debe ser igual a uno menos la componente del vector \vec{p} al cuadrado, por lo que, en este caso

$$M^2 |\vec{\varepsilon} \cdot \vec{n}|^2 = M^2 (|\vec{\varepsilon} \cdot \vec{u}|^2 - |\vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}|^2) \quad (2.5)$$

siendo

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{u} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{p} = \begin{pmatrix} \text{sen}(\phi) \cos(\omega) \\ \text{sen}(\phi) \text{sen}(\omega) \\ \cos(\phi) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Si el medio es isotrópico en el plano x-y (plano de la interfase), no existirá dirección preferente de orientación con respecto al ángulo ω (ver Figura 2.2), por lo que puede escribirse que

$$\langle \text{sen}(\phi)^2 \cos(\omega)^2 \rangle + \langle \text{sen}(\phi)^2 \text{sen}(\omega)^2 \rangle = \frac{\langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle}{2} + \frac{\langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle}{2} = \langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle \quad (2.7)$$

El valor medio de $\text{sen}(\phi)^2$, viene definido por

$$\langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle = \frac{\int_0^\pi \text{sen}(\phi)^2 P(\phi) \text{sen}(\phi) d\phi}{\int_0^\pi P(\phi) \text{sen}(\phi) d\phi} \quad (2.8)$$

donde $P(\phi)$ representa la función de distribución de los dipolos con respecto al ángulo ϕ (ver Figura 2.2). En disolución, debe existir también isotropía con respecto al eje z , por lo que $P(\phi)$ es constante y puede escribirse

$$\langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle_{\text{disolución}} = \frac{P(\phi) \int_0^\pi \text{sen}(\phi)^2 \text{sen}(\phi) d\phi}{P(\phi) \int_0^\pi \text{sen}(\phi) d\phi} \quad (2.9)$$

De esta forma, el factor de orientación viene dado por

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{|\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{n}|_{\text{aire-agua}}^2}{|\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{n}|_{\text{disolucion}}^2} = \frac{2 - \langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle_{\text{aire-agua}}}{2 - \langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle_{\text{disolucion}}} = \\ &= \frac{3}{4} \left(1 + \langle \cos(\phi)^2 \rangle_{\text{aire-agua}} \right) = \frac{3}{4} \left(1 + \langle \text{sen}(\theta)^2 \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Si la orientación es homogénea, es decir, si todos los dipolos tienen el mismo ángulo θ de inclinación, $P(\phi)$ será una función discontinua, tal que sólo es diferente de cero para dicho ángulo, en este caso $\langle \text{sen}(\theta)^2 \rangle = \text{sen}(\theta)^2$, cumpliéndose:

$$f_0 = \frac{3}{4} \left(1 + \text{sen}(\theta)^2 \right) \quad (2.11)$$

En caso contrario, es decir, cuando la distribución de los dipolos no es homogénea, esta sustitución no puede ser realizada. En la interfase aire-agua, las películas superficiales homogéneas de cromóforos muestran, en general, una orientación preferente. Dicha orientación, además, puede ser alterada modificando la presión superficial. En estos casos, la determinación del factor de orientación permite obtener información cuantitativa del grado de inclinación de los dipolos.

2.2.1 Fuerza del Oscilador Aparente en la Interfase Aire-Agua

Con frecuencia la reflexión suele expresarse de una forma normalizada. Si se tiene en cuenta que

$$\Gamma = \frac{10^{14}}{N_A S} \quad (2.12)$$

donde S corresponde al área ocupada por molécula en la interfase, expresada en nm^2 , es posible escribir la expresión (1.4), dada en la Sección 1 de esta Introducción, como

$$\Delta R = 2.303 \times 10^3 f_0 \varepsilon \sqrt{R_S} \Gamma = \frac{2.303 \times 10^{17} f_0 \varepsilon}{N_A S} \sqrt{R_S} \quad (2.13)$$

lo que nos permite definir la reflexión normalizada como

$$\Delta R_{\text{norm}} = S \times \Delta R = \frac{2.303 \times 10^{17} f_0 \varepsilon}{N_A} \sqrt{R_S} = 5.545 \times 10^{-8} f_0 \varepsilon \quad (2.14)$$

donde se ha utilizado $\sqrt{R_S} = 0.145$, y ΔR_{norm} posee unidades de $\text{nm}^2/\text{molécula}$.

La combinación de las ecuaciones (2.1) y (2.14) nos propone un procedimiento para el cálculo de la fuerza del oscilador a través de la integración de la banda de reflexión normalizada

$$f = \frac{1.44 \times 10^{-19}}{5.545 \times 10^{-8} f_0} \int_{\text{banda}} \Delta R_{\text{norm}} d\nu = \frac{2.6 \times 10^{-12}}{f_0} \int_{\text{banda}} \Delta R_{\text{norm}} d\nu \quad (2.15)$$

Sin embargo, el factor de orientación es una magnitud desconocida a priori, por lo que conviene definir una fuerza del oscilador aparente mediante la relación:

$$f_{\text{ap}} = f \times f_0 = 2.6 \times 10^{-12} \int_{\text{banda}} \Delta R_{\text{norm}} d\nu \quad (2.16)$$

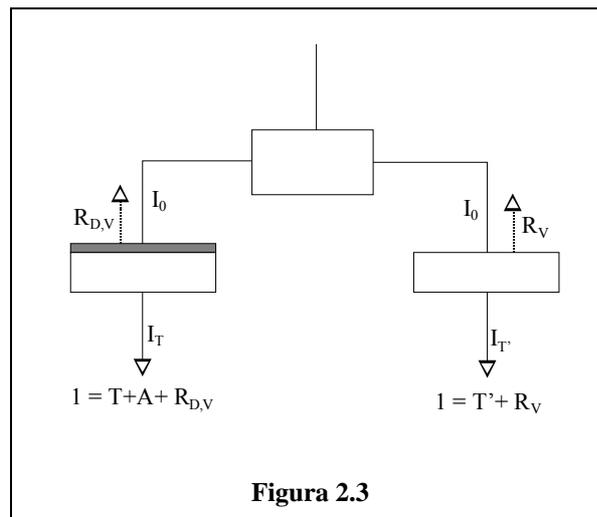
donde el factor 2.6×10^{-12} tiene unidades de $\text{nm}^2 \cdot \text{s}$. Hay que indicar que, en la anterior definición f es la fuerza del oscilador en disolución (condiciones isotrópicas).

Las disminuciones de ΔR_{norm} o f_{ap} con el aumento de la presión superficial en la interfase aire-agua pueden ser relacionadas con dos fenómenos: bien con una pérdida de cromóforo hacia la subfase acuosa, o bien con una reorientación del

dipolo de transición. Por lo tanto, cuando la pérdida de cromóforo puede ser descartada, las variaciones de ΔR_{norm} o f_{ap} con el área superficial permiten determinar la orientación del dipolo de transición.

2.3 Relación entre la Reflexión y la Transmisión de una Monocapa

Un aspecto importante de la técnica de Langmuir-Blodgett es la preparación de monocapas complejas en la interfase aire-agua y su posterior transferencia a sustratos sólidos. La elección de sustratos transparentes, tales como vidrio (visible) o cuarzo (UV-visible), permite obtener los espectros de transmisión situando directamente el sustrato, con la monocapa depositada, en el paso óptico de un espectrofotómetro convencional.



Supongamos un esquema como el de la Figura 2.3, en la que se mide, en un espectrofotómetro de doble haz, la transmisión de un soporte con película superficial respecto a la transmisión de otro soporte limpio.

R_V y T' representan la reflexión y transmisión, respectivamente, del soporte limpio, mientras que $R_{D,V}$ y T representan la reflexión y transmisión del soporte con la monocapa depositada, siendo A la absorción de la monocapa. Experimentalmente se determina la transmisión relativa entre los soportes

$$T_r = \frac{I_T}{I_{T'}} = \frac{T}{T'} \quad (2.17)$$

por lo que

$$1 - T_r = 1 - \frac{T}{T'} = \frac{A + R_{D,V} - R_V}{1 - R_V} \approx A + \Delta R \quad (2.18)$$

donde $\Delta R = R_{D,V} - R_V$, y se ha supuesto que $1 - R_V \approx 1$, ya que $R_V \approx 0.04$. Al igual que en la interfase aire-agua, la reflexión sobre vidrio aumenta a consecuencia de la absorción. Dicho aumento de reflexión puede venir dado mediante la ecuación (1.3) (Sección 1 de esta Introducción), de esta forma ΔT puede expresarse como

$$\Delta T = 1 - T_r = A + \Delta R = A + A\sqrt{R_V} = A[1 + \sqrt{R_V}] \quad (2.19)$$

Dividiendo las ecuaciones (2.19) y (1.3), podemos escribir que

$$\frac{\Delta T_{\text{vidrio}}}{\Delta R_{\text{agua}}} = \frac{[1 + \sqrt{R_V}]}{\sqrt{R_S}} = \frac{1 + \sqrt{0.04}}{\sqrt{0.02}} \approx 8.5 \quad (2.20)$$

Esta expresión compara la transmisión de una monocapa sobre vidrio con la reflexión de la misma monocapa en la interfase aire-agua. La obtención de valores próximos a 8.5, para una monocapa determinada, nos permite afirmar que la monocapa preparada en la interfase aire-agua fue transferida completamente al soporte, y que la orientación molecular se conservó en el proceso de transferencia.

2.4 Determinación de la Orientación Molecular sobre Soporte Sólido Mediante Espectroscopía de Transmisión con Luz Polarizada

El empleo de luz linealmente polarizada permite determinar directamente la orientación molecular en películas superficiales. Uno de los métodos utilizados para ello consiste en hacer incidir radiación polarizada, s y p, sobre el soporte, con un ángulo de inclinación i (ver Figura 2.4), determinándose de forma experimental la relación dicroica $\Delta T_s/\Delta T_p$. Esta relación es función de i , así como de la orientación del dipolo de transición, θ .

Los modelos teóricos que permiten predecir la relación $\Delta T_s/\Delta T_p$ son complejos y pueden clasificarse en modelos macroscópicos (teorías de Vandevyver y col.³⁶ y, de Yoneyama y col.³⁷), en los que a la película superficial se le asignan propiedades dieléctricas como a cualquier material macroscópico, y en modelos microscópicos, donde la película superficial es analizada como un cristal bidimensional de dipolos puntuales.³⁸

En la teoría de Vandevyver y col.,³⁶ las propiedades ópticas de la película superficial son descritas en

base al tensor dieléctrico complejo, $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, donde ε' y ε'' son las constantes dieléctrica y de absorción, respectivamente, de dicha película. Las componentes de la diagonal de este tensor serán las magnitudes de interés de cara a la absorción. La absorción en s y p viene dada por las relaciones³⁶

$$A_s = \frac{4\eta}{2.3} \frac{\varepsilon''_{yy}}{n_1 \cos(i) + n_3 \cos(r)} \quad (2.21)$$

$$A_p = \frac{4\eta}{2.3} \frac{n_1 n_3}{n_1 \cos(r) + n_3 \cos(i)} \left[\frac{n_1^2 \sin(i)^2 \varepsilon''_{zz}}{\varepsilon''_{zz} + \varepsilon''_{zz}} + \frac{\cos(i) \cos(r)}{n_1 n_3} \varepsilon''_{xx} \right] \quad (2.22)$$

donde n_1 y n_3 son los índices de refracción del aire y el soporte respectivamente, r es el ángulo de refracción en el substrato, el cual puede determinarse a partir de la ley de Snell [$n_1 \sin(i) = n_3 \sin(r)$] y $\eta = 2\pi d/\lambda$, siendo d el espesor de la película, y λ la longitud de onda de la radiación. En estas expresiones, se ignora la posible reflexión interna múltiple y, se supone que la absorción es pequeña.

En el trabajo original en el que este modelo fue desarrollado,³⁶ se propone

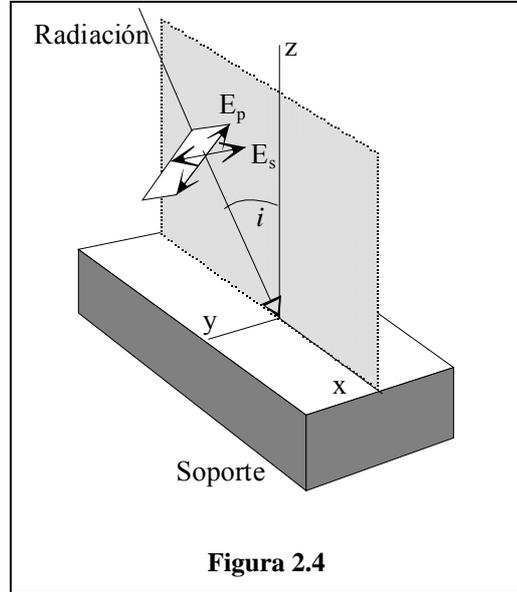


Figura 2.4

como método de análisis la función denominada *dicroísmo lineal*, definida como $LD = A_s - A_p$. Sin embargo, el parámetro utilizado en esta Memoria es la *relación dicroica* $\Delta T_s/\Delta T_p$, cuya deducción se describirá brevemente a continuación. Identificando las absorciones de las ecuaciones (2.21) y (2.22) directamente con la transmisión, puede escribirse que:

$$\frac{\Delta T_s}{\Delta T_p} \approx \frac{A_s}{A_p} = \frac{n_1 \cos(r) + n_3 \cos(i)}{n_1 \cos(i) + n_3 \cos(r)} \left[\frac{n_1^3 n_3 \text{sen}(i)^2}{\varepsilon_{zz}''^2 + \varepsilon_{zz}''} \frac{\varepsilon_{zz}''}{\varepsilon_{yy}''} + \cos(i) \cos(r) \frac{\varepsilon_{xx}''}{\varepsilon_{yy}''} \right]^{-1} \quad (2.23)$$

Las expresiones para las diferentes componentes de ε'' dependen de la degeneración y de la orientación del dipolo de transición. Dicha orientación puede ser especificada mediante el mismo procedimiento que el utilizado para definir el factor de orientación. Así, en el caso de sistemas con dos componentes de su dipolo de transición diferentes de cero, como es el caso de las porfirinas, las componentes de ε'' pueden ser expresadas a partir de las ecuaciones (2.5) y (2.6) y, usando la misma nomenclatura que la utilizada en la Figura 2.2, puede escribirse que³⁶

$$\varepsilon_{xx}'' = A_0 \left[1 - \langle \cos(\omega)^2 \text{sen}(\phi)^2 \rangle \right] = A_0 \left[1 - \frac{\langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle}{2} \right] \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_{yy}'' = A_0 \left[1 - \langle \text{sen}(\omega)^2 \text{sen}(\phi)^2 \rangle \right] = A_0 \left[1 - \frac{\langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle}{2} \right] \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_{zz}'' = A_0 \left[1 - \langle \cos(\phi)^2 \rangle \right] = A_0 \langle \text{sen}(\phi)^2 \rangle \quad (2.26)$$

por lo que sustituyendo en (2.23), y teniendo en cuenta que $\theta + \phi = \pi/2$, se obtiene

$$\frac{\Delta T_s}{\Delta T_p} = \frac{n_1 \cos(r) + n_3 \cos(i)}{n_1 \cos(i) + n_3 \cos(r)} \left[\frac{n_1^3 n_3 \text{sen}(i)^2}{n_2^4} \frac{2 \langle \cos(\theta)^2 \rangle}{1 + \langle \text{sen}(\theta)^2 \rangle} + \cos(i) \cos(r) \right]^{-1} \quad (2.27)$$

donde se ha supuesto que $\varepsilon_{zz}''^2 + \varepsilon_{zz}'' \approx n_2^4$. En la Figura 2.5 se muestra la representación de $\Delta T_s/\Delta T_p$ vs θ (línea roja continua) según la ecuación (2.27), suponiendo distribución homogénea, para $i = 45^\circ$ y utilizando $n_2 = 1.43$ y $n_3 = 1.52$.

Para $\theta = 90^\circ$, se obtiene que $\Delta T_s/\Delta T_p = 1.526$, como en el caso anterior. Asimismo, para $i = 65^\circ$ y $\theta = 90^\circ$, se obtiene que $\Delta T_s/\Delta T_p = 2.593$. La principal diferencia con sistemas de un solo componente dipolar consiste en que para $\theta = 0^\circ$, $\Delta T_s/\Delta T_p = 0.965$, para $i = 45^\circ$. Esta

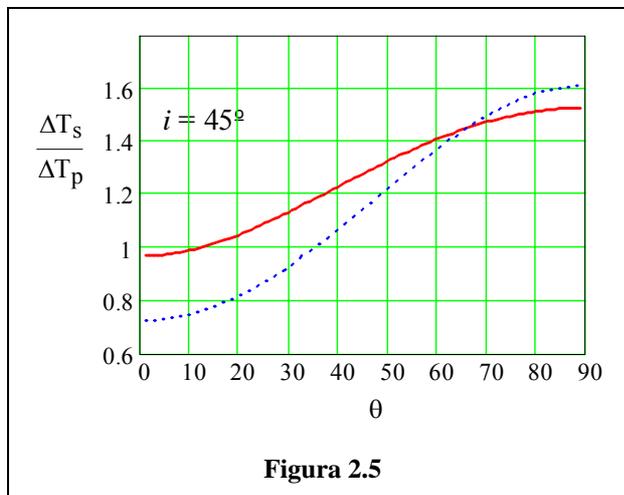


Figura 2.5

relación depende muy poco del valor de i utilizado.

Según la teoría de Yoneyama y col.,³⁷ para dipolos de transición con dos componentes diferentes de cero, se obtiene que

$$\frac{Abs_s}{Abs_p} = \frac{2 - \langle \cos(\theta)^2 \rangle}{2 - \cos(\beta)^2 \langle \cos(\theta)^2 \rangle - 2 \sin(\beta)^2 \langle \sin(\theta)^2 \rangle}$$

(2.28)

En la Figura 2.5 se muestra la representación de $Abs_s/Abs_p \cdot \Delta T_s/\Delta T_p$ vs θ (línea azul discontinua) según la ecuación (2.28), suponiendo distribución homogénea y utilizando $\beta = 38^\circ$.

Aparentemente, existen notables diferencias en las predicciones de las dos teorías anteriores, como se pone de manifiesto de la comparación efectuada en la Figura 2.5. Sin embargo, las diferencias entre ambas teorías son más pequeñas de lo que aparenta la anterior comparación. En efecto, si en el modelo de Vandevyver y col.³⁶ se utiliza un valor de $n_2 = \sin(i)/\sin(\beta)$ (ley de Snell), las predicciones de ambos teorías son bastante próximas. El problema, sin embargo, es que $n_2 = \sin(45^\circ)/\sin(38^\circ) = 1.15$, valor excesivamente bajo para ser en realidad el índice de refracción del material orgánico que forma la película superficial. Ambos modelos, por lo tanto, tienen rango de aplicabilidad semejante y los dos adolecen de utilizar

un parámetro más o menos ajustable como n_2 en el modelo de Vandevyver y col.³⁶ y β en el modelo de Yoneyama y col.³⁷

2.5 Absorción de Radiación y Agregación Molecular: Modelo de los Dipolos Extendidos

La mayor parte de las propiedades espectroscópicas de los agregados moleculares son consecuencia de las propiedades individuales de las moléculas. Sin embargo, a pesar de que en estos sistemas la energía de interacción es débil, es posible observar grandes diferencias entre los espectros de absorción de la molécula aislada y del agregado molecular. Estas diferencias se deben al acoplamiento entre los momentos dipolares de transición de cada molécula. Así, cuando una molécula es excitada electrónicamente en el seno de un agregado molecular, dicho estado puede ser transportado a moléculas vecinas de forma que es compartido colectivamente, en mayor o menor medida, por el agregado. El hecho de que el estado excitado tenga cierta movilidad permite introducir, como concepto teórico, la existencia de una *cuasi-partícula* asociada a dicho movimiento. A dicha *cuasi-partícula* se le denomina *excitón*. Los complejos de transferencia de carga, excímeros, polarones, bipolarones, y los denominados agregados H y J son, entre otros, ejemplos de *excitones*.³⁹

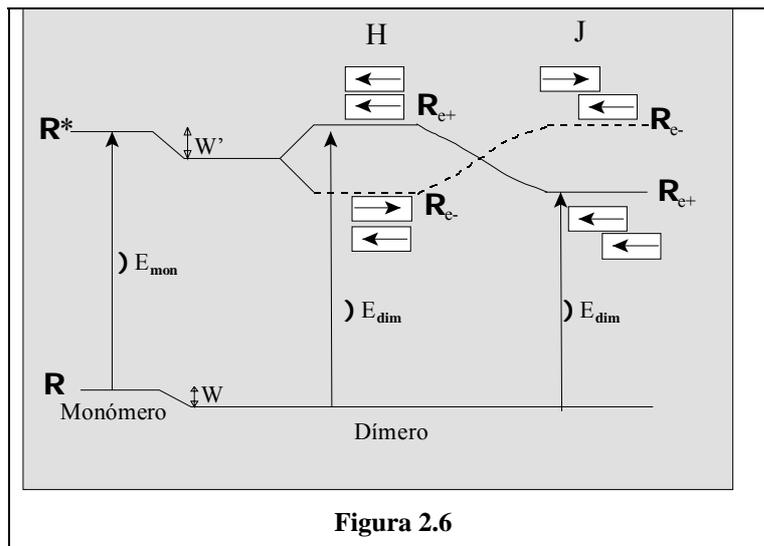


Figura 2.6

Supongamos una molécula aislada, siendo ψ y ψ^* las funciones de onda de su estado fundamental y de su primer estado excitado, respectivamente, e ΔE_{mon} la energía correspondiente a la transición espectroscópica entre ambos (parte izquierda de la Figura 2.6).

En el caso más simple, nuestro agregado estará formado solo por dos moléculas idénticas (dímero físico o de van der Waals). Si ψ_1 y ψ_2 son las funciones de onda fundamentales de estas moléculas, el producto $\psi_1\psi_2$ representará, de forma aproximada, la función de onda fundamental del agregado. Supongamos ahora que una de las dos moléculas es excitada electrónicamente, y que $\psi_1^*\psi_2$ y $\psi_1\psi_2^*$ representan estas dos opciones. En principio ambas moléculas tienen la misma probabilidad de ser excitadas y, de hecho, el estado excitado es compartido entre ambas. La función de onda de este estado excitado compartido (excitón), puede ser representada mediante una combinación lineal de las dos opciones anteriores. El método variacional de la Mecánica Cuántica nos enseña que, en estos casos, son posibles dos combinaciones lineales diferentes y, por lo tanto, dos estados excitados diferentes representados por las funciones:

$$\psi_{e\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1\psi_2^* \pm \psi_2\psi_1^*) \quad (2.29)$$

Si las dos moléculas interactúan mediante un operador energía V_{12} , las energías de los estados ψ_{e+} y ψ_{e-} dependen de la denominada integral de interacción resonante la cual tiene la forma:

$$J = \int \psi_1^*\psi_2 V_{12} \psi_2^*\psi_1 d\tau \quad (2.30)$$

por lo que la energía correspondiente a la transición espectroscópica en el dímero puede ser expresada mediante la relación³⁹

$$\Delta E_{\text{dim}} = \Delta E_{\text{mon}} + \Delta W + 2J \quad (2.31)$$

donde $\Delta W = W' - W$ (ver Figura 2.6) da cuenta de las diferentes energías de interacción electrostáticas que puedan existir entre los estados excitados y fundamental de las moléculas. En este término se suelen incluir otras componentes

no tenidas en cuenta, tales como fuerzas de dispersión y/o solapamiento entre orbitales. Sin embargo, y con frecuencia, este término suele despreciarse. El factor 2 que multiplica a J en la ecuación anterior procede del hecho de que el orbital HOMO está doblemente ocupado.⁴⁰

La integral de la ecuación (2.30) representa la energía de interacción entre los dos momentos dipolares de transición, M , de cada molécula. Este hecho permite evaluar dicha integral, de forma aproximada, sustituyéndola por su equivalente clásico, es decir, por la energía de interacción entre dos osciladores clásicos acoplados. El método consiste en suponer que cada molécula puede ser representada por su dipolo de transición M , y que este puede ser expresado mediante la relación $M = qR$ donde q es la separación de carga y R la longitud del dipolo formado (ver Figura 2.7). La energía de interacción entre las moléculas será por lo tanto

$$J = \frac{q^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) \quad (2.32)$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio ($\varepsilon \approx 2.5$), a_1 y a_2 representan las distancias entre cargas del mismo signo y, a_3 y a_4 las distancias entre cargas de signo opuesto, tal como se muestra en la Figura 2.7. La sustitución de la integral (2.30) por la expresión (2.32), constituye la base de la denominada aproximación de los *dipolos extendidos*.⁴⁰

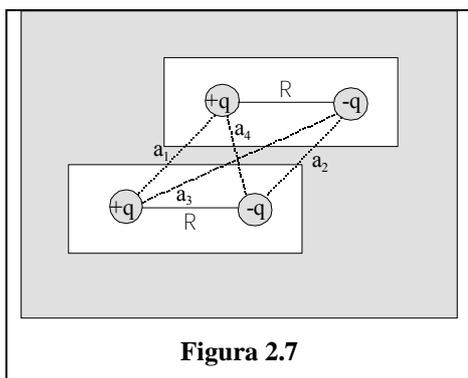


Figura 2.7

Para $r \gg R$ siendo r la distancia entre los centros geométricos de las moléculas (ver Figura 2.8), es posible simplificar la ecuación anterior, ya que

$$q^2 \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) \approx \frac{q^2 \ell^2}{r^3} = \frac{M^2}{r^3} \quad (2.33)$$

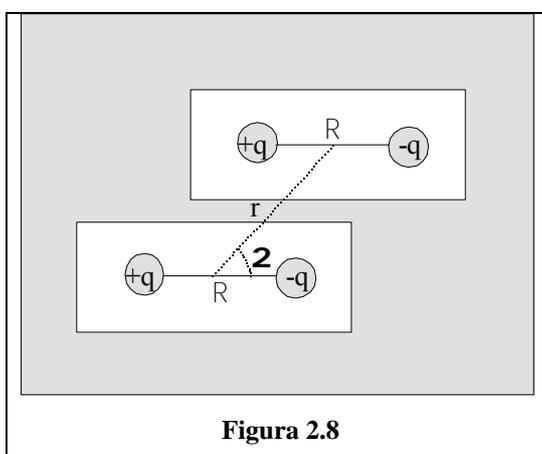
Esta expresión es válida para un ángulo $\theta = 0$. En general, para cualquier

ángulo se cumple que (ver Figura 2.8):

$$J \approx \frac{M^2}{\epsilon r^3} (1 - 3 \cos(\theta)^2) \quad (2.34)$$

A su vez, la expresión anterior es la base de la denominada aproximación de los *dipolos puntuales*.^{41,42} Dada la sencillez de esta última, la utilizaremos como referencia para definir los conceptos de agregados H y J.

Supongamos que nuestro agregado (dímero) posee una estructura apilada en la que $\theta = 90^\circ$ (ver Figura 2.8). Esta estructura está representada, asimismo, en la parte central de la Figura 2.6, y será denominada agregado H. Si utilizamos el símil clásico, donde las moléculas pueden ser representadas por dipolos oscilantes, el estado ψ_{e+}



correspondería a un acoplamiento paralelo de dichos osciladores. Es decir, las cargas positivas y negativas oscilan en el mismo sentido, lo que da lugar a una cierta energía de repulsión y, por lo tanto, a una situación de mayor energía que la correspondiente al monómero en estado excitado (ver Figura 2.6). Esta situación corresponde a un valor positivo de la integral J (ecuación 2.34).

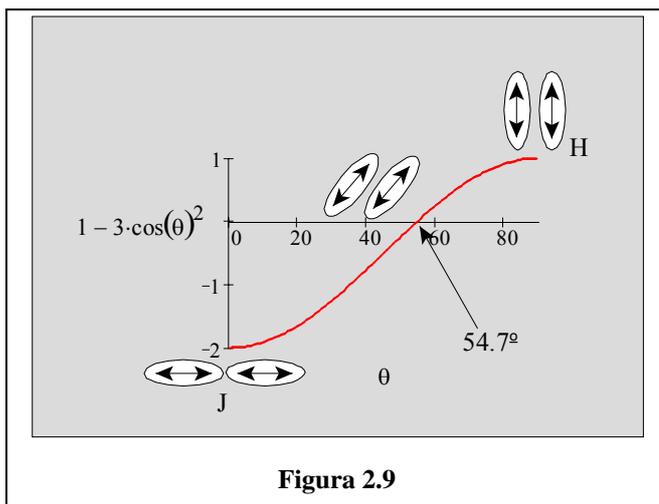
Por el contrario, el estado ψ_{e-} corresponde a un acoplamiento antiparalelo en el que las cargas oscilan en sentido contrario, lo que da lugar a una situación de menor energía (integral J negativa). Puesto que el dipolo de transición del agregado es suma de los correspondientes a los monómeros, la resultante para ψ_{e-} es cero, lo que significa que este estado no es activo desde el punto de vista espectroscópico y, por lo tanto, no da lugar a banda de absorción. Este hecho es indicado en la Figura 2.6 mediante línea de puntos. Hay que indicar que esto es cierto solo si las

moléculas están orientadas en la misma dirección, en caso contrario los dos estados, ψ_{e+} y ψ_{e-} , serían activos.

Una característica, por lo tanto, de los agregados H, es que la banda de absorción tiene lugar a mayor energía que la del monómero (desplazamiento hacia el azul, ver Figura 2.6).

Supongamos ahora que el dímero posee una estructura en la que $\theta \rightarrow 0^\circ$ (ver Figura 2.8). Esta estructura es representada a la derecha de la Figura 2.6, y será denominada agregado J. En este caso, las energías de los estados electrónicos se invierten con respecto a la situación anterior. En efecto, cuando el acoplamiento de los osciladores es paralelo (estado ψ_{e+}), estos se atraen, lo que da lugar a una cierta disminución de la energía (integral $J < 0$). Por el contrario, cuando el acoplamiento es antiparalelo (estado ψ_{e-}), los osciladores se repelen, dando lugar a un aumento de energía (integral $J > 0$).

Es decir, la principal característica de los agregados J es que su banda de absorción tiene lugar a menor energía que la del monómero. Esta propiedad de ciertos agregados moleculares fue detectada, por vez primera y simultáneamente, por Scheibe⁴³ y por Jelly,⁴⁴ y así son referidos como agregados de Scheibe o agregados J.



La transición entre un agregado H y J puede ser analizada de una forma simplificada a través de la ecuación (2.34). En la Figura 2.9, se representa la función $1-3\cos(\theta)^2$ vs θ . Esta función es cero para $\theta = 54.7^\circ$, por lo que teóricamente a este ángulo,

no debe de existir desplazamiento en la banda de absorción del dímero con

respecto al monómero (suponiendo $\Delta W = 0$ en la ecuación 2.31). Para $\theta > 54.7^\circ$ dominan las fuerzas de repulsión y el agregado es H, mientras que para $\theta < 54.7^\circ$ dominan las fuerzas de atracción y el agregado es J.

La definición anterior de agregados H y J, en base al modelo de dipolos puntuales, está limitada al cumplimiento de la relación $r \gg R$. El empleo de la ecuación (2.34) de forma generalizada, en sustitución del modelo de los dipolos extendidos (ecuación 2.32), puede conducir a errores considerables en la interpretación de los resultados. En la Figura 2.10, se muestra un ejemplo de esta afirmación. En la parte izquierda de esta figura se representan los planos de las moléculas y sus centros geométricos separados una distancia b y d , respectivamente. Con estas consideraciones, y suponiendo que la longitud del dipolo es R es posible definir

$$r = a_1 = a_2 = \sqrt{b^2 + d^2} \quad (2.35) \qquad \theta = \arccos\left(\frac{d}{r}\right) \quad (2.36)$$

$$a_3 = \sqrt{(\ell + d)^2 + b^2} \quad (2.37) \qquad a_4 = \sqrt{(\ell - d)^2 + b^2} \quad (2.38)$$

Suponiendo que R y b son conocidos, y dando valores a su vez al parámetro d , es posible calcular r (ec. 2.35), θ (ec. 2.36), así como todas las distancias a_i . De esta forma, es posible determinar la relación $J\epsilon/q^2$, ya sea según el modelo de los dipolos puntuales (ec. 2.32) o el de los dipolos extendidos (ec. 2.34).

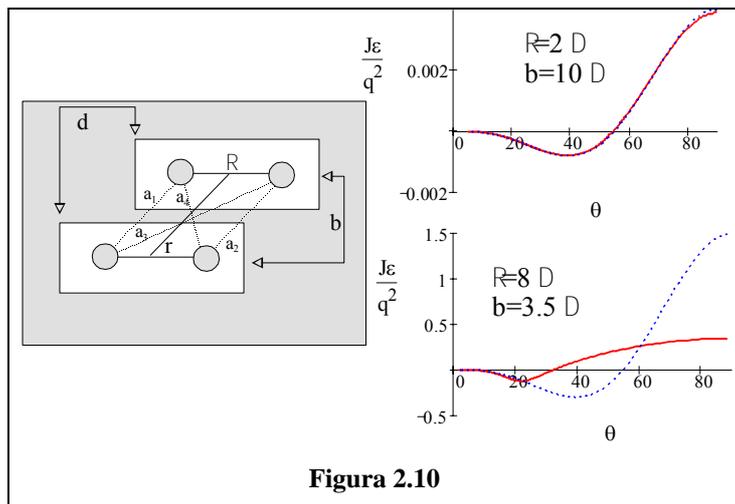


Figura 2.10

En la parte derecha de la Figura 2.10 se muestran dos ejemplos de aplicación de las anteriores expresiones. Así, cuando $R=2$ D y $b=10$ D, los valores de $J\varepsilon/q^2$ para el modelo de los dipolos puntuales (línea azul de puntos) y de los dipolos extendidos (línea roja continua) coinciden prácticamente, como cabe esperar de la relación $r > R$

Sin embargo, cuando $R=8$ D y $b=3.5$ D, valores que están dentro del rango de los encontrados experimentalmente,^{40,45} la variación de $J\varepsilon/q^2$ para ambos modelos es muy diferente. En concreto, la transición entre agregados H y J se sigue produciendo en el modelo de los dipolos puntuales (línea azul de puntos) a un ángulo de $\theta = 54.7^\circ$, mientras que en el modelo de los dipolos extendidos (línea roja continua) dicha transición tiene lugar a $\theta = 31.9^\circ$. Es decir, en este caso, el modelo de los dipolos puntuales no es capaz de predecir correctamente las regiones en las que dominan las fuerzas atractivas y repulsivas entre dipolos. Asimismo, el modelo de los dipolos puntuales exagera la energía de repulsión entre dipolos.

En la Figura 2.10 se observa como $J\varepsilon/q^2$ tiende a cero, cuando θ tiende a cero. En realidad $\theta = 0^\circ$ sólo cuando $d = 4$ y, por lo tanto, la energía de interacción entre dipolos es cero.

Aparte de las ventajas obvias del modelo de los dipolos extendidos, tiene sin embargo, un inconveniente práctico que hace que este modelo haya sido poco utilizado. En efecto, a partir de la integración de la banda de absorción del monómero en disolución, es posible determinar el valor del módulo del momento dipolar de transición M , pero no de q y R por separado. La determinación de estos valores necesita de un dato experimental adicional. Así, se necesita conocer el desplazamiento de la banda de absorción para un agregado de estructura conocida.

En cualquier caso, la aplicación cuantitativa de ambos modelos necesita del conocimiento previo de algunos parámetros estructurales del agregado, como es la separación entre los planos moleculares. Con frecuencia dicha estructura solo puede ser conocida mediante espectros de difracción de rayos X, si bien, en ocasiones, puede obtenerse información estructural a partir de otros tipos de

experimentos. Así, por ejemplo, la determinación de áreas superficiales en la interfase aire-agua en unión con los propios datos espectroscópicos, permite, en situaciones favorables, deducir dicha información.

Para analizar un ejemplo supongamos que, para un determinado cromóforo se observa que el máximo de su banda de absorción se desplaza desde $\lambda_{\text{mon}} = 351 \text{ nm}$, para el monómero, hasta $\lambda_{\text{dim}} = 339 \text{ nm}$ para el dímero. Supongamos además que la integración de la banda del monómero en disolución ha permitido obtener que $M = qH R = 2.56 \cdot 10^{-29} \text{ C m} = 7.7 \text{ D}$. A partir de la ecuación (2.31), y suponiendo que $\Delta W = 0$, es posible calcular

$$J = \frac{hc10^7}{2} \left(\frac{1}{\lambda_{\text{dim}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{mon}}} \right) = 10^{-13} \text{ erg} \quad (2.39)$$

Si suponemos que la geometría del dímero es similar a la mostrada en la Figura 2.10, es posible combinar las ecuaciones (2.32), (2.35)-(2.38) de forma que

$$J = \frac{M^2}{\ell^2 \varepsilon} \left[\frac{2}{\sqrt{b^2 + d^2}} - \frac{1}{\sqrt{(\ell + d)^2 + b^2}} - \frac{1}{\sqrt{(\ell - d)^2 + b^2}} \right] \quad (2.40)$$

Si b y d son conocidas, la ecuación anterior posee una sola incógnita, la longitud del dipolo, R , la cual puede ser determinada numéricamente. Así, cuando $b = 4 \text{ D}$ y $d = 0$, se obtiene, para el ejemplo anterior, $R = 5.73 \text{ D}$ y $q = 0.278 e$, donde e representa la carga de un electrón.

El modelo de los dipolos extendidos ha sido utilizado en los diferentes apartados del Capítulo 3, para analizar la organización molecular de derivados de porfirina en películas superficiales.

2.6 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

El gran auge de la Espectroscopía Infrarroja tiene lugar en la década de los 80. Es entonces cuando la Espectroscopía IR con Transformada de Fourier (FTIR) empieza a competir con técnicas como la Resonancia Magnética Nuclear o la Espectrometría de Masas en la determinación estructural de compuestos, y con la Cromatografía gas-líquido en el análisis cuantitativo.⁴⁶

Antes del uso de las transformadas de Fourier era difícil obtener espectros IR de especies adsorbidas en monocapa con alto nivel de relación señal/ruido. Sin embargo, con la introducción de los espectrofotómetros FTIR fue posible medir buenos espectros de especies adsorbidas por diferentes técnicas de muestreo. Entre éstas, la más popular sigue siendo la medida convencional de transmisión, si bien en análisis superficial es usual hoy día utilizar técnicas FTIR tales como la espectroscopía de reflectancia difusa, fotoacústica, reflectancia totalmente atenuada, reflexión-absorción y transmisión.⁴⁷

A lo largo de esta Memoria se ha empleado la Espectroscopía FTIR con el fin de chequear la estructura y organización de una película LB transferida sobre un sustrato transparente a radiación IR (Capítulo 3) y, asimismo, indagar en la estructura de películas de porfirinas electrodepositadas sobre un electrodo no metálico (Capítulo 4). Debido a la diferente naturaleza de las muestras, se ha seleccionado en cada caso la técnica FTIR más apropiada.

2.6.1 Espectroscopía IR de Transmisión

Los métodos de transmisión constituyeron la forma más común en las técnicas IR antes de la invención de la espectroscopía FTIR. Estos métodos pueden clasificarse según el estado de la muestra: sólidos (donde se incluyen las pastillas y emulsiones), líquidos y gaseosos. En este tipo de técnicas, la luz pasa a través de la muestra y se compara la intensidad de la luz transmitida, I , con la incidente, I_0 . Sin embargo, no toda la luz que incide sobre la muestra se transmite, ya que siempre existirá una componente de reflexión, R , y otra de dispersión, D . Así, la energía medida por el detector no sólo depende de la absorción de la muestra, sino también de la reflexión y dispersión producida. De esta forma, la ley de Lambert-Beer se podría escribir de la siguiente manera:

$$I = (I_0 - R - D) \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad (2.41)$$

donde ϵ es la absorptividad molar, l es el camino óptico recorrido por el rayo en la muestra y c es la concentración.

Para el estudio de muestras sólidas, como es el caso de esta Memoria, han sido dos los métodos usados. Por un lado la fabricación de pastillas, para lo cual se adiciona una pequeña cantidad de compuesto a una matriz inerte como KBr, CsI o NaCl, y mediante presión se forma la pastilla uniforme. En segundo lugar, se han utilizado soportes sólidos de materiales como CaF₂, transparentes a la radiación IR, sobre los que se pueden depositar películas ordenadas gracias a la técnica LB, o preparar películas mediante otras técnicas como *spin-coating* o *disolución casting*. De esta forma, se permite el estudio de la organización de películas superficiales mediante la espectroscopía IR de transmisión.

2.6.2 Espectroscopía IR de Reflexión Externa

Cuando una muestra no transmite radiación infrarroja, bien porque sea demasiado gruesa, bien porque esté depositada sobre una superficie metálica, la radiación reflejada por la muestra constituye la única vía para la obtención de información.

El análisis de esta radiación es la base de la Espectroscopía de Reflexión Especular de ángulo fijo o variable. Esta técnica recibe diferentes denominaciones en función del espesor de la muestra analizada y de la presencia o no de materiales metálicos. Se plantean cuatro casos: tres de ellos en los que la muestra cubre una superficie metálica o está respaldada por un espejo, y la cuarta posibilidad es la medida de películas delgadas depositadas sobre superficies no metálicas como vidrio o polímeros, y corresponde al tipo de muestras analizadas en el Capítulo 4 de esta Memoria. En este último caso, la Espectroscopía de Reflexión Especular recibe el nombre de Espectroscopía IR de Reflexión Externa (IRRE), y puede ser aplicada bajo ángulo fijo o variable.⁴⁸

A pesar de que la Espectroscopía IR de Reflexión totalmente atenuada (ATR) aplicada a películas depositadas sobre soportes dieléctricos, es aún hoy la técnica IR de superficies más sensible, el empleo de IRRE presenta otras ventajas adicionales:⁴⁹ no se requiere que el sustrato posea ninguna geometría en especial y puede emplearse como técnica *in situ*; en segundo lugar, la absorción del sustrato,

que a menudo bloquea ciertas regiones espectrales en ATR, permite las medidas de reflexión externa; y por último, el perfil complejo de las bandas obtenidas en el espectro, y su dependencia con parámetros experimentales como ángulo de incidencia o polarización de la radiación, aportan valiosa información estructural de la película.

De acuerdo con la teoría electromagnética clásica, el vector campo eléctrico, E , y el vector campo magnético inducido, B , de una radiación IR oscilan de forma periódica en el espacio y tiempo, perpendiculares entre sí y con respecto a la dirección de propagación del haz. De esta forma, una radiación IR posee cierta intensidad, dirección de propagación y estado de polarización. Como ya es conocido, se dice que la radiación está linealmente polarizada cuando E oscila en un sólo plano, denominándose polarización p cuando el plano de polarización es paralelo al plano de incidencia (E_p), y polarización s cuando es perpendicular (E_s).

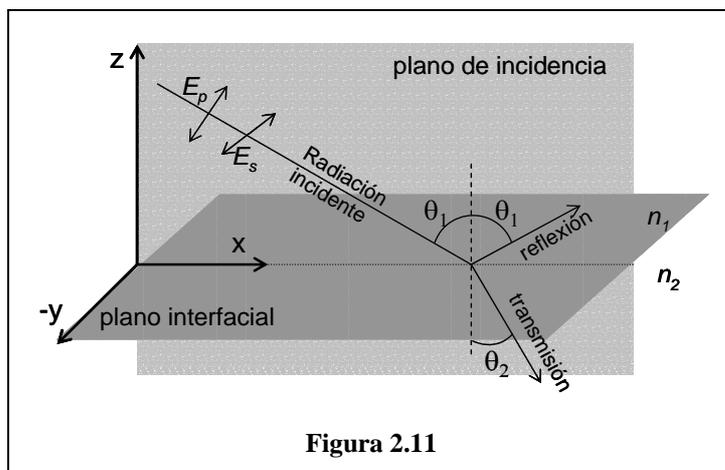


Figura 2.11

Cuando se pretende investigar la estructura de una película, la polarización lineal de la radiación IR incidente puede aportar importante información, puesto que el ángulo que forman el vector E y el vector dipolo de transición T de un modo vibracional es crucial en la pérdida de intensidad de una banda, debido a la absorción IR de ese modo.

Cuando un haz de luz IR incide sobre una interfase (ver Figura 2.11), la

amplitud del campo eléctrico E_i se desdobra en radiación transmitida, E_t , y reflejada E_r ; las relaciones de estas componentes con E_i definen la reflectancia \mathbb{R} y transmitancia \mathbb{T} de esa interfase:

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad (2.42) \quad t = \frac{E_t}{E_i} \quad (2.43)$$

$$\mathbb{T} = \frac{n_2}{n_1} t t^* \quad (2.44) \quad \mathbb{R} = r r^* \quad (2.45)$$

donde \mathbb{R} y \mathbb{T} son magnitudes experimentales, r y t son los coeficientes de Fresnel de reflexión y transmisión respectivamente, y r^* y t^* son sus complejos conjugados.

Para un sistema no absorbente, \mathbb{R} y \mathbb{T} dependen de los índices de refracción de ambos medios, del ángulo de incidencia y del estado de polarización de la radiación.

Cuando se lleva a cabo esta técnica, el empleo de radiación incidente polarizada tanto s como p puede producir resultados satisfactorios para ángulos de incidencia en el rango 20-87°. Únicamente, hay que tener en cuenta que, cuando se utiliza luz polarizada p, el ángulo de incidencia no debe estar cercano al ángulo Brewster de la interfase, el cual se define por

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.46)$$

ya que en ese punto la reflectividad de la interfase es nula.

En bibliografía puede encontrarse la dependencia de \mathbb{R}_p y \mathbb{R}_s (reflectancia cuando se incide con radiación p ó s, respectivamente) en función del ángulo de incidencia θ para diferentes sustratos dieléctricos. Basándonos en estas representaciones, y una vez seleccionado el tipo de polarización, se debe elegir un ángulo θ para el cual la reflectividad sea alta.

2.6.3 Películas Delgadas de Porfirinas estudiadas mediante FTIR

La espectroscopía IR aplicada a porfirinas se desarrolló significativamente en la década de los 50. A partir de ese momento, las bandas IR de absorción de porfirinas han sido asignadas de forma empírica mediante la comparación de un gran número de complejos con y sin ión metálico central, cuyas estructuras químicas están bien definidas por su síntesis, análisis elemental, y por una variedad de métodos espectroscópicos. Los modos vibracionales de los grupos sustituyentes han sido analizados igualmente mediante la comparación con las moléculas similares sencillas, cuyas asignaciones están bien establecidas. Las asignaciones de las bandas IR de absorción pueden encontrarse en bibliografía.⁵⁰

Zhang y col. investigaron mediante espectroscopía IR, para películas LB formadas por porfirinas anfífilas con al menos una cadena alquílica como sustituyente, el grado de compactación y la orientación de estas cadenas con respecto al soporte, complementando el análisis sobre la orientación y agregación del anillo de porfirina mediante espectroscopía UV-visible.⁵¹ Una situación similar correspondería a parte de las muestras analizadas en esta Memoria, consistentes en películas mixtas de porfirinas y ácidos grasos transferidas mediante la técnica LB. Asimismo, pueden encontrarse en la bibliografía varios trabajos en los que, mediante técnicas como espectroscopía IR de reflexión-absorción o ATR, se investiga la orientación de los anillos de derivados de porfirina cuando forman monocapas autoensambladas sobre diversos soportes.^{52,53}

2.7 Espectroscopía de Fluorescencia

En este Capítulo introductorio, se ha considerado conveniente realizar una breve descripción del conjunto de fenómenos fotofísicos generales de los compuestos orgánicos objeto de estudio en esta Memoria (porfirinas y análogos), centrándonos en sus antecedentes históricos, en la descripción de sus características estructurales, y en sus propiedades tanto en disolución como en películas delgadas.

2.7.1 Espectros Ópticos y Estructura Electrónica de Porfirinas y Compuestos Análogos

En 1978 Martin Gouterman publicó,⁵⁴ dentro de una serie, un capítulo sobre las características de los espectros de absorción (del estado fundamental) y emisión (del estado excitado) de las moléculas de porfirinas, así como de la teoría para poder explicar dichos fenómenos. Esa información ha sido y sigue siendo muy útil a aquellos que nos dedicamos al estudio de porfirinas, con objeto de poder explicar nuevos fenómenos que aparecen en el desarrollo y la investigación de nuevos sistemas, ya sea en disolución como formando películas delgadas. En esta sección, se expondrá de una forma resumida algunas de las características de dichos espectros para el análisis posterior de los resultados obtenidos en el desarrollo de esta Memoria, en particular para las porfirinas no metálicas.

Espectros de Absorción.

Las porfirinas metálicas muestran los siguientes espectros característicos:

- *bandas Q* (implica la transición hacia un estado excitado cuasi-permitido): dos bandas visibles entre 500 y 600 nm. La banda de menor energía (a veces denominada α) es el origen electrónico $Q(0,0)$ del estado singlete excitado de menor energía. La banda de mayor energía (a veces denominada β) incluye un modo de excitación vibracional denotado como $Q(1,0)$. Originariamente fue identificada como una vibración sobre la base de la diferencia energética constante entre $Q(0,0)$ y $Q(1,0)$.

- *banda B o Soret* (implica la transición hacia un estado excitado permitido): una banda considerablemente intensa que aparece entre 380 y 420 nm. El origen de $B(0,0)$ procede del segundo estado excitado singlete. A veces, los espectros mejor resueltos muestran otra banda hacia el azul que es atribuida a la adición de un modo de excitación vibracional ($B(1,0)$).

- *bandas N, L, M*: en la región del azul de la banda Soret, las porfirinas metálicas muestran una débil banda *N* a 325 nm y una banda *M* a 215 nm. Entre ellas se puede observar la banda *L*. Las bandas *N* y *L* fueron observadas en

disolución, mientras que la *M* puede ser vista en fase vapor.⁵⁵

En la Figura 2.12, obtenida de la referencia 56, se muestran los diagramas esquemáticos de energía de las transiciones electrónicas que originan los espectros de absorción de una tetra-aminofenil porfirina (H_2TAAP) y su derivado férrico (Fe-TAAP). Todas estas bandas son interpretadas como debidas a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. El espectro de absorción visible para las porfirinas no metálicas (o de base libre) cambia de un espectro cuatro bandas (simetría D_{2h}) a uno de dos bandas (simetría D_{4h}) cuando las porfirinas poseen un ión metálico central. Este efecto se atribuye a la rotura de la simetría D_{4h} del anillo de la porfirina por el eje protón central. De esta forma, la banda $Q(0,0)$ se divide en $Q_x(0,0)$ y $Q_y(0,0)$. Además, cada banda tiene un sobretono vibracional, $Q_x(1,0)$ y $Q_y(1,0)$, respectivamente. La clasificación de Stern nos permite categorizar los tipos de variación en intensidad observados entre las cuatro bandas de las porfirinas libres: *etio* (las cuatro bandas decrecen monótonamente en intensidad) y *phyllo* ($Q_x(1,0) > Q_y(0,0)$), dependiendo del sustituyente externo (la perturbación de los niveles π por los sustituyentes externos). Así, por ejemplo, una tetrasustitución en orto produce un desplazamiento hacia el rojo de las bandas Q , pero no de la Soret. Por otra parte, la adición de un ácido a una porfirina libre da lugar a la formación del dicatión (unión de un protón a cada hidrógeno central) regresa el espectro a un tipo D_{4h} .

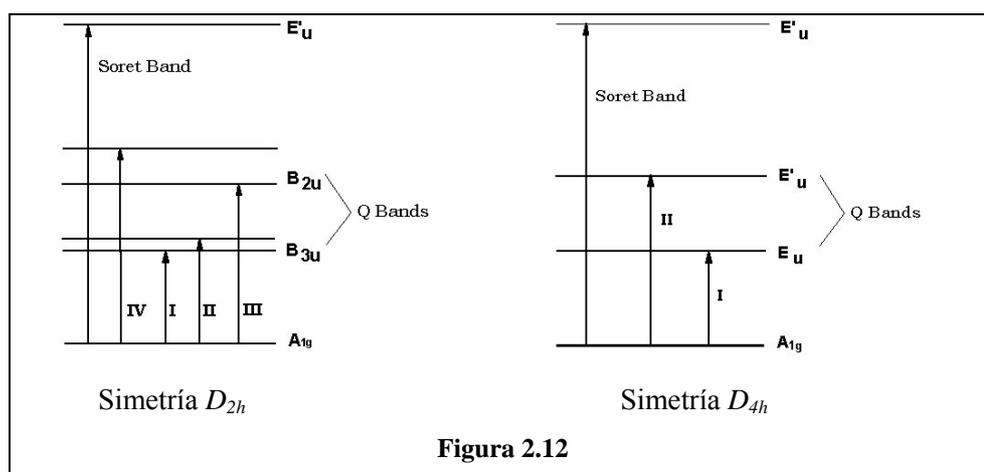


Figura 2.12

Espectros de Emisión.

Empíricamente se definen porfirinas regulares (metálicas, libres y libres catiónicas) aquellas cuyos espectros de absorción y emisión son determinados esencialmente por los electrones π del anillo de porfirina, con sólo pequeñas perturbaciones de los electrones del sustituyente central, es decir, los espectros ópticos de las porfirinas regulares son atribuidos enteramente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo, el metal central, en su caso, contribuyendo sólo con pequeñas perturbaciones electrónicas o spin-orbital. Las perturbaciones electrónicas son responsables de las pequeñas diferencias observadas entre los espectros de absorción, mientras que las spin-orbital provocan las grandes variaciones en el rendimiento cuántico y velocidad de decaimiento del proceso. En general, la fluorescencia consiste de dos picos $Q(0,0)$ y $Q(0,1)$ de imagen especular a los picos de absorción $Q(0,0)$ y $Q(1,0)$. La fosforescencia consiste en una fuerte banda $T(0,0)$ y bandas $T(0,1)$ de intensidad variable con respecto a $T(0,0)$. En el caso particular de las porfirinas libres, se observan espectros de fluorescencia de alta intensidad, pero los correspondientes al fenómeno de fosforescencia son muy pequeños.

2.7.2 Porfirinas estudiadas mediante Espectroscopía de Fluorescencia

En base a la capacidad de transferencia electrónica que poseen los apilamientos ordenados de moléculas, se han realizado numerosos esfuerzos para desarrollar y explotar sistemas artificiales de agregados moleculares para aplicaciones a diversos dispositivos (superconductores, materiales ópticos no lineales, de conversión óptica de frecuencia, de transmisión y almacenamiento, electroluminiscentes, etc...). En este contexto, a finales de los noventa hubo un renovado interés en el estudio de las propiedades fotofísicas de agregados tipo H y J, debido a su relación con la organización y grado de ordenamiento de las moléculas.⁵⁷

En particular, las porfirinas sintéticas solubles en agua presentan unos sistemas π extendidos (su macrociclo es un anillo rígido hidrofóbico con propiedades especiales de empaquetamiento), muy atractivos para las aplicaciones

comentadas anteriormente. La espectroscopía de este tipo de cromóforos puede proporcionar importante información sobre orientaciones moleculares, distancias intermoleculares, agregaciones y sobre la relación de estas estructuras con sus propiedades ópticas. Así, los desplazamientos en los espectros de absorción de las bandas Soret y Q, ensanchamiento o estrechamiento de las mismas, la extinción y el rendimiento fluorescente, los tiempos de vida media de fluorescencia, son utilizados con frecuencia para caracterizar los agregados que pueden formar este tipo de moléculas.^{58,59}

Las propiedades eléctricas y espectroscópicas de las porfirinas, tanto en disolución como formando parte de películas delgadas, muestran rasgos espectroscópicos semejantes o muy diferentes en función de las interacciones electrónicas entre los cromóforos. Cambios significativos en las propiedades electrónicas de este tipo de moléculas se pueden producir por diversos factores, por ejemplo, por la influencia de los sustituyentes periféricos de los macrociclos porfirínicos y, su consiguiente perturbación estructural. De esta forma, se pueden ver beneficiados procesos tipo no radiativos, tales como el entrecruzamiento entre-sistema ($S_1 \rightarrow T_1$), conversión interna ($S_1 \rightarrow S_0$) o transferencia de carga intramolecular,⁶⁰ que se manifiestan en el ensanchamiento y desplazamiento de las bandas hacia el rojo con un rendimiento cuántico reducido.⁶¹

Propiedades espectroscópicas de porfirinas en disolución. La extensión del sistema conjugado π -electrónico y la planaridad del anillo afectan las formas y desplazamientos de las curvas potenciales que representan a los estados electrónicos S_0 y S_1 .⁶² De ahí la importancia de la posición y naturaleza de los grupos periféricos cargados,⁶³ los cuales cambian significativamente las propiedades del estado excitado de los tres isómeros (orto, meta y para) de derivados de tetrapiridil y tetra (N-metilpiridil) porfirinas (base libre, metálicas y formas diácida), sobre la intensidad y rendimiento de fluorescencia. Uno de los estudios pioneros sobre la porfirina TMPyP fue llevado a cabo por Kano y col.⁶⁴ quienes mostraron como las bandas Q fluorescentes pasaban de un estado de

coalescencia a mostrarse bien definidas bajo dilución de la muestra, si bien dicho efecto logró conseguirse mediante efectos micelares, es decir, neutralización de las cargas positivas de la TMPyP⁴⁺ por surfactantes aniónicos o disociación de los presuntos dímeros de TMPyP a monómeros en la disolución. Asimismo, factores como la concentración, la polaridad del disolvente y la temperatura también influyen significativamente en el espectro de fluorescencia de los diferentes isómeros.⁶⁵ Por ejemplo, la resolución de las bandas de fluorescencia (a 665 y 728 nm), en función del disolvente (metanol en comparación con agua), seguía la secuencia orto < meta < para, aumentando la relación $I_{F(665)}/I_{F(728)}$ mientras disminuía la constante dieléctrica del medio. Asimismo, incrementando la temperatura, aumentaba la resolución de las bandas en el caso de los isómeros para y meta. Estas diferencias han sido relacionadas con la posición del grupo metilo en el piridilo y la posibilidad de reorientarse hacia una conformación coplanar entre el grupo piridilo y el anillo central (interacción resonante entre los sistemas- π , que debe ser más fuerte en el isómero para, presumiendo la localización total de las cargas positivas de los grupos piridilo sobre los nitrógenos cuaternarios), lo que además puede dar lugar a nuevas especies excitadas.

En cuanto a la agregación, aquellos formados por moléculas de porfirinas pueden dar lugar a una emisión fluorescente similar o diferente de aquella producida por el monómero, en función de la organización y grado de ordenamiento de los mismos, bien disminuyendo o aumentando la intensidad de la señal.

La agregación en disolución puede promoverse mediante diversos mecanismos. Por ejemplo, un cambio de pH en un sistema compuesto por porfirinas aniónicas y un receptor organizado de carga opuesta,⁶⁶ promueve la agregación de largo alcance de las porfirinas con un fuerte *quenching* de la fluorescencia, el cual puede incrementarse con un aumento de la concentración de porfirina en el sistema.^{67,68} Sin embargo, se ha comprobado cómo el control de la fuerza iónica y la presencia de tensoactivos en la disolución pueden también

originar diversos tipos de agregación con propiedades ópticas peculiares:⁶⁹ incremento en la intensidad fluorescente conforme disminuye la agregación o aumenta la organización de los agregados tipo J (banda Soret más estrecha y desplazada hacia el rojo).

En la bibliografía podemos encontrar algunos trabajos de gran interés que hacen referencia a los distintos tipos de agregación que pueden formar las moléculas de las porfirinas TMPyP y TSPP durante la formación de micelas, o incorporadas a bicapas, y su relación con sus propiedades espectroscópicas, tanto en absorción como fluorescencia.^{57,70-74} Por ejemplo, para TMPyP en presencia de tensoactivos, se encontró que la incorporación de los monómeros en micelas daba lugar a un espectro de emisión fluorescente con las dos bandas (663 y 714 nm) bien resueltas y de mayor intensidad que aquellas correspondientes al monómero.⁷³ Sin embargo, cuando se formaban agregados premicelares (no de tipo H), la intensidad y definición del espectro de emisión disminuía considerablemente respecto al del monómero. En el caso de TSPP, bajo control de la concentración de los surfactantes utilizados y del pH de trabajo (ácido), se pudieron obtener tanto agregados J (490 nm) como agregados H (422 nm). Los agregados H disminuyeron considerablemente la intensidad fluorescente en relación a la obtenida para las formas monómero, tanto libres como formando parte de las micelas. Sin embargo, los agregados J, bien definidos por el amplio desplazamiento de la banda Soret hacia el rojo y el estrechamiento de la misma, no sólo dieron lugar a un desplazamiento hacia el rojo de las bandas de emisión fluorescente, sino que se invirtió la relación $Q_{0,0}/Q_{0,1}$ respecto a la del monómero.

Porfirinas formando parte de películas delgadas. Al igual que en disolución, las propiedades espectroscópicas de las porfirinas en películas delgadas son interpretadas en términos de interacciones electrónicas en los estados excitados $\pi^*-\pi$, y éstos son utilizados para deducir el modelo estructural del ordenamiento de los macrociclos de las porfirinas en las películas.^{75,76} Hay ejemplos de monocapas y multicapas de TMPyP donde los espectros de absorción están

caracterizados por una doble banda Soret (400 y 440 nm, desdoblamiento debido a las interacciones electrónicas más que a la aparición de dos especies diferentes en el entorno de la película) y bandas Q similares a las de disolución, mientras que aparecen algunos rasgos inusuales en los espectros de fluorescencia, tanto de emisión como de excitación: fuerte fluorescencia desde los estados B y Q, lo cual contrasta con lo obtenido en disolución, en la que la fluorescencia procede primariamente del estado Q. La fluorescencia del estado B no está bien caracterizada, si bien ha sido propuesto, como causa de la misma, el mecanismo de la anihilación triplete-triplete,^{77,78} el cual debería aumentar en ensamblajes altamente agregados.

Podemos encontrar, asimismo, estudios de películas formadas por porfirinas anfífilas en mezclas con lípidos sobre diferentes sustratos. Por ejemplo, Zhang y col.^{79,80} observan que la presencia de un lípido en una película mixta con porfirinas promueve la formación de agregados vía interacciones entrecapas, hecho que se identifica en el desplazamiento hacia el rojo de la banda Soret y de la banda $Q^*_{0,0}$ en el espectro de emisión, junto con una mayor orientación perpendicular de las cadenas alquílicas de la porfirina cuando están transferidas.⁸¹

Estructuras bidimensionales de multiporfirinas^{59,82} han puesto de manifiesto que la fluorescencia de un dímero de porfirina en la película es relativamente extinguida respecto a la del monómero en función de la extensión de la agregación molecular en la película. La relación entre extinción y agregación es atribuida al incremento en el número de modos de vibración disponibles que, por ejemplo, aumentan la velocidad de conversión interna. Sin embargo, se han descrito sistemas donde los dímeros emiten más fuertemente que sus correspondientes monómeros.⁸³

La breve relación aquí descrita de trabajos realizados sobre las propiedades fotofísicas de diferentes agregados de porfirinas, nos indica que la variación en la intensidad, así como el desplazamiento de las bandas de emisión respecto a sus respectivos monómeros, van a depender tanto del tipo de agregación, el grado del

mismo, así como de su distribución ordenada. Todo ello conduce a una amplia variación en los posibles estados excitados de las porfirinas, dando lugar a fenómenos radiativos, de mayor o menor intensidad, y no radiativos (por ejemplo, conversión interna).

3. ELIPSOMETRÍA

3.1 Índice de Refracción Complejo

Cuando la luz atraviesa un medio no vacío, interacciona con él de dos formas diferentes: disminuyendo su velocidad, y siendo absorbida por parte de la materia. El parámetro que se utiliza para describir esta doble interacción es el índice de refracción complejo dado por:⁸⁴

$$\tilde{N} = n - ik \quad (3.1)$$

donde n es el índice de refracción real, relacionado con la diferente velocidad de la luz en el medio y en el vacío, y k es el denominado coeficiente de extinción, relacionado con la cantidad de luz absorbida por la materia. Para materiales dieléctricos como el vidrio, no existe absorción, es decir el medio es transparente y por lo tanto $k = 0$. Paralelamente, k se define a través del coeficiente de absorción α , o alternativamente a través de la Absorbancia, Abs . Así, en un medio absorbente, la intensidad de la radiación, I , decrece exponencialmente con el espesor del medio, d :

$$I = I_0 e^{-\alpha d} = I_0 10^{-Abs} \quad (3.2)$$

De este modo, el coeficiente de extinción se define como:

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha = \frac{2.303}{4\pi} \cdot \frac{\lambda \cdot Abs}{d} \quad (3.3)$$

n y k varían con la longitud de onda de la luz y con la temperatura del medio, asimismo, n y k no son magnitudes independientes, pudiendo obtenerse una a partir de la otra mediante las relaciones de Kramers-Kronig:⁸⁵

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{k(x) \cdot x}{x^2 - \omega^2} dx \quad k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{n(x) - n_\infty}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.4)$$

Estas integrales poseen una discontinuidad alrededor de la frecuencia ω , asimismo, los límites de integración implican el espectro completo, o al menos bandas completas de absorción. Dichas integrales deben ser resueltas numéricamente utilizando los valores de k o n experimentales.

3.2 Elipsometría entre Dos Medios Isotrópicos

Supóngase dos medios contiguos, homogéneos e isotrópicos, de índice de refracción \tilde{N}_0 y \tilde{N}_1 (ver Figura 3.1). Si ϕ_0 es el ángulo de incidencia de la radiación sobre la interfase, el ángulo de refracción, ϕ_1 , vendrá dado por la ley de Snell:

$$\tilde{N}_0 \text{sen}(\phi_0) = \tilde{N}_1 \text{sen}(\phi_1) \quad (3.5)$$

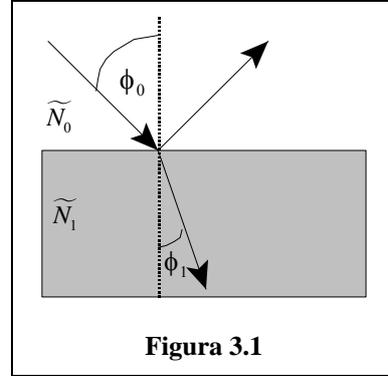


Figura 3.1

La Figura 3.1 tiene pleno sentido físico cuando los índices de refracción de ambos medios son reales (medios transparentes), en caso contrario los ángulos de refracción serán magnitudes imaginarias.

En la técnica de elipsometría se hace incidir radiación linealmente polarizada (45°) sobre la interfase con un cierto ángulo de incidencia ϕ_0 . Parte de la radiación es reflejada y parte transmitida. Estas magnitudes pueden ser analizadas en base a las *amplitudes* de los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel, r y t , también denominados factores de reflexión y transmisión, respectivamente.⁸⁴

$$r_{01}^p = \frac{\tilde{N}_1 \cos(\phi_0) - \tilde{N}_0 \cos(\phi_1)}{\tilde{N}_1 \cos(\phi_0) + \tilde{N}_0 \cos(\phi_1)} \quad r_{01}^s = \frac{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0) - \tilde{N}_1 \cos(\phi_1)}{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0) + \tilde{N}_1 \cos(\phi_1)} \quad (3.6)$$

$$t_{01}^p = \frac{2\tilde{N}_0 \cos(\phi_0)}{\tilde{N}_1 \cos(\phi_0) + \tilde{N}_0 \cos(\phi_1)} \quad t_{01}^s = \frac{2\tilde{N}_0 \cos(\phi_0)}{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0) + \tilde{N}_1 \cos(\phi_1)} \quad (3.7)$$

donde los superíndices indican el estado s o p-polarizada de la radiación. La *intensidad* de los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel, \mathcal{R} y \mathcal{T} , también denominadas reflectancia y transmitancia, pueden determinarse mediante:⁸⁶

$$\mathcal{R}_p = |r_{01}^p|^2 \quad \mathcal{R}_s = |r_{01}^s|^2 \quad (3.8)$$

$$\mathcal{T}_p = \left| \frac{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1)}{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0)} \right| |t_{01}^p|^2 \quad \mathcal{T}_s = \left| \frac{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1)}{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0)} \right| |t_{01}^s|^2 \quad (3.9)$$

cumpléndose que:

$$\mathbb{R}_p + \mathbb{T}_p = 1 \quad \mathbb{R}_s + \mathbb{T}_s = 1 \quad (3.10)$$

En elipsometría el estado de la onda reflejada se determina en base a la medida de la magnitud compleja:

$$\rho = \frac{r_{01}^p}{r_{01}^s} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (3.11)$$

lo que permite obtener

$$\tan(\psi) = \frac{|r_{01}^p|}{|r_{01}^s|} \quad \Delta = \arg\left(\frac{r_{01}^p}{r_{01}^s}\right) \quad (3.12)$$

Físicamente, la radiación reflejada está elípticamente polarizada, representando Δ el ángulo entre el eje mayor de la elipse (a) y el eje x ($\Delta = \arccos(2x/a)$), medido en el sentido contrario a las agujas del reloj, y ψ es el ángulo elíptico, es decir $\tan^{-1}(b/a)$, donde b y a son los ejes menor y mayor de la elipse respectivamente (ver la Figura 3.2).

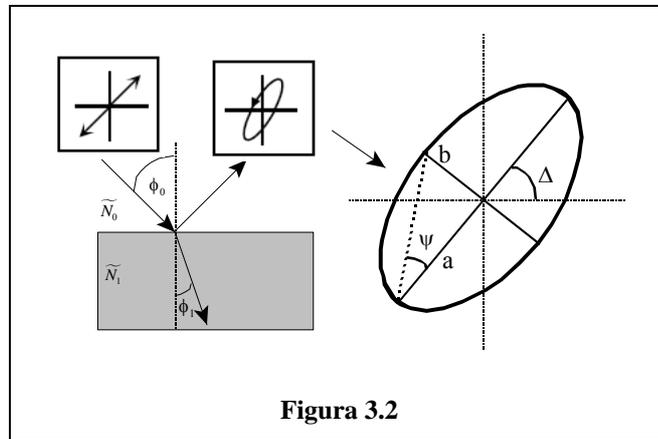


Figura 3.2

La medida de ρ permite determinar el índice de refracción de uno de los medios conociendo el del otro medio y el ángulo de incidencia.

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_0 \sin(\phi_0) \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2(\phi_0)} \quad (3.13)$$

3.3 Elipsometría en un Sistema Ambiente-Película-Sustrato

Un caso de gran importancia en elipsometría es cuando la luz polarizada es reflejada o transmitida por un sustrato (medio 2) recubierto por una película fina de otro material (medio 1), tal como se muestra en la Figura 3.3. Supondremos inicialmente que los tres medios son isotrópicos. En estas circunstancias la ley de Snell puede expresarse mediante:

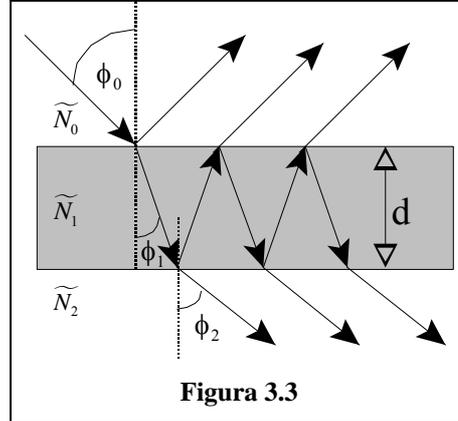


Figura 3.3

$$\tilde{N}_0 \text{sen}(\phi_0) = \tilde{N}_1 \text{sen}(\phi_1) = \tilde{N}_2 \text{sen}(\phi_2) \quad (3.14)$$

Asimismo, los factores de reflexión y transmisión, r y t entre las fases 0 y 1, vienen dadas por las ecuaciones (3.6) y (3.7), mientras para la frontera entre los medios 1 y 2 dichos factores vienen dados por:⁸⁴

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos(\phi_1) - \tilde{N}_1 \cos(\phi_2)}{\tilde{N}_2 \cos(\phi_1) + \tilde{N}_1 \cos(\phi_2)} \quad r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1) - \tilde{N}_2 \cos(\phi_2)}{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1) + \tilde{N}_2 \cos(\phi_2)} \quad (3.15)$$

$$t_{12}^p = \frac{2\tilde{N}_1 \cos(\phi_1)}{\tilde{N}_2 \cos(\phi_1) + \tilde{N}_1 \cos(\phi_2)} \quad t_{12}^s = \frac{2\tilde{N}_1 \cos(\phi_1)}{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1) + \tilde{N}_2 \cos(\phi_2)} \quad (3.16)$$

Sin embargo, la radiación experimenta múltiples reflexiones y transmisiones en la fase 1, como se muestra en la Figura 3.3, por lo que la reflexión total entre las fases 0 y 1 se ve incrementada por la radiación que se transmite desde el medio 1.

Teniendo en cuenta estos argumentos es posible determinar las *amplitudes* de los coeficientes de reflexión y transmisión totales, entre las fase 0 y 1, designadas por R y T , como:⁸⁴

$$R_p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-i\beta}}{1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta}} \quad R_s = \frac{r_{01}^s + r_{12}^s e^{-i\beta}}{1 + r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta}} \quad (3.17)$$

$$T_p = \frac{t_{01}^p t_{12}^p e^{-i\beta}}{1 + t_{01}^p t_{12}^p e^{-i2\beta}} \quad T_s = \frac{t_{01}^s t_{12}^s e^{-i\beta}}{1 + t_{01}^s t_{12}^s e^{-i2\beta}} \quad (3.18)$$

siendo

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \widetilde{N}_1 \cos(\phi_1) \quad (3.19)$$

lo que permite definir

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (3.20)$$

y por lo tanto:

$$\psi = a \tan\left(\frac{|R_p|}{|R_s|}\right) \quad \Delta = \arg\left(\frac{R_p}{R_s}\right) \quad (3.21)$$

La reflectancia \mathcal{R} , y la transmitancia \mathcal{T} , se determinan mediante:⁸⁶

$$\mathcal{R}_p = |R_p|^2 \quad \mathcal{R}_s = |R_s|^2 \quad (3.22)$$

$$\mathcal{T}_p = \left| \frac{\widetilde{N}_2 \cos(\phi_2)}{\widetilde{N}_0 \cos(\phi_0)} \right| |T_p|^2 \quad \mathcal{T}_s = \left| \frac{\widetilde{N}_2 \cos(\phi_2)}{\widetilde{N}_0 \cos(\phi_0)} \right| |T_s|^2 \quad (3.23)$$

Pudiendo ser en este caso la suma de \mathcal{R} y \mathcal{T} , inferior a uno, si la fase 1 absorbe radiación.

3.4 Elipsometría sobre Estructuras Planas Isotrópicas Estratificadas

Una situación sumamente frecuente es la descrita por una serie de capas isotrópicas planas situadas entre un ambiente (normalmente aire) y un sustrato semi-infinito (ver Figura 3.4).

En estas circunstancias conviene utilizar un formalismo matemático inspirado en el tratamiento de impedancias. Se definen los factores de impedancia s y p de una capa concreta j , como:

$$f_j^p = \frac{\cos(\theta_j)}{\widetilde{N}_j} \quad f_j^s = \widetilde{N}_j \cos(\theta_j) \quad (3.24)$$

donde todos los ángulos, reales o imaginarios pueden determinarse a partir de la ley de Snell:

$$\tilde{N}_0 \text{sen}(\phi_0) = \tilde{N}_j \text{sen}(\phi_j) = \tilde{N}_m \text{sen}(\phi_m) \quad (3.25)$$

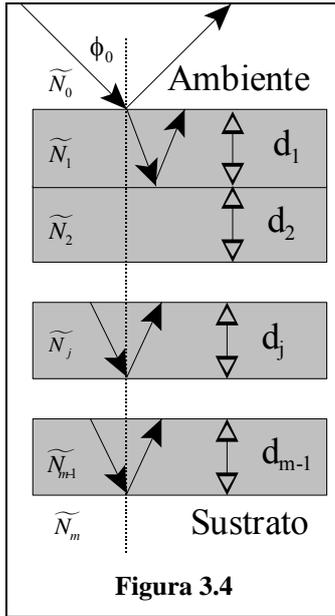


Figura 3.4

Los factores de reflexión y transmisión entre dos fases contiguas j y $j+1$, pueden escribirse como

$$r_{j,j+1}^p = \frac{f_j^p - f_{j+1}^p}{f_j^p + f_{j+1}^p} \quad r_{j,j+1}^s = \frac{f_j^s - f_{j+1}^s}{f_j^s + f_{j+1}^s} \quad (3.26)$$

$$t_{j,j+1}^p = 2 \frac{\tilde{N}_j}{\tilde{N}_{j+1}} \frac{f_j^p}{f_j^p + f_{j+1}^p} \quad r_{j,j+1}^s = 2 \frac{f_j^s}{f_j^s + f_{j+1}^s} \quad (3.27)$$

La reflexión y transmisión total es expresada en este caso mediante una matriz de dispersión S , la cual puede escribirse como el producto de matrices que representan cada una de las interfases, $I_{j,j+1}$, y cada una de las capas, L_j .⁸⁴

$$S = I_{0,1} L_1 I_{1,2} L_2 \cdots L_j I_{j,j+1} L_{j+1} \cdots L_{m-1} I_{m-1,m} = I_{0,1} \prod_{j=1}^{m-1} L_j I_{j,j+1} \quad (3.28)$$

donde

$$I_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

$$\beta_j = 2\pi \frac{d_j}{\lambda} \tilde{N}_j \cos(\phi_j) \quad (3.31)$$

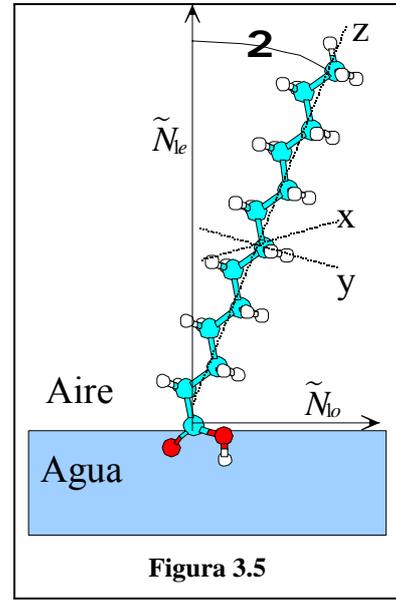
Las matrices $I_{j,j+1}$ y S deben determinarse para luz polarizada s y p. Una vez determinadas las matrices S^p y S^s , las amplitudes totales de los coeficientes de reflexión y transmisión pueden determinarse mediante:

$$R_p = \frac{S_{21}^p}{S_{11}^p} \quad R_s = \frac{S_{21}^s}{S_{11}^s} \quad T_p = \frac{1}{S_{11}^p} \quad T_s = \frac{1}{S_{11}^s} \quad (3.32)$$

donde S_{21} y S_{11} , representan los elementos 2,1 y 1,1 de la matriz S de tamaño 2×2 . Por último Δ y ψ se determinan a partir de la ecuación (3.21).

3.5 Elipsometría de una Película Anisotrópica Uniaxial situada entre un Ambiente y un Sustrato Isotrópicos

Esta situación es frecuente en películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB), donde una película de material orgánico anisotrópico se sitúa entre aire y agua (película de Langmuir) o entre aire y un sustrato sólido isotrópico (película LB), como por ejemplo vidrio. Asimismo, es frecuente que la película sea isotrópica en el plano paralelo a la interfase (\tilde{N}_{1o}), mostrando anisotropía uniaxial sobre el eje perpendicular a dicha interfase (\tilde{N}_{1e}), ver Figura 3.5 como ejemplo. En este caso.⁸⁴



$$r_{01}^p = \frac{\tilde{N}_{1o} \tilde{N}_{1e} \cos(\phi_0) - \tilde{N}_0 \sqrt{\tilde{N}_{1e}^2 - \tilde{N}_0^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_0)}}{\tilde{N}_{1o} \tilde{N}_{1e} \cos(\phi_0) + \tilde{N}_0 \sqrt{\tilde{N}_{1e}^2 - \tilde{N}_0^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_0)}} \quad (3.33)$$

$$r_{12}^p = \frac{-\tilde{N}_{1o} \tilde{N}_{1e} \cos(\phi_2) + \tilde{N}_2 \sqrt{\tilde{N}_{1e}^2 - \tilde{N}_2^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_2)}}{\tilde{N}_{1o} \tilde{N}_{1e} \cos(\phi_2) + \tilde{N}_2 \sqrt{\tilde{N}_{1e}^2 - \tilde{N}_2^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_2)}} \quad (3.34)$$

$$r_{01}^s = \frac{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0) - \sqrt{\tilde{N}_{1o}^2 - \tilde{N}_0^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_0)}}{\tilde{N}_0 \cos(\phi_0) + \sqrt{\tilde{N}_{1o}^2 - \tilde{N}_0^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_0)}} \quad (3.35)$$

$$r_{12}^s = \frac{-\tilde{N}_2 \cos(\phi_2) + \sqrt{\tilde{N}_{1o}^2 - \tilde{N}_2^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_2)}}{\tilde{N}_2 \cos(\phi_2) + \sqrt{\tilde{N}_{1o}^2 - \tilde{N}_2^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_2)}} \quad (3.36)$$

\tilde{N}_{1o} y \tilde{N}_{1e} son las componentes paralela (ordinaria) y perpendicular (extraordinaria) a la interfase, de los índices de refracción complejos a lo largo de cada eje de la molécula, $\tilde{N}_x = \tilde{N}_y$ y \tilde{N}_z , que en función de su ángulo de inclinación (θ , ver Figura 3.5) pueden expresarse mediante:⁸⁷

$$\tilde{N}_{1o} = \sqrt{\text{sen}^2(\theta) \tilde{N}_x^2 + \text{cos}^2(\theta) \tilde{N}_z^2} \quad (3.37)$$

$$\tilde{N}_{1e} = \sqrt{\frac{(1 + \text{cos}^2(\theta)) \tilde{N}_x^2 + \text{sen}^2(\theta) \tilde{N}_z^2}{2}} \quad (3.38)$$

Las amplitudes de los coeficientes de reflexión y transmisión totales son:

$$R_p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-i\beta_p}}{1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta_p}} \quad R_s = \frac{r_{01}^s + r_{12}^s e^{-i\beta_s}}{1 + r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta_s}} \quad (3.39)$$

siendo

$$\beta_p = 2\pi \frac{d}{\lambda} \frac{\tilde{N}_{1o}}{\tilde{N}_{1e}} \sqrt{\tilde{N}_{1e}^2 - \tilde{N}_0^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_0)} \quad (3.40)$$

$$\beta_s = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\tilde{N}_{1o}^2 - \tilde{N}_0^2 \cdot \text{sen}^2(\phi_0)} \quad (3.41)$$

expresándose de nuevo Δ y ψ a partir de la ecuación (3.21).

3.6 La Aproximación de Drude: Elipsometría de Películas en la Interfase Aire-Agua (Películas de Langmuir)

La aproximación de Drude o aproximación lineal es aplicable a películas extremadamente delgadas situadas entre un ambiente y sustrato isotrópicos. La aproximación consiste en suponer que en la expresiones de R_p y R_s , se cumple la relación $d/\lambda \ll 1$, por lo que $e^{-i\beta} \approx 1 - i\beta$. De esta forma, suponiendo que ambiente y sustrato son transparentes, se obtiene que:⁸⁷⁻⁹²

$$\Delta \approx \left[\frac{n_0 n_2^2 \cos(\phi_0) \operatorname{sen}^2(\phi_0)}{(n_0^2 - n_2^2) [n_0^2 - (n_0^2 - n_2^2) \cos^2(\phi_0)]} \right] \left[\tilde{N}_{1o}^2 - n_2^2 - n_0^2 + \frac{n_0^2 n_2^2}{\tilde{N}_{1e}^2} \right] \frac{4\pi}{\lambda} d \quad (3.42)$$

$$\Psi \approx \Psi_0 \quad (3.43)$$

donde Ψ_0 se refiere a la situación en ausencia de película. Es de destacar la dependencia lineal de Δ con el espesor de la película que predice dicha aproximación.

En la Figura 3.6 se muestra la comparación entre las soluciones exactas (ecuación 3.21, líneas rojas) y las predicciones del modelo de Drude (líneas azules), para $n_0 = 1$, $n_2 = 1.332$ (interfase aire-agua), $\lambda = 532\text{nm}$ y $\phi_0 = 50^\circ$, en el caso de películas no absorbentes isotrópicos ($n_{1o} = n_{1e} = n_1$), y para diferentes valores de n_1 . Como puede apreciarse, la aproximación de Drude es tanto más correcta cuanto más se aproxima n_1 a n_2 . Así, por ejemplo, para $n_1 = 1.5$, la aproximación puede considerarse correcta para $d \leq 4$ nm, mientras que para $n_1 = 2$, el límite de cumplimiento de dicha aproximación se reduce a $d \leq 1$ nm.

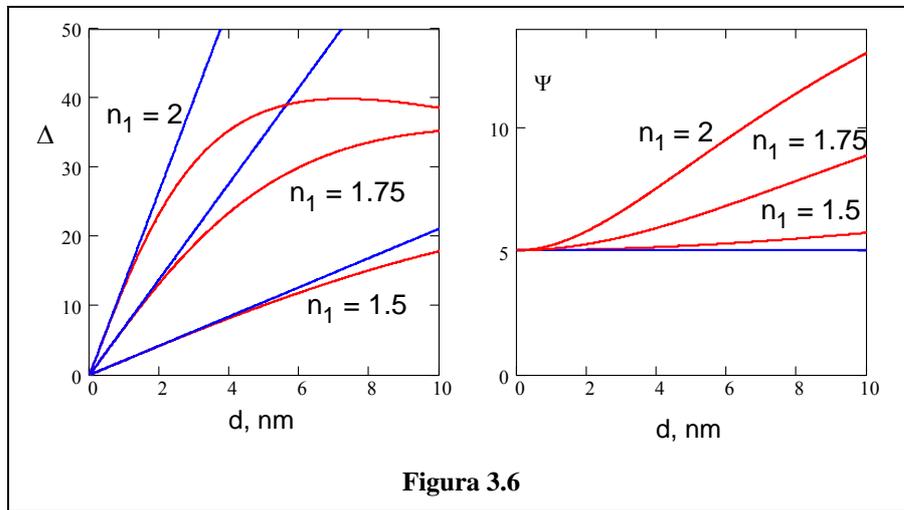
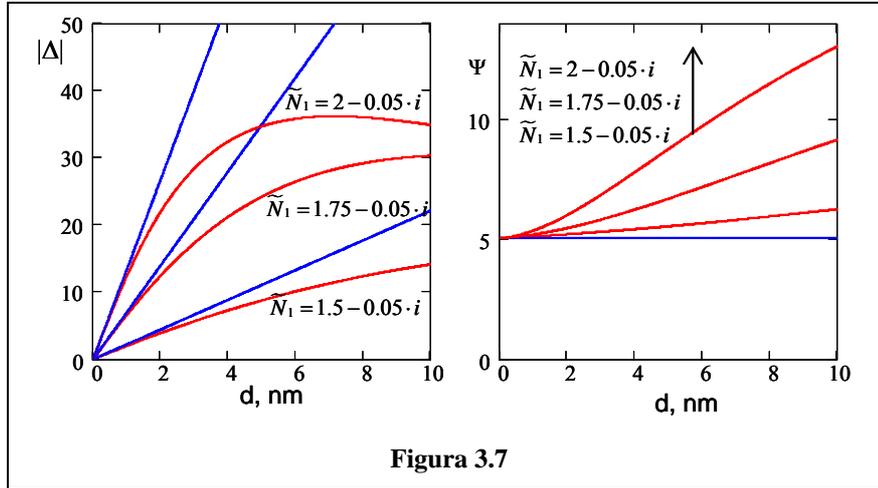


Figura 3.6

Para películas absorbentes, se muestra en la Figura 3.7 una comparación similar a la de la figura anterior, utilizándose en todos los casos un valor de $k_1 =$

0.05. Como se observa en la figura, la aproximación lineal deja de ser válida para $d \leq 1$ nm.



Por lo tanto, la aproximación lineal no puede ser aplicada a películas absorbentes, dado su estrecho margen de aplicación en este caso. Dicha aproximación será aplicable únicamente para películas no absorbentes, extremadamente delgadas, y cuando su índice de refracción no sea muy superior al del agua. Todos estos requisitos se cumplen en el caso de monocapas orgánicas anfífilas no absorbentes en la interfase aire-agua.

La elipsometría fue aplicada por vez primera en monocapas de Langmuir al estudio de ácidos grasos,⁸⁸ determinándose con posterioridad los parámetros ópticos correspondientes a las diferentes fases, LE, LC y S de estos sistemas.^{87,93-95} En estos casos, y en base a la forma de la expresión (3.42), es posible definir el espesor elipsométrico como:⁹⁶

$$\eta = \int_0^d \left[n_1^2 - n_2^2 - n_0^2 + \frac{n_0^2 n_2^2}{n_1^2} \right] dz \quad (3.44)$$

y a partir de este el coeficiente de elipticidad:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_0^2 + n_2^2}}{n_0^2 - n_2^2} \eta = \tan(\Psi_{\text{Brewster}}) \quad (3.45)$$

parámetro que coincide con la $\tan(\Psi)$ medido en el ángulo Brewster de la película. Dado que en la película puede suponerse la existencia de diferentes contribuciones, es posible escribir:^{97,98}

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_h + \bar{\rho}_c + \bar{\rho}_R \quad (3.46)$$

donde $\bar{\rho}_c$ representa la contribución de la cadena apolar del anfifílico utilizado, $\bar{\rho}_h$ la contribución de la región polar y $\bar{\rho}_R$ de la rugosidad de la monocapa. Una división semejante puede efectuarse en base al espesor elipsométrico.

Se han propuesto algunos modelos teóricos con objeto de explicar la variación de Δ con el área superficial a lo largo de una isoterma superficial en monocapas de Langmuir,^{87,95,98-100} sin embargo, y pese a la gran avance en la comprensión de estos sistemas que han supuesto dichos modelos, existen serios inconvenientes a la hora de interpretar correctamente dichas variaciones. Así, en ocasiones el grupo polar es ignorado, suponiéndose que dicho grupo está hidratado y es indistinguible del sustrato acuoso.^{87,94,95} Sin embargo, experimentalmente se observa que surfactantes con la misma cadena alquílica pero diferentes grupos polares poseen, a igualdad de área superficial, diferentes valores de Δ , lo que confirma la necesidad de considerar el grupo polar.¹⁰¹ Otros autores enfatizan en la anisotropía de la cadena alquílica para explicar las variaciones del índice de refracción de la película durante el proceso de compresión,^{87,88,92,102} mientras que en otras publicaciones se enfatiza en el espesor de la película, considerando constante su índice de refracción.¹⁰³

En cualquier caso, las medidas elipsométricas en la interfase aire-agua poseen dos serios inconvenientes:

El primero de ellos es que el grado de hidratación del grupo polar puede irse modificando a lo largo del proceso de compresión, lo que aún puede complicarse más si dicho grupo es ácido y se modifica su grado de disociación en dicho proceso. La adición de iones a la subfase acuosa,¹⁰⁴ y el control de su pH,⁹⁹ pueden mitigar parcialmente este efecto.

El segundo problema surge de qué la técnica de elipsometría convencional promedia la señal recibida de toda la región superficial sobre la que incide el rayo del láser,¹⁰⁵ y como consecuencia la posible coexistencia de diferentes fases o la inhomogeneidad de la película se traduce en unos valores de Δ y Ψ que no corresponde a estructuras moleculares reales. Este problema ha sido resuelto recientemente mediante la denominada Elipsometría de Imagen.¹⁰⁶ Este dispositivo puede trabajar en dos modos diferentes, el primero, denominado modo intensidad o de elipsometría de anulación (*nulling elipsometry*), determina la intensidad total de la luz reflejada utilizando un fotodiodo detector. El segundo modo, denominado de imagen, sustituye el detector por una video-cámara, y permite observar la dinámica de la película. Una vez registrada la imagen de ésta, el láser del elipsómetro puede ser direccionado y su sección eficaz reducida a la región de interés (RDI), pudiendo utilizarse hasta diámetros del orden de 20 μm .

3.7 Tratamiento de Datos y Resolución de las Ecuaciones Elipsométricas

La resolución numérica de las ecuaciones elipsométricas y los ajustes numéricos de datos se han efectuado mediante el método de los gradientes conjugados,¹⁰⁷ implementado en el software MathCad 11.¹⁰⁸

Dada la complejidad de los modelos teóricos analizados en apartados anteriores, se hace necesario describir como puede obtenerse información del espesor y de los parámetros ópticos de la película a partir de los datos experimentales Δ y Ψ . Para simplificar, supondremos una película isotrópica situada entre un ambiente (aire) y un sustrato (agua) de propiedades ópticas conocidas. La obtención de los parámetros desconocidos de la película, su espesor, d , y las partes real, n_1 , e imaginaria, k_1 , de su índice de refracción complejo, se efectúa minimizando la relación:

$$M(d, n_1, k_1) = \sum_i \left[[\Psi_i - \Psi(d, n_1, k_1)]^2 + [\Delta_i - \Delta(d, n_1, k_1)]^2 \right] \quad (3.47)$$

En la expresión anterior Δ_i y Ψ_i representan una colección de i datos experimentales realizados, por ejemplo, a diferentes ángulos de incidencia, ϕ_0 .

Mientras que $\Delta(d, n_1, k_1)$ y $\Psi(d, n_1, k_1)$ representan sus valores teóricos.

Sin embargo, dada la complejidad del problema, el empleo de la ecuación (3.47), sin tomar determinadas precauciones puede conducir a errores. Para describir con un ejemplo sencillo el tipo de errores que pueden cometerse vamos a suponer una película sin absorción ($k_1 = 0$), para el que se cumple la aproximación de Drude (ecuaciones (3.42) y (3.43)). En esta circunstancia solo se dispone de un parámetro experimental, Δ , ya que Ψ coincide, aproximadamente con el del sustrato, no siendo sensible a la presencia de la película. Mientras que existen dos incógnitas, n_1 y d . Sin embargo, la realización de experimentos a diferentes ángulos de incidencia no permite resolver el problema, ya que en este caso solo es posible obtener el espesor elipsométrico, η , despejando de la ecuación (3.42):

$$\eta = \left[n_1^2 - n_2^2 - n_0^2 + \frac{n_0^2 n_2^2}{n_1^2} \right] d \approx \frac{\Delta}{\left[\frac{n_0 n_2^2 \cos(\phi_0) \operatorname{sen}^2(\phi_0)}{(n_0^2 - n_2^2) [n_0^2 - (n_0^2 - n_2^2) \cos^2(\phi_0)]} \right]} \frac{\lambda}{4\pi} \quad (3.48)$$

Como se deduce de esta ecuación, cuando se realizan diferentes medidas de Δ_i a diferentes valores de ϕ_0 , no es posible obtener por separado los valores de n_1 y d . Nótese que en la ecuación anterior, el lado derecho de la igualdad solo depende de Δ y de las propiedades ópticas del ambiente y del sustrato, pero no de las de la película.

A los parámetros ajustables que no pueden ser resueltos individualmente se les denomina dependientes. En el ejemplo anterior d y n_1 son parámetros dependientes.

En cualquier caso, cuando se aplica el método de ajuste representado por la ecuación (3.47), al problema anterior siempre se obtiene una solución, es decir una pareja de valores de d y n_1 . Sin embargo, dicha solución no es única, pudiendo obtenerse otras soluciones modificando los parámetros iniciales del ajuste. El problema anterior es un claro ejemplo de una situación donde existen infinitas soluciones, es decir, infinitas parejas de valores de d y n_1 que se ajustan correctamente a los datos experimentales. Para poner de manifiesto este problema

en sistemas más complejos se necesita un tratamiento estadístico como el que se describe a continuación.

Volvamos a problema más general correspondiente a una película isotrópica absorbente situada en la interfase aire-agua. En este caso, se disponen de dos parámetros experimentales Δ y Ψ , que pueden ser medidos a diferentes ángulos de incidencia ϕ_0 , existiendo tres incógnitas, d , n_1 y k_1 . En primer lugar se efectúa el ajuste numérico representado por la ecuación (3.47), determinándose

$$S = M(d, n_1, k_1)_{\text{minimo}} \quad (3.49)$$

siendo necesario a continuación efectuar una medida de la bondad del ajuste.¹⁰⁹

Para ello se definen las matrices

$$C = \begin{pmatrix} C_{dd} & C_{dn} & C_{dk} \\ C_{dn} & C_{nn} & C_{nk} \\ C_{dk} & C_{nk} & C_{kk} \end{pmatrix} \quad B = C^{-1} \quad (3.50)$$

donde cada uno de sus elementos corresponden a

$$C_{ab} = \sum_i \left[\frac{\partial[\Delta + \Psi]}{\partial a} \right] \left[\frac{\partial[\Delta + \Psi]}{\partial c} \right] \quad (3.51)$$

representando a y b cualquiera de los parámetros de ajuste, es decir d , n_1 y k_1

La desviación standard vendrá dada por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{N - p}} \quad (3.57)$$

donde N es el número de datos experimentales y p el número de parámetros ajustable (3 en nuestro caso). La desviación standard correspondiente a cada uno de los parámetros ajustables vendrá dada por:¹⁰⁹

$$\sigma_d = \sigma \sqrt{\frac{1}{C_{dd}}} \quad \sigma_n = \sigma \sqrt{\frac{1}{C_{nn}}} \quad \sigma_k = \sigma \sqrt{\frac{1}{C_{kk}}} \quad (3.58)$$

Por último, el coeficiente de correlación o dependencia entre las diferentes parejas de parámetros ajustados serán:

$$\rho_{dn} = \frac{(B_{2,1})^2}{B_{2,2}B_{1,1}} \quad \rho_{dk} = \frac{(B_{1,3})^2}{B_{3,3}B_{1,1}} \quad \rho_{nk} = \frac{(B_{2,3})^2}{B_{2,2}B_{3,3}} \quad (3.59)$$

donde $B_{i,j}$, representan cada uno de los elementos de la matriz B . Valores de ρ_{ij} próximos a 1 indican una alta dependencia de los parámetros correspondientes, resultando en estos casos que existen infinitas soluciones para el problema considerado.

Se ha encontrado, para los sistemas DMPA:NiTMPyP y DOMA:TSPP, analizados en esta Memoria, que corresponden a películas de Langmuir que muestran absorción, una alta dependencia (muy próxima a uno) entre los parámetros ajustables. Es decir, las medidas de Δ y Ψ a diferentes ángulos de incidencia ϕ_0 , no permiten obtener una solución única para las incógnitas n_1 , k_1 y d . La razón de este fenómeno se debe fundamentalmente a lo extremadamente delgadas que son estas películas. Es estos casos, las medidas de Ψ , aunque significativas, son poco sensibles a pequeñas variaciones del espesor o de los parámetros ópticos de la película (ver Figura 3.7), por lo que en la práctica el procedimiento anterior de ajuste numérico no puede ser aplicado, tal como sucede para películas de Langmuir no absorbentes. El problema no es de tipo matemático, sino experimental, y si se pudiera reducir el error experimental de medida, el procedimiento de ajuste si sería factible.

Debido a las dificultades anteriormente expuestas, se ha utilizado un segundo procedimiento para la obtención de las soluciones. Este ha consistido en promediar una gran cantidad de valores experimentales de Δ y Ψ . Con estos valores promedio y dándole valores a n_1 , se han resuelto numéricamente las ecuaciones elipsométricas obteniéndose d y k_1 . Aunque esto se hace utilizando métodos numéricos (método de los gradientes conjugados),¹⁰⁷ las soluciones pueden considerarse exactas, ya que pueden obtenerse con la precisión deseada. Asimismo, puede comprobarse que para un trío dado de valores de Δ , Ψ y n_1 , la solución en d y k_1 es única.

Trabajando de esta forma, y a partir de una pareja de valores experimentales,

Δ y Ψ , se obtienen las infinitas soluciones del problema, transformando dichos datos al dominio (d, n_1, k_1) . Una vez calculada esta colección de posibles soluciones, la solución real del problema se obtiene determinando el valor k_1 , a partir de mediciones experimentales adicionales. En efecto, k_1 puede ser determinado a partir de la absorción de la película (ver ecuación 3.3), la cual puede obtenerse directamente en la interfase aire-agua realizando espectros de reflexión.

4. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS: MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS

Las metalo-porfirinas y metalo-ftalocianinas son objeto de numerosos estudios, entre otras razones, por su actividad electrocatalítica en reacciones como la reducción del oxígeno,^{110,111} la oxidación de hidracina,¹¹² tioles,^{113,114} etc. Un método ampliamente utilizado para inmovilizar estos macrociclos sobre electrodos consiste en su electropolimerización, lo que con frecuencia aumenta la estabilidad del electrodo modificado y mejora su actividad catalítica.¹¹⁵

La fabricación de electrodos químicamente modificados con películas delgadas de porfirinas y metaloporfirinas ha despertado recientemente gran interés, debido a sus potenciales aplicaciones como sensores químicos,¹¹⁶ dispositivos microelectrónicos,¹¹⁷ fotoconductores¹¹⁸ y conversores energéticos.¹¹⁹ La inmovilización de materiales sobre electrodos puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos, entre los que destacan uniones covalentes entre reactivo y electrodo, quimiadsorción y electropolimerización. Sin embargo, las películas depositadas mediante electropolimerización muestran mayor estabilidad química y electroquímica que las monocapas adsorbidas.

La electropolimerización de porfirinas es un método sencillo y ampliamente utilizado, que permite fijar el espesor de la película sin más que controlar las condiciones experimentales. En función de la estructura de las porfirinas, es posible preparar polímeros mediante uniones a través de los grupos periféricos,¹²⁰ o a través de ligandos unidos al metal central.¹²¹

En el Capítulo 4 de esta Memoria se describe la deposición electroquímica sobre electrodos ITO de varias M-porfirinas (siendo M = Ni, Co), así como el comportamiento electroquímico de estos electrodos modificados, sus propiedades conductoras y catalíticas. La descripción de la polimerización electro-oxidativa en medio alcalino de las porfirinas de Ni estudiadas ha sido descrita por Bedioui y col.¹²² La metodología propuesta por estos autores se ha empleado tanto en la electrodeposición de porfirinas de Ni como de Co.

Para ello, la voltametría cíclica (VC) ha sido utilizada para preparar electrodos modificados con películas de porfirinas, comprobar la estabilidad de estas películas electrodepositadas, y cuantificar la concentración de las moléculas de porfirina. Asimismo, mediante voltametría cíclica se han estudiado las propiedades conductoras y/o catalíticas de los electrodos así modificados. Con este propósito se han transferido sobre el electrodo modificado, mediante la técnica LB, monocapas de diferente naturaleza cuyas propiedades electroquímicas son conocidas.^{123,124}

A partir de la combinación de los resultados obtenidos mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas, ha sido factible realizar una propuesta sobre la posible organización y estructura de las películas. La metodología empleada en la cuantificación de las películas depositadas sobre el electrodo de trabajo ha consistido en efectuar la integración de los picos obtenidos. De esta forma, es posible determinar concentraciones superficiales y, en el caso de las películas LB, compararlas con las existentes en la interfase aire-agua en el momento de la transferencia. Los aspectos teóricos de estos estudios se describen en el Capítulo 4 de esta Memoria.

5. DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES

5.1 Antecedentes

Desde la década de los años 60 se han desarrollado numerosos estudios sobre electroluminiscencia de compuestos orgánicos. Estas investigaciones han permitido identificar y comprender algunos de los procesos básicos por los que se produce este fenómeno. En 1987, Tang y Van Slyke⁴ obtuvieron el primer OLED (Organic Light-Emitting Diode) basado en una película de tris(8-hidroxiquinolinato) de aluminio (Alq_3), el cual emitía luz verde de forma intensa. Ya en 1996, estos investigadores de la compañía Eastman Kodak habían conseguido mejorar la estabilidad del dispositivo¹²⁵ mediante la adición de nuevas capas, llegando a obtener tiempos de vida media de hasta 4000 horas. Paralelamente, Burroughes y col.¹²⁶ fabricaban el primer diodo emisor de luz basado en un polímero Π -conjugado, poli(fenilvinil) (PPV), cuya ventajas principales eran que sustituía el costoso proceso de la evaporación por el de *spin-coating*, y que permitía aumentar las dimensiones del dispositivo. A lo largo de estos años se ha trabajado de forma intensa en la mejora del funcionamiento y rendimiento de los OLEDs, gracias a los avances desarrollados tanto en los procesos de deposición de las películas como en la síntesis y purificación de moléculas activas.

Son varias las técnicas que pueden ser empleadas para la deposición de las películas en OLEDs, destacando la evaporación térmica para moléculas de bajo peso molecular, *spin-coating* y *disolución casting* para polímeros o mezclas de varias sustancias, y la técnica de Langmuir-Blodgett para ambos tipos de moléculas. Además, Östergard y colaboradores diseñaron un dispositivo electroluminiscente en el que depositaban el polímero activo (PPV) electroquímicamente sobre el ánodo mediante voltametría cíclica.^{127,128} Más recientemente, la técnica de autoensamblaje ha sido utilizada para incorporar un derivado de ftalocianina a un ánodo de oro,¹²⁹ mejorando de esta forma la inyección de huecos desde el electrodo. Sin embargo, la técnica de Langmuir-Blodgett se revela como una de las pocas tecnologías existentes que permiten la

manipulación de un material a nivel molecular. Así, esta técnica no sólo ofrece la posibilidad de fabricar películas delgadas de orientación y espesor controlables y con un elevado grado de ordenamiento, sino que además permite la preparación de hetero-estructuras mediante la deposición sucesiva de monocapas desde la interfase aire-agua. Ouyang y colaboradores han realizado un intenso trabajo en la fabricación de OLEDs basados en películas LB de derivados anfífilicos de 8-hidroxiquinolatos,^{130,131} estudiando la influencia que ejercen el espesor y la presión superficial de transferencia en la eficiencia del dispositivo.¹³² Stubb y colaboradores prepararon dispositivos electroluminiscentes mediante la técnica LB, en los cuales utilizaron una matriz polimérica inerte o un ácido graso, con el fin de alojar uno o más compuestos, bien el material emisor¹³³ o bien el material transportador de carga,¹³⁴ que por sí solos no pueden formar monocapas en la interfase aire-agua. Asimismo, la técnica LB ha sido utilizada para insertar en el dispositivo películas aislantes con el fin de controlar la inyección de huecos o electrones en el diodo,¹³⁵ o bien para introducir una separación física entre el metal cátodo y el material emisor,^{136,137} aumentando de forma muy significativa la eficiencia del OLED. En 1995, Dyreklev y col. demostraron la emisión de electroluminiscencia polarizada en un diodo emisor de luz basado en un derivado de politiofeno orientado.¹³⁸ Un dispositivo de este tipo puede ser especialmente útil en las pantallas LCD convencionales, puesto que de esta forma se evitaría el uso de polarizadores en el sistema. En este sentido, el grupo de Bolognesi ha desarrollado diodos emisores de luz polarizada haciendo uso de la técnica LB,¹³⁹ relacionando la orientación del polímero sobre el soporte sólido con la electroluminiscencia polarizada generada en estos dispositivos.^{140,141}

5.2 Estructura Básica de los OLEDs

Anteriormente se ha descrito el fenómeno de la *Fotoluminiscencia* (apartado 2.7 de esta Introducción), la cual implica emisión de luz por un material que ha sido excitado previamente por una fuente de energía luminosa. Por otra parte, la *Electroluminiscencia* es la emisión de luz por parte de un material cuando es

sometido a la acción de un campo eléctrico. Condición indispensable para que una molécula pueda generar electroluminiscencia es que sea fotoluminiscente, siendo el estado excitado responsable de la emisión el mismo que en la fluorescencia o fosforescencia.

La estructura básica de un OLED consiste en una o más películas orgánicas semiconductoras situadas entre dos electrodos. El cátodo está constituido por un metal o aleación de metales de baja función de trabajo (Al, Ca, Li-Al, Mg-Ag...), depositado mediante evaporación térmica a vacío, siendo su función la inyección de electrones en el dispositivo. El ánodo es un conductor de alta función de trabajo y ópticamente transparente, de forma que puedan detectarse a través de su superficie los fotones generados. Suele emplearse una película de ITO depositada sobre soporte vidrio o plástico mediante *sputtering* o evaporación por bombardeo de electrones.

Una primera clasificación de los OLEDs puede realizarse en función de la naturaleza de las películas orgánicas empleadas. De esta forma, se distingue entre OLEDs basados en moléculas orgánicas de bajo peso molecular –*small molecule devices*–, y basados en polímeros orgánicos –*organic polymer devices*–. La elección de la técnica de deposición de una película orgánica dependerá fundamentalmente de la naturaleza del material. Así, lo más habitual es utilizar *spin-coating* en el caso de polímeros, y evaporación térmica para moléculas pequeñas.

5.3 Funcionamiento de un OLED: Generación de Electroluminiscencia

A continuación se realiza un recordatorio de algunos conceptos como inyección y migración de huecos (h^+), de electrones (e^-), y formación de excitones.

Supóngase un dispositivo de una sola película de naturaleza polimérica, situada entre ánodo y cátodo (electrodo inyector de h^+ y de e^- , respectivamente). En esta situación, el material polimérico debe realizar varias funciones: transporte de los h^+ y e^- inyectados desde los electrodos, recombinación de ambos, y formación de excitones. Los niveles energéticos HOMO y LUMO de este material

semiconductor equivalen a las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, de un semiconductor inorgánico. Si ahora quitamos un electrón e^- a la película del nivel ocupado de más alta energía (HOMO), la situación equivaldría a oxidar una unidad, y formar por tanto el radical catión correspondiente. Este e^- puede ser sustituido por uno de la unidad monomérica vecina, y así sucesivamente, convirtiéndose en un conductor eléctrico. Esta función, extracción de e^- de la película, la realiza el ánodo. Se genera de este modo un flujo de electrones hacia el electrodo positivo, o lo que es igual, un flujo de cargas positivas o ausencia de cargas negativas hacia el cátodo. La falta de un e^- en la película es equivalente a la presencia de un hueco, h^+ , cuya carga es $+1$. Por otro lado, la función del cátodo es introducir un e^- al sistema, el cual ocupa el nivel energético LUMO. Al igual que ocurre con el h^+ , el e^- pasa de una unidad monomérica a otra vecina, produciéndose la reducción secuencial de éstas, y se establece una corriente de electrones desde el electrodo negativo al positivo.

Este proceso se representa en la Figura 5.1, donde bajo la acción de un campo eléctrico externo, e^- y h^+ se mueven en direcciones opuestas. La tendencia de un e^- que se mueve en el nivel LUMO será siempre la de ocupar el nivel de menor energía posible, mientras que un h^+ situado en el HOMO tenderá a ocupar niveles vacíos más energéticos. Se puede afirmar que el ánodo es un electrodo inyector de h^+ y el cátodo de e^- .

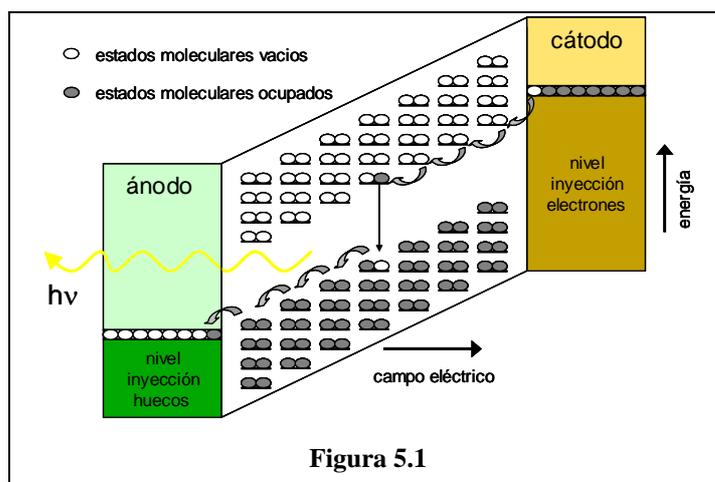


Figura 5.1

Cuando un e^- que se mueve en el LUMO y un h^+ que lo hace en el HOMO se encuentran próximos en el espacio, se produce una interacción de tipo coulombica que da lugar a la formación de un par h^+e^- , el cual posee una menor energía debido al aumento de la estabilidad. El par h^+e^- se denomina *excitón*, y se comporta como una partícula eléctricamente neutra que puede ser creada y extinguida, y posee movilidad, pudiendo difundirse a través de la película. La creación de excitones dentro del dispositivo es el motor del funcionamiento de un LED, tanto inorgánico como orgánico. El excitón formado puede estar, en función del spin, en estado singlete o triplete, siendo las probabilidades de formación de ambos estados 25 y 75%, respectivamente. De esta forma, la eficiencia máxima teórica de un dispositivo electroluminiscente fluorescente sería del 25%. Además, un material que pueda emitir desde el estado triplete podría, en teoría, proporcionar al dispositivo una eficiencia del 100%.

Finalmente, el excitón decae hasta el estado electrónico fundamental de forma radiativa (emitiendo un fotón) o no radiativa. Como el ánodo es un electrodo ópticamente transparente, la emisión radiativa de fotones puede escapar y ser detectada a su través. La energía del fotón generado será responsable del color de la luz emitida, y corresponde aproximadamente a la diferencia energética entre los niveles HOMO/LUMO del material emisor (también llamada *bandgap*).

La configuración electrónica del excitón no es el único factor que afecta a la eficiencia de un OLED, sino que se ha comprobado que las movilidades de h^+ y e^- en el seno del dispositivo influyen de forma crucial en el funcionamiento y la eficiencia de éste.²⁵ Así, en el diseño del dispositivo, es preciso procurar el equilibrio entre las movilidades de h^+ y e^- para que las recombinaciones sean efectivas y se produzcan en la zona deseada (es decir, en el material emisor). Este equilibrio se consigue mediante la modificación de la estructura del diodo, añadiendo nuevas películas, mezclando dos o más compuestos en una misma capa, etc., de forma que se incrementen o disminuyan dichas movilidades.

5.4 Materiales Utilizados en OLEDs

La elección de los materiales se realiza en base a la/s función/es que deben realizar en el conjunto del dispositivo: (i) transporte de e^- , (ii) transporte de h^+ , (iii) formación de excitones mediante recombinación de ambos, y (iv) emisión de fotones.

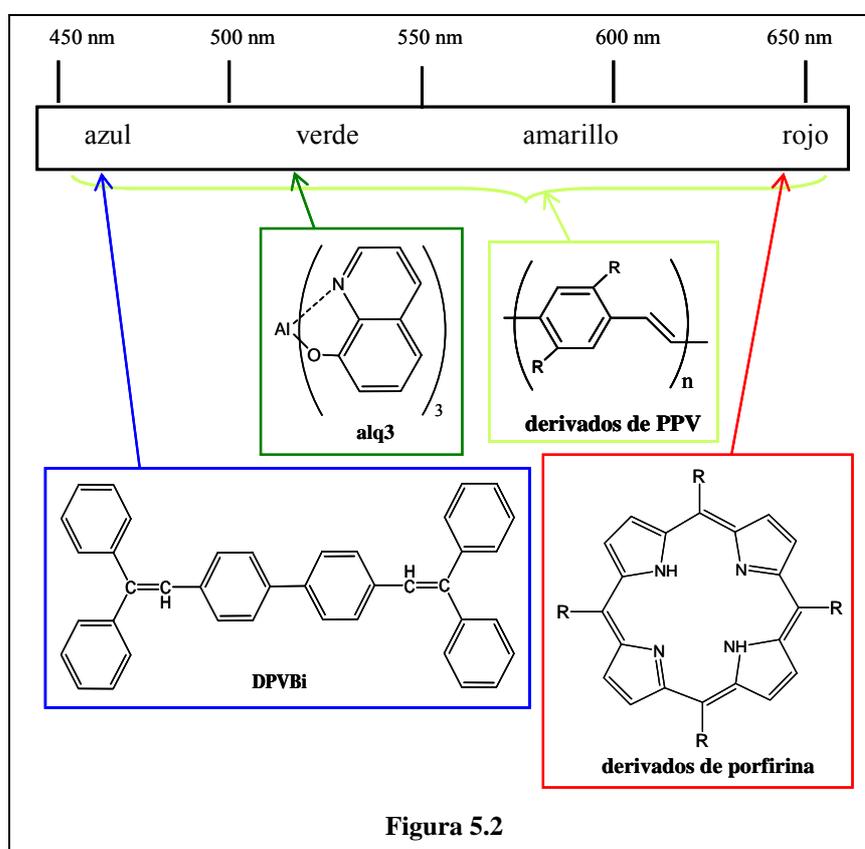
5.4.1 Moléculas Emisoras de Luz (ME)

Existe una enorme variedad de compuestos orgánicos que pueden ser empleados como materiales electroluminiscentes.^{142,143} La mayoría de las moléculas orgánicas luminiscentes son compuestos π -conjugados, o lo que es lo mismo, materiales con enlaces sencillos y dobles, o sencillos y triples, alternados en el conjunto de la molécula o en el esqueleto del polímero. La síntesis orgánica es, actualmente, una ciencia enormemente versátil que permite la modificación de un material y por tanto de sus propiedades ópticas y electrónicas, variando el *bandgap* entre los niveles HOMO/LUMO y por ende la emisión luminiscente. Las moléculas electroluminiscentes pueden dividirse en cuatro grupos: (i) polímeros conjugados, (ii) polímeros con cromóforos intercalados en la cadena principal, (iii) polímeros con grupos cromóforos anclados por medio de cadenas laterales y (iv) compuestos de bajo peso molecular.

Para que un compuesto pueda ser empleado en OLEDs, debe poseer un alto rendimiento luminiscente, es decir, que el mecanismo de desactivación de excitación sea eminentemente radiativo. En la Figura 5.2 se muestran, a modo de ejemplo, las estructuras de varios compuestos que pueden emplearse como moléculas emisoras en diferentes regiones del espectro visible.

Así, un material electroluminiscente que emite en la región del azul es el 1,4-bis(2,2-difenilvinil) benceno (DPVBi), en la región espectral del verde destaca el tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio (Alq_3), y derivados de porfirinas y ftalocianinas como moléculas orgánicas luminiscentes en el rojo. Por último, resaltar la familia de derivados del polímero poli(*p*-fenilvinileno) (PPV), ya que la modificación química de los sustituyentes del anillo aromático da lugar a un amplio

abánico de compuestos electroluminiscentes, entre los que destacan los derivados de CN-PPV, cuya emisión electroluminiscente abarca la práctica totalidad de la región del espectro visible, llegando incluso al IR cercano.¹⁴² Siguiendo esta línea, se están realizando esfuerzos considerables en el desarrollo de OLEDs poliméricos, donde es posible modular el color de emisión mediante la modificación de la estructura del polímero empleado.¹⁴²⁻¹⁴⁴



5.4.2 Materiales Transportadores de Huecos (MTH)

Un compuesto transportador de huecos se caracteriza por poseer bajo potencial de ionización y baja afinidad electrónica. En general, las moléculas orgánicas transportadoras de huecos son aminas aromáticas (generalmente terciarias), si bien existen excepciones como se muestran en los ejemplos de la

Figura 5.3.

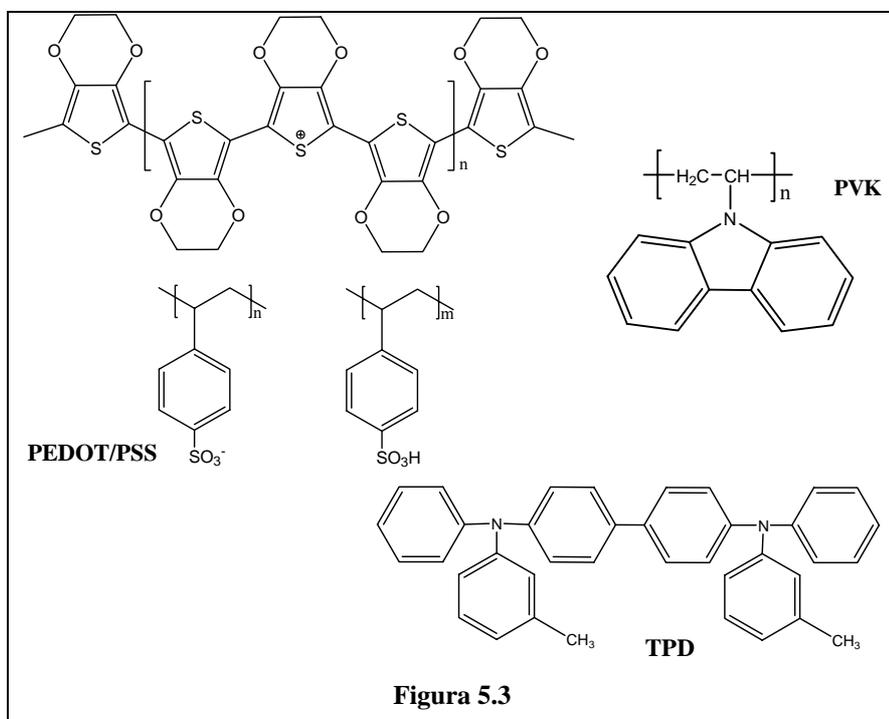


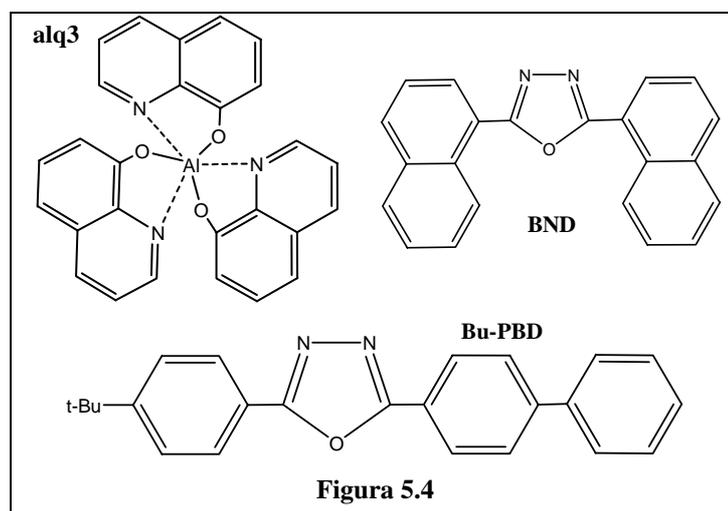
Figura 5.3

Entre los MTH poliméricos cabe destacar por un lado el comercializado con el nombre de Baytron® P, poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con sulfonato de poliestireno (PEDOT/PSS), y por otro el poli(N-vinilcarbazol) (PVK). En cuanto a moléculas orgánicas de bajo peso molecular, una de las más usadas es la N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-bis(fenil)benzidina (TPD), aunque también puede utilizarse su forma polimérica (p-TPD). No obstante, la TPD tiene el inconveniente de que recrystaliza a baja temperatura (65°C), lo que perjudica la estabilidad y tiempo de vida del dispositivo.²⁵

5.4.3 Materiales Transportadores de Electrones (MTE)

Para la mejorar de la inyección y/o movilidad de electrones, se ha de utilizar un material con gran afinidad electrónica, igual o mayor que la del material luminiscente. En OLEDs, los materiales más ampliamente empleados son los derivados de oxadiazoles, ya que debido a su deficiencia electrónica son poco

dados a aceptar h^+ y sí e^- . Destacan en esta familia el 2-(4-bifenil)-5-(4-tercbutilfenil)-1,3,4-oxadiazol (Bu-PBD) y 2,5-bis(2-naftil)-1,3,4-oxadiazol (BND). Sin embargo, el material más extensamente utilizado en OLEDs ha sido el tris(8-hidroxiquinolinato) de aluminio (alq_3), no sólo debido a sus excelentes propiedades transportadoras de electrones, sino que al ser además luminiscente puede realizar tanto el transporte de e^- como la emisión de radiación. La Figura 5.4 muestra las estructuras moleculares de los compuestos mencionados. En algunos casos, los MTE no sólo actúan como transportadores de electrones, sino que también bloquean la migración de huecos hacia el cátodo.



5.4.4 Niveles Energéticos HOMO/LUMO de un Material

Actualmente pueden encontrarse en bibliografía datos correspondientes a los niveles energéticos HOMO/LUMO de una gran diversidad de compuestos. Estos niveles HOMO y LUMO, o lo que es equivalente, las energías de ionización y afinidad electrónica de un material, pueden ser calculados mediante diferentes métodos, como cálculos computacionales,¹⁴⁵ espectroscopía fotoeléctrica ultravioleta (UPS) o mediante la combinación de medidas de espectroscopía de absorción y voltametría cíclica (VC), tal y como se detalla a continuación.

La VC se emplea para estudiar el comportamiento electroquímico de un

material concreto, en disolución o formando una película; el voltograma obtenido permite obtener las barreras teóricas que ofrece el compuesto a la inyección de huecos y electrones. Así, lo más habitual es considerar el potencial al comienzo de la onda de oxidación como el potencial de ionización, utilizando el par ferroceno/ferrocenium (FOC) como el potencial redox interno (-4.8eV) y refiriendo todos los potenciales al mismo electrodo de referencia. De esta forma, la energía del orbital HOMO viene dada por

$$HOMO = E_{onset}^{ox} + 4.8 \quad (5.1)$$

El *bandgap* de un compuesto (E_0^{opt}) es la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO, y puede ser determinada realizando una extrapolación en el espectro de absorción, es decir, hallando la longitud de onda a la que el material comienza a absorber. Para expresar la energía de la radiación en eV se utiliza la siguiente conversión

$$E_0^{opt} (eV) = \frac{1237}{\lambda (nm)} \quad (5.2)$$

y la energía del orbital LUMO toma el valor:

$$LUMO = HOMO - E_0^{opt} \quad (5.3)$$

5.5 Diseño de un OLED: de una Sola Capa y Multicapa

El diseño de la estructura de un OLED puede variar desde el caso más sencillo, *una sola capa* entre los electrodos, a un gran abanico de posibilidades en el diseño de dispositivos *en multicapa*. En este último caso, las películas orgánicas se depositan sobre el ánodo de forma secuencial, utilizando para cada una la técnica más adecuada.

5.5.1 OLED Homoestructurales o de una Sola Capa

Cuando un dispositivo electroluminiscente consta de una única película entre cátodo y ánodo, se presentan dos variantes: (1) que la película esté formada de un solo material que realiza todas las funciones, y (2) que esté compuesta de una

mezcla o amalgama de dos o más materiales.

Película formada por un único componente.

La deposición de una película semiconductora sobre el ánodo puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, algunas de ellas descritas en esta Introducción (*spin-coating*, *disolución casting*, técnica de Langmuir-Blodgett, evaporación térmica, etc.). El material debe permitir de forma satisfactoria la inyección h^+ y e^- desde los electrodos, el transporte de ambos, la recombinación de las cargas, formación de excitones y por último la emisión de radiación electroluminiscente. Este mecanismo puede visualizarse en la Figura 5.1.

Película formada por más de un componente.

La preparación sobre el ánodo de una película que contiene más de un material puede realizarse de dos formas, bien mediante *spin-coating* de una disolución que los contiene, o bien mediante la evaporación conjunta de ellos, siendo en ambos casos de gran importancia la composición relativa de la mezcla. La situación más habitual es mezclar un MTH con un MTE, y dopar con una sustancia electroluminiscente, en proporciones adecuadas. No obstante, cuando el material electroluminiscente posea buenas propiedades transportadoras de h^+ ó e^- , puede prescindirse de uno de ellos. Asimismo, está muy desarrollado el empleo de matrices poliméricas

óptica y eléctricamente inertes, cuya función es la dispersión de materiales en su interior. Destaca entre otros el polímero inerte polimetilmetacrilato (PMMA), extensamente utilizado en OLEDs.¹³⁹

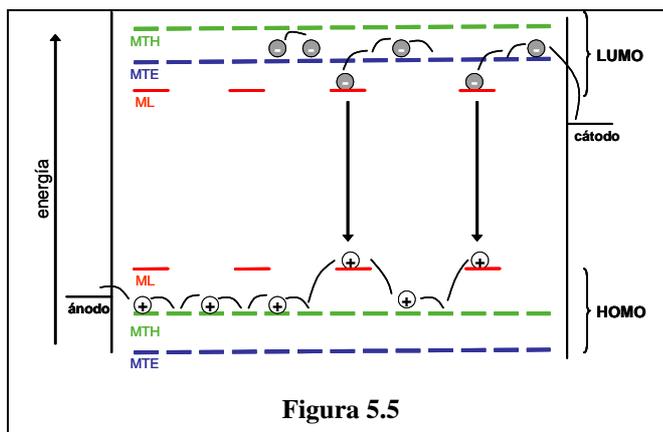


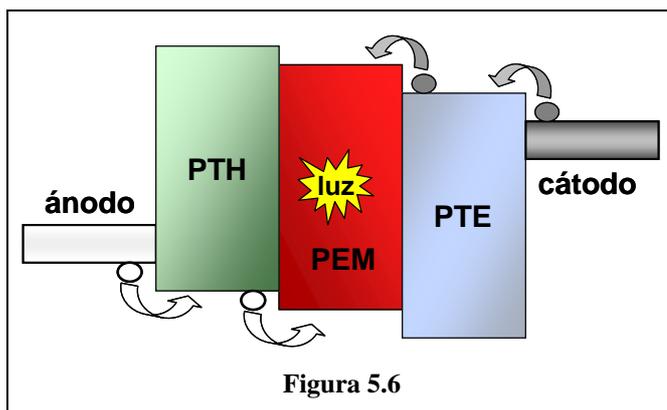
Figura 5.5

En la Figura 5.5 se esquematiza el mecanismo por el que se genera emisión cuando los materiales emisor, transportador de e^- y de h^+ , forman una sola película entre cátodo y ánodo.

En el caso de que existan impurezas en la película, cuyas energías HOMO o LUMO sean mayor o menor, respectivamente, que las energías del material emisor, pueden captar o atrapar cargas, disminuyendo la posibilidad de recombinación y por tanto la eficiencia del diodo.

5.5.2 OLED Heteroestructurales o de Multicapa

La deposición secuencial de las diferentes películas orgánicas se realiza mediante la técnica más adecuada en cada caso, siempre que exista compatibilidad



entre ellas. En la Figura 5.6 se muestran las energías relativas de los niveles HOMO/LUMO que deben poseer los ME, MTH y MTE para que el proceso de generación de radiación sea factible.

Las películas transportadoras de electrones (PTE) y de huecos (PTH) favorecen la inyección de cargas desde los electrodos, puesto que disminuyen las barreras energéticas que existen entre el LUMO del ME – función de trabajo del cátodo, y HOMO del ME – función de trabajo del ánodo, respectivamente. Además de mejorar la movilidad de electrones y huecos, impiden al mismo tiempo el transporte de cargas en la dirección opuesta.

5.6 Caracterización de un OLED

5.6.1 Curvas I - V - L

Las características I - V de un dispositivo EL están afectadas por diferentes factores como son la función de trabajo de ánodo y cátodo, así como afinidad electrónica y potencial de ionización, densidad de cargas y movilidad de h^+ y e^- de la película orgánica semiconductor.

La inyección de cargas desde los electrodos puede responder a diferentes posibles mecanismos. Entre ellos, los más habituales son la *inyección térmica Schottky* (relaciona la densidad de corriente j con el voltaje V) e *inyección túnel Fowler-Nordheim* (relaciona la densidad de corriente j con el campo eléctrico E), ambos basados en la teoría de semiconductores inorgánicos. La descripción teórica de estos mecanismos de inyección de cargas está desarrollada ampliamente en la bibliografía existente.^{25,146,147}

En la caracterización de un dispositivo electroluminiscente hay dos parámetros de enorme importancia. Así, se define V_I como el potencial al que la corriente comienza a aparecer en una representación I - V semilogarítmica; de igual forma, se define V_L como el potencial al que se detecta luminiscencia en una curva L - V semilogarítmica. Ambos potenciales pueden o no coincidir, en función de que la inyección de cargas desde los electrodos esté o no equilibrada.

El espesor de una o varias películas semiconductoras que se sitúan entre dos electrodos (ánodo y cátodo) puede calcularse mediante medidas capacitivas, y viene dado por

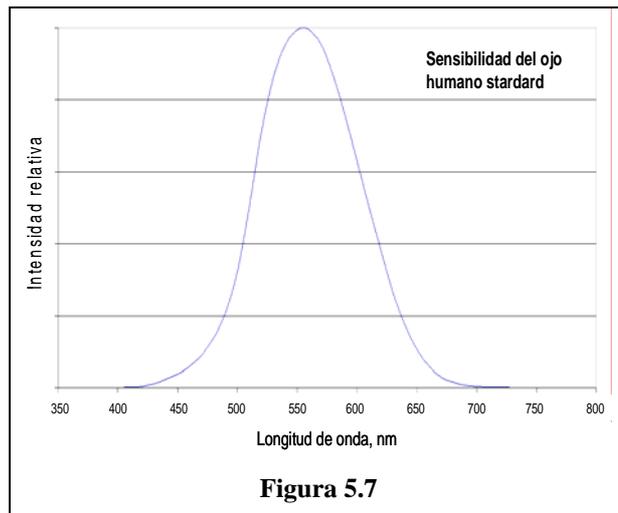
$$d = \frac{\varepsilon \cdot S}{C} = \frac{k \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{C} \quad (5.4)$$

donde d es el espesor de la película semiconductor, S el área de contacto de los electrodos, C la capacidad medida experimentalmente, ε es la constante de permitividad del material semiconductor, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C}{V \cdot m}$ la permitividad en el vacío, y k la constante dieléctrica del material.

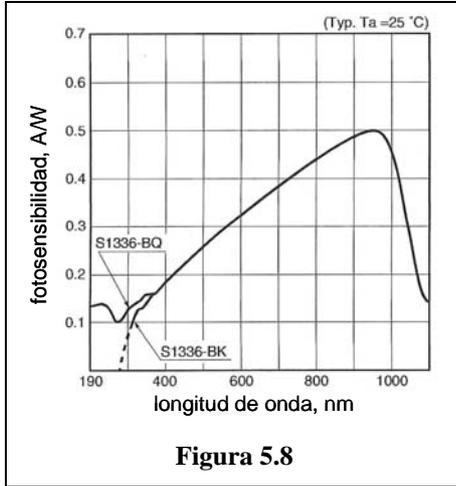
En parte de las experiencias detalladas en el Capítulo 5 de esta Memoria, se ha calculado mediante este método el espesor total de las películas orgánicas semiconductoras que forman parte de un OLED heteroestructural. Para ello, y dado que las capacidades individuales de cada película son aditivas, se ha realizado la aproximación de considerar una misma constante dieléctrica, que para la mayoría de materiales orgánicos tiene un valor de $k \approx 3$.

5.6.2 Medida de la Electroluminiscencia

Actualmente son dos las tendencias que se siguen en la caracterización de dispositivos electroluminiscentes. Por un lado están los investigadores que emplean técnicas físicas de medición de la radiación electroluminiscente, como detectores, describiendo el dispositivo mediante *unidades radiométricas*. Sin embargo, lo más habitual es enfocar la situación desde el punto de vista de su aplicabilidad, es decir, considerar un OLED como un dispositivo visual cuyo fin es ser detectado por el ojo humano. En este caso, la caracterización de un



OLED se realiza a través de *unidades fotométricas*, cuyas definiciones encuentran apoyo en la fotosensibilidad o *respuesta del ojo humano* (ver Figura 5.7). Sin embargo, cuando se utilizan detectores físicos, la respuesta puede ser muy diferente, incluso plana en un rango considerable de energía. En este sentido, las casas comerciales están realizando en la actualidad un gran esfuerzo en el diseño de detectores que simulen la respuesta del ojo humano.



En las experiencias descritas en el Capítulo 5 de esta Memoria se ha empleado un detector de silicio calibrado, cuya respuesta o fotosensibilidad $R(\lambda)$ se muestra en la Figura 5.8 (tomada de la página web de la casa comercial). La cantidad de luz detectada se midió en un caso como *fotocorriente* o número de fotones detectados, I_{for} (en amperios), y en otro como *potencia óptica* o *flujo radiante*,

P_{OLED} (en vatios), llamada *irradiancia* cuando se normaliza por unidad de área (en W/m^2). Así como el valor de fotocorriente I_{for} debe ser corregido, la P_{OLED} ya considera el calibrado del detector, es decir, la magnitud medida en vatios corresponde a la energía total de los fotones emitidos, puesto que

$$R(\lambda) = \frac{I_{\text{for}}(\lambda)}{P_{\text{OLED}}} \quad (5.5)$$

siendo

$$P_{\text{OLED}}(\lambda) = N_{\text{for}} \times h\nu \quad (5.6)$$

donde $R(\lambda)$ es la respuesta del detector en un intervalo entre λ y $d\lambda$, $I_{\text{for}}(\lambda)$ es la fotocorriente detectada entre λ y $d\lambda$, N_{for} es la fotocorriente total emitida entre λ y $d\lambda$, P_{OLED} es la potencia óptica total emitida por el OLED, y $h\nu$ es la energía del fotón, que ha de seleccionarse previamente en el medidor de potencia óptica, y corresponde al máximo de la banda de emisión del compuesto fluorescente. La fotosensibilidad $R(\lambda)$ del detector de Si calibrado empleado en este trabajo se muestra en la Figura 5.8.

El lumen (lm) es la magnitud fotométrica equivalente del vatio, y está directamente relacionada con la sensibilidad del ojo humano. Así, tal y como se observa en la Figura 5.7, el máximo de la curva se obtiene a 555 nm, y cae a ambos lados a 380 nm y 750 nm aproximadamente. La conversión de *flujo radiante* (W) a

flujo luminoso (lm) se realiza mediante un factor de conversión, asignándole un valor de 683 lm/W al pico a 555 nm. Los valores de este factor de conversión para cada longitud de onda están calculados en bibliografía.

La *eficiencia cuántica externa* (η_{ext}) es la relación entre el número de fotones emitidos y el número de electrones inyectados en el OLED. Para calcularla, es preciso conocer la $R(\lambda)$ del detector empleado, ya que la fotocorriente detectada es menor que la emitida, y es este valor el que ha de emplearse en el cálculo de η_{ext} . Por otro lado, la *eficiencia cuántica interna* (η_{int}) es la relación entre el número total de fotones generados en el OLED y el número de electrones inyectados. Ambas difieren entre sí en una fracción de luz que logra salir del dispositivo, y este factor puede calcularse de forma aproximada a partir del índice de refracción del material emisor²⁵

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \frac{1}{2n^2} \quad (5.7)$$

Sin embargo, el cálculo de η_{int} a partir de la ecuación (5.7) no es del todo correcto, ya que pueden producirse otros fenómenos, como reabsorción de fotones emitidos, que no han sido tenidos en cuenta.¹⁴⁸

En bibliografía pueden encontrarse revisiones que describen el conjunto de magnitudes radiométricas y sus equivalentes fotométricas empleadas en la actualidad, entre las que destaca la publicada recientemente por Forrest y col.¹⁴⁸

Bibliografía

- (1) Roberts, G. G. *Langmuir-Blodgett Films*; Plenum: New York, 1990.
- (2) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self Assembly*; Academic Press: San Diego, 1991.
- (3) Miyama, S.; Nalwa, H. S. *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach: Amsterdam, 1997.
- (4) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (5) Yang, Y. *MRS Bull.* **1997**, *22*, 31.
- (6) Stapff, I. H.; Stümpflen, V.; Wendorff, J. H.; Spohn, D. B.; Möbius, D. *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 613.
- (7) Gaines, G. L. J. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Wiley-Interscience: New York, 1966.
- (8) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*; Wiley-Interscience: New York, 1982.
- (9) Ishii, T. *Thin Solid Films* **1989**, *178*, 47.
- (10) Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H. Spectroscopy of Monolayer Assemblies. In *Physical Methods of Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1972; Vol. 1.
- (11) Knobler, C. M. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, *77*, 397.
- (12) Hönl, D.; Overbeck, G. A.; Möbius, D. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 419.
- (13) Hada, H.; Hanawa, R.; Haraguchi, A.; Jonezawa, Y. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 560.
- (14) Cordroch, W.; Möbius, D. *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 135.
- (15) Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, H.; Philp, D.; Preece, J. A.; Stoddart, J. F. *Langmuir* **1993**, *9*, 1534.
- (16) Martín, M. T.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 6554.
- (17) Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3701.
- (18) Hönl, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590.
- (19) Kaercher, T.; Hönl, D.; Möbius, D. *Orbit* **1995**, *14*, 17.
- (20) Kuhn, H.; Möbius, D. Monolayer Assemblies. In *Investigations of Surfaces and Interfaces*; Rossiter, B. W., Baetzold, R. C., Ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1993; Vol. IXB; pp 375.
- (21) Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1351.
- (22) Schulmann, J. H.; Waterhouse, R. B.; Spink, J. A. *Kolloid. Z.* **1956**, *146*, 77.
- (23) Kossi, C. N.; Leblanc, R. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 426.
- (24) Dooling, C. M.; Worsfold, O.; Richardson, T. H.; Tregonning, R.; Vysotsky, M. O.; Hunter, C. A.; Kato, K.; Shinbo, K.; Kaneko, F. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 392.
- (25) *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*; Springer-Verlag: New York, 2004.
- (26) Meyerhofer, D. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3993.
- (27) Lochel, B.; Maciossek, A.; Quenzer, H. J.; Wagner, B. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 237.
- (28) Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108.
- (29) Ng, V.; Lee, Y. V.; Chen, B. T.; Adeyeye, A. O. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 554.
- (30) Yen, A.; Smith, H. I.; Schattenburg, M. L.; Taylor, G. N. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 616.
- (31) Ishihara, Y.; Hirai, T.; Sakurai, C.; Koyanagi, T.; Nishida, H.; Komatsu, M. *Thin Solid Films* **2002**, *411*, 50.

- (32) Geng, Y. Y.; Gu, D. H.; Gan, F. X. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced technology* **2004**, *110*, 115.
- (33) Petty, M. C. In *Langmuir-Blodgett Films*; Roberts, G. G., Ed.; Plenum Publ. Co.: New York, 1990; pp 133.
- (34) Motschmann, H.; Teppner, R. Ellipsometry in Interface Science. In *Novel Methods to Study Interfacial Layers*; Möbius, D., Miller, R., Eds.; Elsevier, 2001.
- (35) Kuhn, H.; Försterling, H. D. *Principles of Physical Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- (36) Vandevyver, M.; Barraud, A.; Ruaudel-Teixier, A.; Maillard, P.; Gianotti, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*, 571.
- (37) Yoneyama, M.; Sugi, M.; Saito, M.; Ikegami, K.; Kuroda, S.; Izima, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, *25*, 961.
- (38) Möbius, D.; Orrit, M.; Grüniger, H.; Meyer, H. *Thin Solid Films* **1985**, *132*, 41.
- (39) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2 ed.; Oxford Science Publications: New York, 1999.
- (40) Czikkely, V.; Försterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207.
- (41) McRae, E. G.; Kasha, M. *J. Phys. Chem.* **1958**, *28*, 721.
- (42) McRae, E. G.; Kasha, M. *Physical Processes in Radiation Biology*; Academic Press: New York, 1964.
- (43) Scheibe, G. *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 567.
- (44) Jelly, E. E. *Nature* **1936**, *138*, 1009.
- (45) Czikkely, V.; Försterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 11.
- (46) Andrews, D. L. E. *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, 1990.
- (47) Ulman, A. In *Fourier Transform Infrared Spectrometry in Colloid and Interface Science*; ACS Symposium Series 447: Washington, D.C., 1991.
- (48) Nishikida, K.; Nishio, E.; Hannah, R. W. *Selected Applications of Modern FT-IR Techniques*; Gordon and Breach Publishers: Tokio, 1995.
- (49) Kattner, J.; Hoffmann, H. *Sampling Techniques for Vibrational Spectroscopy*; Wiley Interscience: New York, 2002; Vol. 2.
- (50) *The Porphyrins*; Academic Press: New York, 1978; Vol. III-A.
- (51) Zhang, Z.; Verma, A. L.; Yoneyama, M.; Nakashima, K.; Iriyama, K.; Ozaki, Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 4422.
- (52) Zhang, Z.; Yoshida, N.; Imae, T.; Xue, T.; Bai, M.; Jiang, J.; Liu, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 382.
- (53) Li, D.; Swanson, B. I.; Robinson, J. M.; Hoffbauer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6975.
- (54) Gouterman, M. *Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. In The Porphyrins*; Academic Press: New York, 1978; Vol. III.
- (55) Platt, J. R. *J. Opt. Soc. Am.* **1953**, *43*, 252.
- (56) Cornejo, G.; Ramirez, G.; Villagran, M.; Costamagna, J.; Trollund, E.; Aguirre, M. J. *J. Chil. Chem. Soc.* **2003**, *48*, 49.
- (57) Akins, D. L.; Zhu, H. R.; Guo, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5420.
- (58) Khairutdinov, R. F.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 761-769.
- (59) Qian, D.-J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *Thin Solid Films* **2001**, *397*, 266.
- (60) Gentemann, S.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; Holten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7363.
- (61) Takeda, J.; Ohya, T.; Sato, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 384.

- (62) Fonda, H. N.; Gilbert, J. V.; Cormier, R. A.; Sprague, J. R.; Kamioka, K.; Connolly, J. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7024-7033.
- (63) Kalyanasundaram, K. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2453-2459.
- (64) Kano, K.; Takei, M.; Hashimoto, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2181-2187.
- (65) Vergeldt, F. J.; Kochorst, R. B. M.; van Hock, A.; Schaafsma, T. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4397-4405.
- (66) Purrello, R.; Bellachio, E.; Gurrieri, S.; Laureci, R.; Raudino, A.; Scolaro, L. M.; Santoro, A. M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8852-8857.
- (67) Ojadi, E.; Selzer, R.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7783.
- (68) Hofstra, U.; Kochorst, R. B. M.; Schaafsma, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 555.
- (69) Xiaobin, P.; Jinwang, H.; Liangnian, J. *Chin. Sci. Bull.* **2000**, *45*, 418-421.
- (70) Akins, D. L.; Zhu, H. R.; Guo, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3612-3618.
- (71) Akins, D. L.; Özcelik, S.; Zhu, H.-R.; Guo, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14390.
- (72) Maiti, N. C.; Ravikanth, M.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17192.
- (73) Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528.
- (74) van Esch, J. H.; Feiters, M. C.; Peters, A. M.; Nolte, R. J. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5541.
- (75) Schick, A. G.; Schreiman, I. C.; Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; F., B. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1344.
- (76) Bull, R. A.; Bulkowski, J. E. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *92*, 1-12.
- (77) Frink, M. E.; Ferraudi, G. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 576.
- (78) Stelmakh, G. F.; Tsvirko, M. P. *ACS Symp. Ser.* **1986**, *321*, 119.
- (79) Zhang, Z.; Verma, A. L.; Nakashima, K.; Yoneyama, M.; Iriyama, K.; Ozaki, Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 5726-5731.
- (80) Zhang, Z.; Nakashima, K.; Verma, A. L.; Yoneyama, M.; Iriyama, K.; Ozaki, Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 1177-1182.
- (81) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Luttrull, D. K.; DeGraziano, J. M.; Boldt, N. J.; Van der Auweraer, M.; DeSchryver, F. C. *Langmuir* **1991**, 1483.
- (82) Qian, D.-J.; Nakamura, C.; Miyake, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 9615.
- (83) Box, S. G. *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *726*, 265.
- (84) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, The Netherlands, 1999.
- (85) Gersten, J. I.; Smith, F. W. *The Physics and Chemistry of Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- (86) Cabrera, J. M.; López, F. J.; Agulló, F. *Óptica Electromagnética*; Addison-Wesley Iberiamericana y Universidad Autónoma de Madrid., 1998.
- (87) Ducharme, D.; Max, J.-J.; Salesse, C.; Leblanc, R. M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1925.
- (88) Engelsen, D.; Koning, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1974**, *9*, 1603.
- (89) Ayoub, G. T.; Bashara, N. M. *J. Opt. Soc. Am.* **1978**, *68*, 978.
- (90) Dignam, M. J.; Moskovitts, M.; Stobie, R. W. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 3306.
- (91) Bootsma, G. A.; Meyer, F. *Surf. Sci.* **1969**, *14*, 52.
- (92) Ducharme, D.; Tessier, A.; Russev, S. C. *Langmuir* **2001**, *17*, 7529.
- (93) Rasing, T.; Hsiung, H.; Shen, Y. R.; Kim, M. W. *Phys. Rev. A* **1988**, *7*, 2732.
- (94) Paudler, M.; Ruths, J.; Riegler, H. *Langmuir* **1992**, *8*, 184.

- (95) Tronin, A.; Shapovalov, V. *Thin Solid Films* **1998**, 313-314, 785.
- (96) Drude, P. *The theory of optics*; Dover: New York, 1959.
- (97) Casson, B. D.; Bain, C. D. *Langmuir* **1997**, 13, 5465.
- (98) Bell, G. R.; Manning-Benson, S.; Bain, C. D. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 218.
- (99) Petrov, J. G.; Pfohl, T.; Möhwald, H. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 3417.
- (100) Knock, M. M.; Bain, C. D. *Langmuir* **2000**, 16, 2857.
- (101) Goates, S. R.; Schofield, D. A.; Bain, C. D. *Langmuir* **1999**, 15, 1400.
- (102) Ghaicha, J.; Leblanc, R. M.; Chattopadhyay, A. K. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10948.
- (103) Polverini, E.; Arisi, S.; Cavatorta, P.; Berzina, T.; Cristofolini, L.; Fasano, A.; Riccio, P.; Fontana, M. P. *Langmuir* **2003**, 19, 872.
- (104) Kim, M. W.; Sauer, B. B.; Yu, H.; Yaddanian, M.; Zografi, G. *Langmuir* **1990**, 6, 236.
- (105) Pfohl, T.; Möhwald, H.; Riegler, H. *Langmuir* **1998**, 14, 5285.
- (106) Cohn, R. F.; Wagner, J. W.; Kruger, J. *Appl. Opt.* **1988**, 27, 4664.
- (107) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes*, 2^a ed.; Cambridge University Press, 1997.
- (108) MathCad. 11 ed.; Mathsoft Engineering & Education, Inc., 2002.
- (109) Fraser, R. D. B.; Suzuki, E. The use of least squares in data analysis. In *Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry*; Leach, S. J., Ed.; Academic Press: New York, 1972.
- (110) Jasinski, R. *Nature* **1964**, 201, 1212.
- (111) Buttry, D.; Anson, F. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, 106, 59.
- (112) Perez, E. F.; Neto, G.; Tanaka, A. A.; Kubota, L. T. *Electroanal.* **1998**, 10, 111.
- (113) Zagal, J.; Herrera, P. *Electrochim. Acta* **1985**, 30, 449.
- (114) Kimura, M.; Yamaguchi, Y.; Koyama, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *J. Phorphyrins Phthalocyanines* **1997**, 1, 307.
- (115) Tse, Y. H.; Janda, P.; Lam, H.; Lever, A. B. P. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 981.
- (116) Taha, Z.; Malinski, T. *Nature* **1992**, 358, 672.
- (117) Licht, S.; Myung, N. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 954.
- (118) Law, K.-Y. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449.
- (119) Basu, J.; Rohatgi-Muherjee, K. K. *Solar Energ. Mater.* **1991**, 21, 317.
- (120) Ramachandriah, G.; Bedioui, F.; Devynck, J.; Serrar, M.; Bied-Charreton, C. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 319, 395.
- (121) Saito, M.; Endo, A.; Shimizu, K.; Sato, G. P. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3021.
- (122) Trévin, S.; Bedioui, F.; Devynck, J. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 408, 261.
- (123) Fernández, A. J.; Martín, M. T.; Ruiz, J. J.; Muñoz, E.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6799.
- (124) Liu, Z. F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Chem. Lett.* **1990**, 12, 2177.
- (125) VanSlyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 2160.
- (126) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- (127) Östergard, T.; Kvarnström, C.; Stubb, H.; Ivaska, A. *Thin Solid Films* **1997**, 311, 58.
- (128) Damlin, P.; Östergard, T.; Ivaska, A.; Stubb, H. *Synthetic Metals* **1999**, 102, 947.

- (129) Wang, S.; Liu, Y.; Huang, X.; Yu, G.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12639.
- (130) Ouyang, J. M.; Zhang, Z. M.; Ling, W. H.; Liu, H. Y.; Lu, Z. H. *Applied Surface Science* **1999**, *151*, 67.
- (131) Ouyang, J. M.; Zhang, Z. M.; Zhang, X. L.; Chao, Q. J.; Ye, C. J.; Di, H. W. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 130.
- (132) Ouyang, J. M.; Liu, H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, *337*, 125.
- (133) Östergard, T.; Pal, A. J.; Stubb, H. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 712.
- (134) Östergard, T.; Pal, A. J.; Paloheimo, J.; Stubb, H. *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1249.
- (135) Östergard, T.; Paloheimo, J.; Pal, A. J.; Stubb, H. *Synthetic Metals* **1997**, *88*, 171.
- (136) Kim, Y. E.; Park, H.; Kim, J. J. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 599.
- (137) Jung, G. Y.; Pearson, C.; Horsburgh, L. E.; Samuel, I. D. W.; Monkman, A. P.; Petty, M. C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 1029.
- (138) Dyreklev, P.; Berggren, M.; Inganas, O.; Andersson, M. R.; Wennerstrom, O.; Hjertberg, T. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 43.
- (139) Bolognesi, A.; Botta, C.; Cecchinato, L.; Fattori, V.; Cocchi, M. *Synthetic Metals* **1999**, *106*, 183.
- (140) Bolognesi, A.; Botta, C.; Bajo, G.; A., R.; Rolandi, R. *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 619.
- (141) Bolognesi, A.; Botta, C.; Martinelli, M. *Synthetic Metals* **2001**, *121*, 1279.
- (142) Segura, J. L. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 319.
- (143) Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- (144) Kraft, A.; Grimsdale, C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- (145) Bredas, J. L.; Silvey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555.
- (146) *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- (147) Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- (148) Forrest, S. R.; Bradley, D. D. C.; Thompson, M. E. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1043.

Capítulo 2

Experimental

1. TÉCNICAS DE FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MONOCAPAS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA

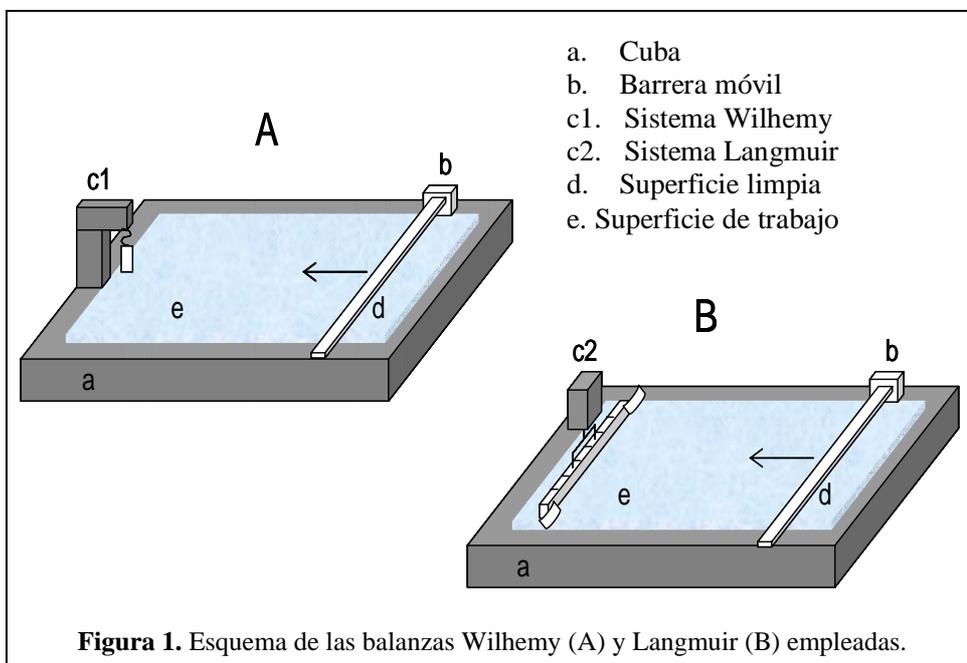
1.1 Balanza de Langmuir

Los registros de isothermas presión superficial-área (π -A) y las curvas de estabilidad de área frente al tiempo, a presión superficial constante, constituyen el primer paso en la caracterización de una monocapa que se forma en la interfase aire-agua. Para la realización de las citadas experiencias se emplea la balanza de Langmuir. Este instrumento consta básicamente de los siguientes elementos: una cuba de material plástico (Teflón) donde se aloja el líquido que constituye la subfase (normalmente agua ultrapura o una disolución acuosa), y sobre el que se deposita la disolución que contiene el material que va a formar la película; una barrera móvil que separa la superficie de trabajo (donde se esparce la película) de la superficie limpia, y que es la encargada de comprimir la monocapa; y un sistema de medición de presión superficial. La velocidad de compresión utilizada en las diferentes isothermas oscila entre 0.05-0.1 nm²/min·molécula y la temperatura a la que se realizaron fue 21°C.

Las experiencias descritas en la presente Memoria se han realizado en diversos tipos de balanzas que se pueden clasificar según el sistema de medición de la presión superficial. Los sistemas de medida de presión superficial de las balanzas fueron Wilhemy¹ y Langmuir. El dispositivo experimental del sistema Wilhemy está constituido por una lámina metálica o de papel que se encuentra parcialmente sumergida en la subfase y conectada, por el otro extremo, a una microbalanza electrónica de alta sensibilidad. De los tres tipos de fuerza a los que se encuentra sometida la lámina, peso, empuje y tensión superficial, sólo esta última varía por la presencia de la monocapa sobre la subfase respecto de la subfase limpia. Por tanto, la diferencia entre la fuerza medida antes y después de esparcir la monocapa es debida únicamente a la diferencia de tensión superficial, que es precisamente la presión superficial. En cambio, en la balanza con método de medida de Langmuir (técnica diferencial con una sensibilidad de 10⁻³ mN/m), una parte de la superficie de la subfase está separada de la parte cubierta con la

monocapa mediante un flotador de material plástico (Teflón). Dicho flotador está situado en un extremo de la balanza, unido a ésta mediante unas láminas delgadas muy flexibles de material plástico hidrófobo, que permiten el movimiento libre del flotador, además de contener la monocapa y evitar su pérdida. El flotador está conectado por la parte superior a un sistema de torsión que determina la diferencia de tensión superficial a ambos lados del flotador como la magnitud de la fuerza a la que está sometido.

En la Figura 1 se muestra un esquema de los dos tipos de balanzas utilizadas. Por un lado, se ha empleado una balanza rectangular LAUDA Filmwaage FW2 (www.lauda.de), cuyo sistema de medida de presión superficial es de tipo Langmuir (Figura 1B). Por otro lado, se han empleado varias balanzas que poseen un sistema Wilhemy de medida de presión superficial (Figura 1A), con una o dos barreras móviles: dos balanzas rectangulares de diferente área, ambas construidas en el laboratorio del Prof. Möbius, así como dos balanzas comerciales NIMA de tipo rectangular, modelos 601BAM y 611D (www.nima.co.uk).



1.2 Espectroscopía de Reflexión

Las medidas de reflexión (ΔR) en la interfase aire-agua se han realizado en un equipo diseñado en el laboratorio del Prof. Möbius, y ensamblado por *Nanofilm* (www.nanofilm.de). La espectroscopía de reflexión es una técnica muy útil en el estudio de monocapas en la interfase aire-agua,²⁻⁴ ya que registra la reflexión producida por las moléculas que se encuentran en dicha interfase y que contribuyen a resaltar su reflexión. La reflexión en la interfase aire-agua se mide como la diferencia de reflexión producida por la parte de la interfase cubierta con la monocapa respecto a la reflexión de la parte de interfase limpia.

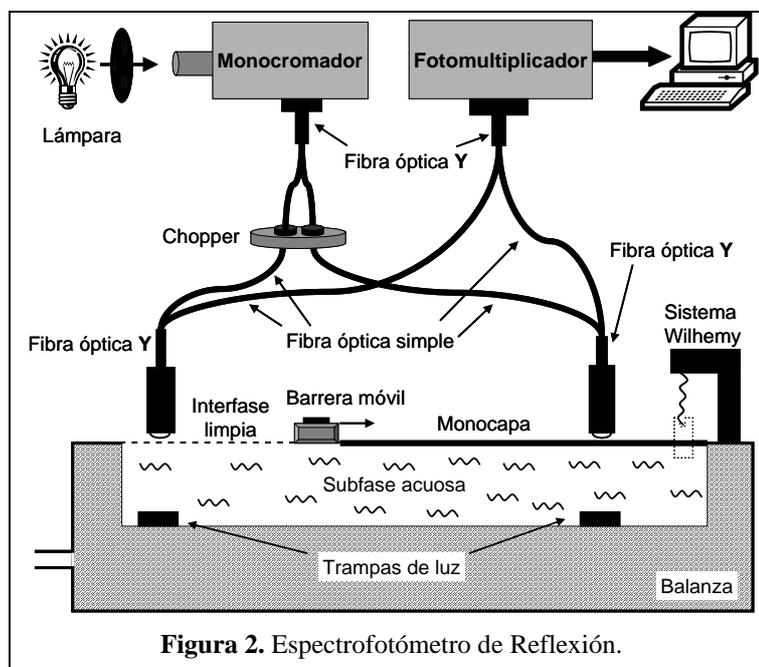


Figura 2. Espectrofotómetro de Reflexión.

La Figura 2 representa el montaje experimental del espectrofotómetro de reflexión.^{3,4} 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 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 por la monocapa estudiada, se iluminan alternativamente con la misma intensidad de luz. En el fondo de la balanza 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 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 al ordenador donde es registrada y procesada adecuadamente.

1.3 Microscopía de Ángulo Brewster (BAM)

Las imágenes de microscopía de ángulo Brewster han sido obtenidas en un sistema comercial I-Elli2000 de *Nanofilm* (Göttingen, Alemania). El montaje experimental^{5,6} del microscopio BAM, también representado en la Figura 3, se halla acoplado a una balanza de Langmuir donde se extiende la monocapa objeto de estudio. El dispositivo se compone de un láser verde (Nd:YAG, 50 mW, 532nm) que produce un rayo de luz de 1.3 mm de diámetro, el cual atraviesa un polarizador, donde adquiere polarización p, e incide posteriormente sobre la interfase con $i = 53.1^\circ$. En este sistema, la intensidad de luz refractada es absorbida por una placa negra (trampa de luz) colocada en el fondo de la balanza, mientras que la reflejada pasa a través de un objetivo con distancia focal igual a 20 mm y llega a una cámara CCD con alta sensibilidad, que recoge la reflectividad debida a la presencia de la monocapa en la interfase. La cámara CCD es capaz de registrar en forma electrónica la intensidad y el punto de llegada de pequeñísimas cantidades de luz, que son convertidas a imágenes de mapa de bits (768 x 562 píxeles), para su representación y análisis a través de la aplicación informática que controla el equipo. El procesamiento de la imagen incluye la corrección geométrica de ésta, así como el uso de filtros para reducir interferencias y ruido. Asimismo, el brillo de la imagen se reescala para mejorar el contraste.

La resolución lateral del sistema óptico en el plano de la superficie acuosa es de 1 μm . El microscopio está equipado con un analizador frente a la cámara 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 polarización p , luz incidente, se pueden observar diferencias en el contraste dentro de un mismo dominio, fenómeno indicativo de una diferente orientación molecular. Tanto el microscopio como la balanza están situados sobre una mesa antivibratoria Halcyonics MOD-2 S (Göttingen, Alemania), dentro de una cámara limpia.

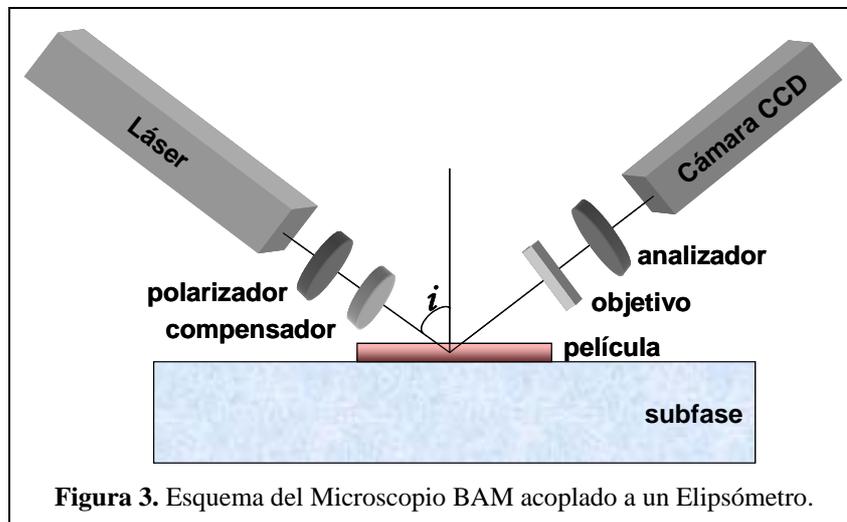


Figura 3. Esquema del Microscopio BAM acoplado a un Elipsómetro.

1.4 Elipsometría de Imagen

Una ampliación del microscopio BAM consiste en introducir ángulo de incidencia variable y acoplar a la salida del polarizador un compensador, que produce polarización elíptica en la luz incidente. Esta técnica se denomina elipsometría de imagen, ya que combina la elipsometría clásica con la obtención de imágenes del microscopio BAM. La principal ventaja de la técnica es la capacidad de medir espesores de películas en distintas interfases, combinado con la alta resolución lateral ($1\mu\text{m}$) proporcionada por el sistema óptico de imagen y el uso de la cámara como detector. Estas medidas se han realizado en un Elipsómetro de Imagen I-Elli2000 de *Nanofilm* (Göttingen, Alemania), que funciona en configuración PCSA (elipsometría de anulación). El dispositivo se compone de un láser verde

(Nd:YAG, 50 mW, 532nm). La precisión del aparato es 0.02° en Δ y Ψ . El ángulo de incidencia para medidas en la interfase aire-agua fue $\phi = 50^\circ$. Los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ , están relacionados con el cociente de los coeficientes de reflexión de Fresnel mediante la expresión $R_p/R_s = \tan(\Psi)\exp(i\Delta)$, donde R_p y R_s son las componentes paralela y perpendicular, respectivamente, con respecto al plano de incidencia del vector eléctrico E (ver Sección 3 de la Introducción). Los ángulos elipsométricos se midieron en diferentes regiones de interés (RDI) de un tamaño mínimo de aproximadamente $20 \mu\text{m}$, evitando así defectos estructurales existentes dentro del área superficial iluminada por el láser.

2. TÉCNICAS DE FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MONOCAPAS EN LA INTERFASE AIRE-SÓLIDO

2.1 Transferencia de Monocapas a Sustratos Sólidos

La transferencia de monocapas a soportes sólidos desde la balanza de Langmuir (técnica de Langmuir-Blodgett, LB) se llevó a cabo mediante el uso de un brazo mecánico acoplado a la balanza, que se mueve perpendicularmente a la interfase y que es controlado por ordenador. Los principales parámetros a tener en cuenta en la transferencia son la relación de transferencia y la velocidad a la cual ésta se lleva a cabo. La primera de ellas quedó debidamente descrita en el anterior capítulo. La velocidad de transferencia osciló en todos los casos entre 5 y 10 mm·min. La fabricación de multicapas se realizó mediante la inmersión y/o emersión sucesiva del soporte en la monocapa mantenida en la interfase aire-agua a presión superficial constante. Por último, los soportes empleados fueron vidrio, CaF_2 o electrodos transparentes ITO. El tratamiento y composición de estos soportes son detallados más adelante.

2.2 Espectroscopía de Absorción UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Bio. Los soportes de vidrio e ITO cubiertos con la monocapa

transferida se colocaron en el paso de luz, situando un soporte de vidrio o ITO limpio, respectivamente, como referencia. Los espectros realizados con luz polarizada p y s se llevaron a cabo interponiendo entre la fuente de luz y el soporte un polarizador de la casa comercial Harrick, bajo diferentes ángulos de incidencia. Los datos obtenidos a partir de estos espectros nos ayudan a inferir la orientación de la molécula sobre el soporte.⁴

De igual manera se han realizado los espectros de las disoluciones utilizadas en este trabajo, tanto acuosas como orgánicas, empleando cubetas de cuarzo Hellma de paso óptico 2 mm o 1 cm.

2.3 Espectroscopía de Fluorescencia

Los espectros de emisión y excitación fueron medidos en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer modelo LS 50B, el cual puede funcionar en diferentes modos: fluorescencia, fosforescencia y bioluminiscencia. Este espectrómetro posee como fuente de radiación una lámpara pulsada de Xenon, además permite variar las anchuras de las rendijas de ambos monocromadores (excitación y emisión) y el uso de filtros internos.

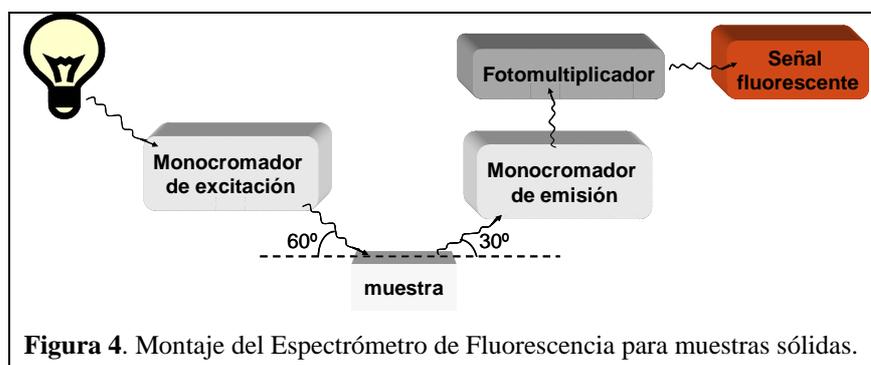


Figura 4. Montaje del Espectrómetro de Fluorescencia para muestras sólidas.

Para las medidas de películas depositadas sobre sustratos sólidos se utiliza un soporte especialmente diseñado para ello, en el cual el haz de luz proveniente del monocromador de excitación forma un ángulo de 60° con la superficie del sustrato. La orientación del soporte está optimizada para maximizar la cantidad de luz

recogida por el detector, la cual abandonará la superficie a un ángulo de 30°. Para el caso de disoluciones, el monocromador de emisión se sitúa formando un ángulo de 90° con respecto a la fuente de radiación, a fin de minimizar la detección de otras radiaciones no provenientes de la propia emisión.

2.4 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR

Los espectros FTIR de transmisión se obtuvieron con un espectrofotómetro IR-FT Mattson, Research Series, acoplado a un ordenador, utilizando un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado). Para registrar los espectros de transmisión de las películas LB, éstas se han transferido sobre un soporte de CaF₂. Como referencia, se ha usado un soporte limpio del mismo material sobre el que se depositó la monocapa.

La adquisición de todos los espectros se llevó a cabo con una resolución de 4cm⁻¹ y se ha efectuado una acumulación de 1024 barridos para cada espectro. En todos los casos, con anterioridad al registro de los espectros y con el fin de evitar interferencias, se procedió a eliminar del sistema el vapor de agua y CO₂, mediante una purga de aire seco proporcionada por una columna purificadora de Peak Scientific.

3. TÉCNICAS DE FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DEPOSITADAS ELECTROQUÍMICAMENTE

3.1 Deposición Electroquímica de Películas sobre Electroodos Sólidos

La modificación de electrodos mediante deposición electroquímica de porfirinas, así como el posterior estudio electroquímico de los electrodos así modificados, se llevaron a cabo mediante voltametría cíclica. En todos los casos se utilizaron electrodos de Pt y Ag/AgCl como electrodo auxiliar y referencia, respectivamente, e ITO como electrodo de trabajo. Estos electrodos fueron preparados por la firma Merck (www.merck.de), y consisten en láminas de vidrio recubiertas, por métodos

de deposición al vacío, con una mezcla de óxidos de In y Sn, $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{SnO}_2)_{0.12}$, que le proporciona un carácter conductor.

Para realizar la electrodeposición se utilizó una célula electroquímica diseñada especialmente para este fin, de un volumen aproximado de 5 ml, y que posee diferentes aberturas para alojar los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, y para la entrada de corriente de nitrógeno. El resto de las experiencias se realizaron en una célula convencional de mayor volumen. La temperatura de trabajo fue 25°C. Los registros intensidad-voltaje en voltametría cíclica se han realizado mediante un potencióstato Autolab Pgstat30 (www.ecochemie.nl), así como un equipo electroquímico multifuncional Quiceltrón. Todos los voltagramas se efectuaron de forma cíclica, desde un potencial inicial indicado en cada caso (E_0) hasta un potencial final (E_f).

3.2 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR

Para las medidas de reflexión externa IR se utilizó un accesorio de reflexión suministrado por Specac, el cual permite variar el ángulo de incidencia del rayo luminoso sobre el soporte en el que está depositada la película. Si no se indica lo contrario, el ángulo de incidencia de la radiación es 70°. Las experiencias con luz polarizada se realizaron con un polarizador de KRS-5 de la casa Graseby Specac.

Al igual que en el caso de IR de transmisión, los espectros en la modalidad de reflexión se adquirieron con una resolución de 4cm^{-1} y una acumulación de 1024 barridos por espectro. Como referencia, se ha usado el ITO limpio sobre el que después se deposita electroquímicamente la película de porfirina. En todos los casos, se procedió antes de registrar los espectros a eliminar del sistema el vapor de agua y CO_2 , mediante una purga de aire seco proporcionada por una columna purificadora de Peak Scientific.

3.3 Espectroelectroquímica

Simultáneamente a las experiencias electroquímicas, se registraron los espectros de transmisión del electrodo de trabajo ITO modificado con una película de porfirina

mediante electrodeposición. Para ello, se utilizó un espectrofotómetro de fibra óptica de la firma comercial Avantes (www.avantes.com), que incorpora un detector CCD (detector de carga acoplada).

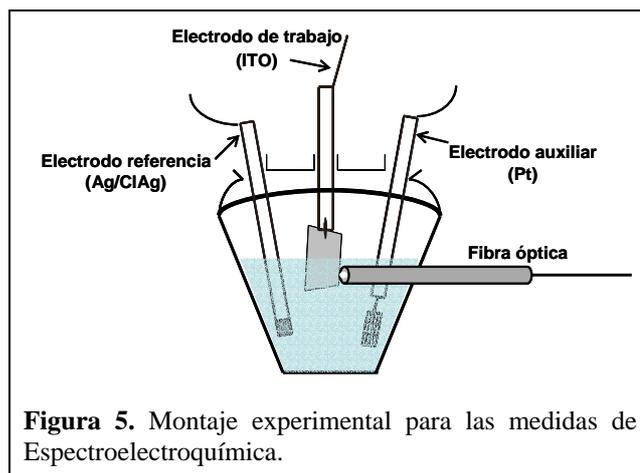


Figura 5. Montaje experimental para las medidas de Espectroelectroquímica.

Tal y como se observa en la Figura 5, la muestra (ITO modificado con la película) se sitúa dentro de la célula electroquímica, y la fibra óptica se inmoviliza frente a la pared de ésta de forma que la luz incida de forma normal a la superficie del electrodo. Como referencia, se registra el espectro de un electrodo ITO limpio en las mismas condiciones, es decir, dentro de la célula e inmerso en el mismo disolvente.

4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES. PELÍCULAS PREPARADAS MEDIANTE SPIN-COATING Y DISOLUCIÓN CASTING

4.1 Deposición Secuencial de las Diferentes Capas de un OLED

Formación y caracterización de películas.

Una clasificación sencilla de los dispositivos electroluminiscentes se realiza en base al número de capas de diferente composición situadas entre ánodo y cátodo. Así, hablamos de *single-layer OLED* o de una sola capa, y de *multi-layer*

OLED o multicapas. En cualquier caso, existen diferentes métodos para la deposición de éstas, que han sido detallados en la Introducción de esta Memoria. Para las películas preparadas por *spin-coating*, se utilizó un Spin Coater de la firma Chemat Technologies modelo KW-4 (www.chemat.com), que permite la programación de la rotación del soporte a dos velocidades secuenciales.

Las películas formadas sobre el electrodo transparente ITO han sido caracterizadas mediante espectroscopía de absorción visible y espectroscopía de fluorescencia.

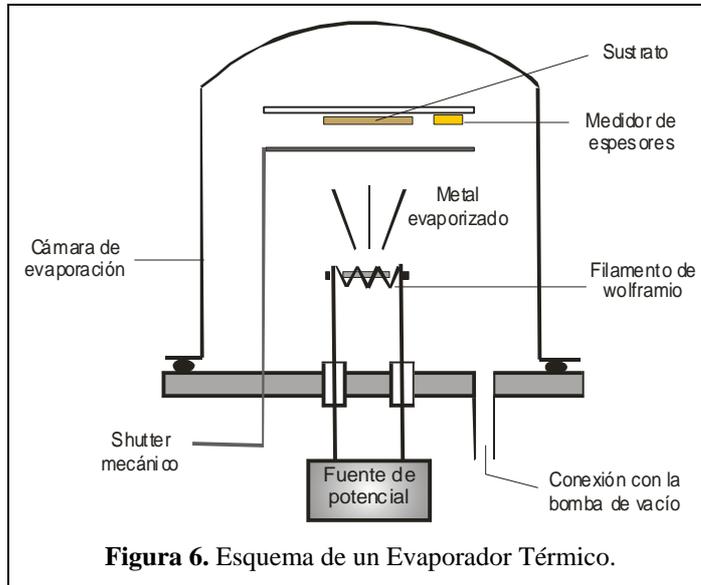
El espesor de las películas se midió, en algunas experiencias, de forma directa con un perfilómetro de la firma comercial Ambios Technology modelo XP-1 (www.ambiosotech.com). En otras ocasiones, se utilizó un sistema de medición indirecto, bien midiendo la capacitancia del *OLED* con un multímetro convencional, o bien analizando la respuesta del dispositivo al someterlo a pulsos cuadrados de potencial generados con un osciloscopio. El cálculo del espesor a partir de la capacidad de un condensador se describe en la Sección 5 de la Introducción de esta Memoria.

Deposición del cátodo:

El metal empleado como cátodo fue aluminio, y se depositó por evaporación térmica. En la técnica de deposición mediante evaporación, el calentamiento del material hasta la fusión se lleva a cabo mediante el paso de corriente eléctrica a través de un filamento o placa metálica sobre el cual se deposita el material (efecto Joule), a una presión aproximada de 10^{-5} Torr. De esta forma, el material en forma de vapor se condensa entonces sobre el sustrato. La zona del soporte expuesta a la evaporación se delimitó con una máscara de área conocida.

En la Figura 6 se representa un esquema del equipo de deposición mediante calentamiento por resistencia. Los evaporadores térmicos utilizados en estas experiencias constan de varios módulos ensamblados en los propios laboratorios. La medida del espesor de la capa depositada durante la evaporación del metal sobre

el soporte se controla mediante la variación de la frecuencia de oscilación de un cristal de cuarzo situado en el interior de la cámara de evaporación.



4.2 Caracterización de un Dispositivo Electroluminiscente

Una vez preparado el dispositivo OLED, debe ser medido inmediatamente, puesto que el aluminio que actúa como cátodo es inestable al aire. Por este motivo, cuando por diferentes motivos hubo que aislarlo hasta su medida, se mantuvo en atmósfera de nitrógeno dentro de una “caja seca” o *Glove Box* de la casa MBraun (www.mbraun.com).

La caracterización de un OLED se lleva a cabo mediante el registro simultáneo de las curvas intensidad-voltaje ($I-V$) y luminiscencia-voltaje ($L-V$). En el Laboratorio del Prof. Stubb se utilizó una fuente de potencial Keithley 2400 (www.keithley.com), la cual mide también la intensidad de corriente en el interior del OLED. En estas experiencias se recogió la electroluminiscencia con un medidor de potencia óptica Newport 1930C, acoplado a un fotodiodo de sílice calibrado. Estos dos módulos están sincronizados entre sí y conectados a un ordenador que los controla mediante un subprograma de LabView. Por otra parte, en las medidas llevadas a cabo con el Dr. Bolink, la luz generada por el dispositivo

de midió de forma diferente. En este caso, se detecta la fotocorriente producida por el dispositivo y se mide con un picoamperímetro Keithley modelo 6485.

Para mejorar el contacto entre los electrodos y el OLED, se aplicó una pasta de plata conductora de la casa comercial Electrolube.

5. MATERIALES, REACTIVOS Y TRATAMIENTO DE SOPORTES SÓLIDOS

Los materiales y reactivos usados en las experiencias de la presente Memoria han sido adquiridos en las diferentes firmas comerciales que se citan en los Capítulos correspondientes. En todas las experiencias, el agua utilizada es ultrapura y procede de una unidad Millipore Mill-Q, pretratada en un sistema Millipore de ósmosis inversa ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$).

Para la limpieza previa al uso de los soportes de vidrio y electrodos ITO empleados en este trabajo, se han ensayado dos tratamientos de limpieza similares, que constan de varios pasos descritos a continuación.

Tratamiento de limpieza 1:

- 1) Inmersión de los soportes sólidos en acetona durante 10-15 minutos aplicando ultrasonidos.
- 2) Enjuague con agua ultrapura.
- 3) Inmersión en una disolución concentrada NaOH:etanol (1:1) durante al menos 15 minutos con ultrasonidos.
- 4) Enjuague con agua ultrapura.
- 5) Inmersión los soportes en cloroformo durante 15 minutos, tras lo cual se secan al aire.

Tratamiento de limpieza 2:

- 1) Inmersión de los soportes sólidos en una disolución Extran:agua (1:1) durante 10-15 minutos aplicando ultrasonidos.
- 2) Enjuague con agua ultrapura y etanol.

- 3) Inmersión en isopropanol durante al menos 15 minutos con ultrasonidos.
- 4) Inmersión en etanol durante 15 minutos en ultrasonidos.
- 5) Aclarado con acetona, tras lo cual se secan bajo una corriente de aire comprimido.
- 6) Cuando el ITO va a ser utilizado en la fabricación de un OLED, se somete a un tratamiento de ozonización durante 30 minutos.

Los soportes de CaF₂ utilizados en la medida de espectros IR de transmisión de las películas LB, han sufrido un tratamiento de limpieza diferente. En primer lugar se sometieron en cloroformo a un baño de ultrasonidos durante 5 minutos, a continuación se limpiaron en Extrano durante 30 minutos, aclarándolos después y repitiendo finalmente el primer paso.

6. TRATAMIENTO DE DATOS

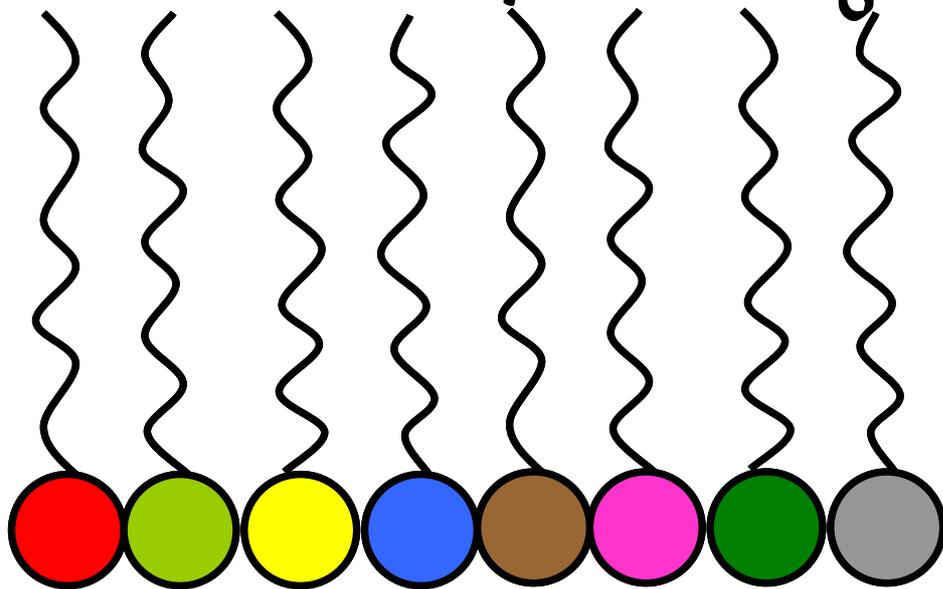
Los datos adquiridos de forma digital se han tratado con los programas SigmaPlot,⁷ Microcal Origin⁸ y MathCad,⁹ que a su vez se han utilizado en la realización de las figuras que se presentan en esta Memoria. Asimismo, se ha procedido al tratamiento de imágenes con el programa Corel Draw,¹⁰ empleándose además este último en la preparación de los esquemas gráficos que aparecen en los distintos Capítulos.

Bibliografía

- (1) Fromherz, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 1380.
- (2) Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H. Spectroscopy of Monolayer Assemblies. In *Physical Methods of Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1972; Vol. 1; pp 656.
- (3) Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3701.
- (4) Vandevyver, M.; Barraud, A.; Ruaudel-Teixier, A.; Maillard, P.; Gianotti, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*, 571.
- (5) Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590.
- (6) Hönig, D.; Overbeck, G. A.; Möbius, D. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 419.
- (7) SigmaPlot. 7 ed.; Jandel Scientific: Corte Madera, CA 94925, USA, 2001.
- (8) MicrocalOrigin. 6.1 ed.; Microcal Software: Northampton, 1995.
- (9) MathCad.; 11 ed.; Mathsoft Inc., 2003.
- (10) CorelDraw. 9 ed.; Corel Corporation: Ottawa, Ontario, Canada, 1995.

Capítulo 3

Organización de Películas Delgadas formadas en la Interfase Aire-Agua



ESTUDIO DE UN NUEVO DERIVADO DE C₆₀ EN LA INTERFASE AIRE-AGUA**Introducción**

Recientemente se ha sintetizado y caracterizado un nuevo derivado de fullereno, que incluye un grupo quelato (dietilditiocarbamato sódico) anclado a la esfera de fullereno, C₆₀-NaDDC (C₆₀-dietilditiocarbamato sódico).¹ Este derivado puede ser utilizado como material absorbente en la preconcentración de compuestos metálicos, organometálicos, y probablemente orgánicos, en niveles de trazas.

La incorporación de C₆₀ y sus derivados en películas delgadas ordenadas es un objetivo importante por sus subsiguientes aplicaciones en nuevos materiales. Sin embargo, el posible éxito en la inclusión de estos compuestos en dispositivos que actúen como sensores requiere que las películas fabricadas sean uniformes, muy ordenadas, y relativamente libres de defectos. En este contexto, el método de Langmuir-Blodgett (LB) se considera una de las técnicas más versátiles para preparar multicapas muy regulares y que posean una orientación molecular bien definida, y permite además el control del espesor de la película, su uniformidad y arquitectura.² Sin embargo, es difícil conseguir monocapas de fullereno de calidad en la interfase aire-agua, debido a las fuertes interacciones atractivas intermoleculares de tipo $\pi-\pi$, y a la alta hidrofobicidad de estos materiales, lo que provoca la formación de agregados tridimensionales. En este marco se han llevado a cabo mejoras en el método para superar estos inconvenientes, y conseguir películas de fullereno organizadas. Para ello se han utilizado diferentes estrategias como son: i) el uso de unas condiciones experimentales concretas (concentraciones superficiales extremadamente bajas, variación de la superficie de esparcimiento, la velocidad de compresión o los disolventes orgánicos para la disolución de fullereno);³⁻⁶ ii) la funcionalización de la esfera de fullereno con sustituyentes hidrofílicos, como dendrímeros, oligopéptidos, grupos polares, o calixarenos.⁷⁻¹⁷

1. Estudio de un nuevo derivado de C₆₀ en la interfase aire-agua

En esta Sección se describe la capacidad del derivado C₆₀-NaDDC para formar películas de Langmuir. Los resultados obtenidos pueden ser usados para mejorar la superficie efectiva de interacción con materiales, como en la detección de compuestos organometálicos.

Como se describió en la Introducción, las microscopías ópticas polarizadas, son técnicas experimentales rápidas y sencillas, utilizadas con frecuencia para evaluar la calidad y anisotropía de películas organizadas, en la escala del micrometro. En particular, la técnica BAM ha sido introducida en el estudio de monocapas orgánicas en la interfase aire-agua.^{18,19} Este tipo de microscopía es muy útil en la detección de transiciones de fase, separaciones de microfases, y para observar el comportamiento del colapso en monocapas y multicapas, ofreciendo una alta sensibilidad en la detección de dominios y estructuras.

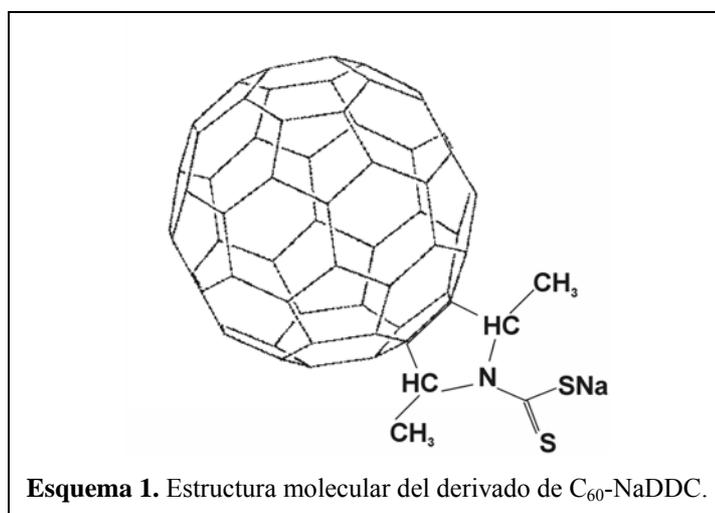
Por otro lado, la elipsometría analiza la polarización del rayo óptico reflejado por una superficie,²⁰ y está considerada desde hace mucho tiempo como un método adecuado para obtener información sobre superficies y películas delgadas.^{21,22} Esta técnica permite realizar medidas rápidas del espesor de una película, d en un rango desde 0.2 nm hasta varios micrómetros, así como medidas de las propiedades birrefringentes (índices de refracción, n) de películas relativamente libre de defectos. El tratamiento que se utiliza comúnmente, considera las películas ultrafinas como capas homogéneas con una distribución isotrópica de la densidad y con valores del índice de refracción cercanos al del seno de la disolución, y parece funcionar razonablemente bien para muchas películas. A partir de los ángulos elipsométricos medidos (Δ y Ψ), pueden obtenerse valores de espesor muy fiables. No obstante, la información obtenida mediante esta técnica puede ser insuficiente o incompleta, haciéndose necesario un cuidadoso análisis de los datos para obtener la información deseada sobre la estructura de las películas analizadas.²³

La combinación de ambas técnicas en la Elipsometría de Imagen, nos permite visualizar la película así como medir los ángulos elipsométricos sobre regiones particulares de la imagen. En los estudios desarrollados a lo largo de este Capítulo,

los datos experimentales obtenidos de las medidas de espectroscopía de reflexión y la elipsometría han sido utilizados conjuntamente para determinar las propiedades ópticas de películas de C₆₀-NaDDC (Sección 1) y monocapas mixtas de porfirina y lípido (Secciones 2 y 3) en la interfase aire-agua.

Experimental

Materiales. Todos los reactivos utilizados en este trabajo son comerciales. El fullereno C₆₀ (99.999%) fue adquirido a Dynamic Enterprises LTD (Berkshire, England). La síntesis del derivado de C₆₀ investigado en este trabajo, C₆₀-dietil-ditio-carbamato de sodio (C₆₀-NaDDC, cuya estructura molecular se muestra en el Esquema 1), está detallada en la bibliografía.¹ Los disolventes orgánicos como tolueno, diclorometano y amoníaco fueron suministrados por Merck (Darmstad, Alemania) y se usaron sin purificación adicional.



Preparación de las monocapas mixtas y medidas de reflexión en la interfase aire-agua. En este trabajo se han utilizado dos tipos de balanzas de Langmuir. Por un lado una balanza Lauda FW2 que usa un dispositivo de medida tipo Langmuir (ver Figura 1A del Capítulo 2), con una superficie total de esparcimiento de ~975 cm²;

y por otro lado una balanza NIMA 611D tipo Wilhelmy²⁴ (ver Figura 1B del Capítulo 2), cuya superficie total de esparcimiento es $\sim 505 \text{ cm}^2$. Simultáneamente, se han obtenido los espectros de reflexión bajo incidencia normal, como la diferencia de reflectividad (ΔR) de la superficie de agua cubierta con la película de C₆₀-NaDDC y de la superficie de agua sin película, medidos en la balanza NIMA. El espectrofotómetro de reflexión utilizado ha sido descrito anteriormente en el Capítulo 2 de esta Memoria.²⁵

Medidas Elipsométricas y microscopía BAM. Las imágenes vía microscopía de ángulo Brewster (BAM) y los ángulos elipsométricos, Δ y Ψ , mediante medidas elipsométricas de anulación en configuración PCSA, se obtuvieron con un instrumento I-Elli2000. Los detalles del elipsómetro de imagen se describen en la Parte Experimental de esta Memoria (Capítulo 2). Todas las medidas se han realizado en una cámara limpia clase 100, manteniendo la temperatura constante a 21°C. El análisis de los ángulos elipsométricos se ha llevado a cabo conforme a las ecuaciones matemáticas para elipsometría publicadas en la bibliografía.²⁶ El desarrollo de estas ecuaciones puede encontrarse en la Sección 3 de la Introducción de esta Memoria.

Resultados y discusión

1. Isotermas π -A y medidas de Reflexión (ΔR).

Las películas de C₆₀-NaDDC (estructura molecular en el Esquema 1) se prepararon esparciendo diferentes disoluciones de este compuesto en tolueno (en pequeñas alícuotas, 50-100 μ l) en la interfase aire-agua, y tras un tiempo de espera para la evaporación del disolvente, se registraron las isotermas π -A durante el proceso de compresión. Se emplearon diferentes condiciones experimentales con el fin de estudiar la capacidad de esta molécula para formar películas de Langmuir.

La mayor parte de los experimentos realizados a concentraciones iniciales diferentes (en un rango desde 10^{-3} M a $5 \times 10^{-5} \text{ M}$) mostraron isotermas donde el

valor del área límite a altas presiones superficiales estaba entorno a $\sim 0.15 \text{ nm}^2$ (líneas negra y roja en la Figura 1). Este valor se aleja del esperado para una monocapa de este compuesto, i.e., $\sim 1 \text{ nm}^2$ (este dato se obtiene del área transversal del C_{60} determinado por difracción de rayos X en polvo o de la distancia $\text{C}_{60}\text{-C}_{60}$ del C_{60} cristalino en estado sólido).²⁷⁻²⁹ Este fenómeno nos sugiere que el grupo carbamato anclado al C_{60} no influye en la alta tendencia de los balones de fullereno a agregarse. De esta manera, se espera que el pequeño grupo carbamato se sitúe entre los balones y no inmerso en la subfase acuosa de acuerdo a su carácter polar, lo que podría disminuir el fenómeno de agregación, y así incrementar el área límite de las isothermas $\pi\text{-A}$. Sin embargo, el área límite indica la formación de una multicapa de ~ 7 capas, en lugar de una película homogénea.

Seguidamente, el disolvente del derivado de C_{60} fue sustituido, y se utilizó una superficie de esparcimiento mayor que la anterior (balanza Lauda en lugar de la balanza Nima) para preparar las películas. De este modo, el $\text{C}_{60}\text{-NaDDC}$ disuelto en una mezcla de tolueno/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:4$, se esparció sobre la subfase acuosa. Las isothermas $\pi\text{-A}$ se muestran en la Figura 1 (líneas verdes y azules).

Cuando la concentración inicial disminuye, la expansión del área de $\text{C}_{60}\text{-NaDDC}$ se incrementa a bajas presiones, aunque al aumentar la presión superficial, el área por molécula se reduce hasta aproximadamente 0.20 nm^2 . Un efecto similar se observó cuando los experimentos se realizaron en la balanza Lauda (Figura 1, líneas discontinuas verde y azul). En este punto, el efecto del área superficial de esparcimiento junto con el disolvente seleccionado, parece ser importante en la organización molecular de este derivado a baja presión superficial. Ambos efectos han sido descritos en la bibliografía para otros derivados de C_{60} .^{5,12} Sin embargo, todas estas condiciones experimentales no fueron suficientes para evitar la tendencia del $\text{C}_{60}\text{-NaDDC}$ para formar multicapas en la superficie acuosa, en lugar de organizarse en una verdadera monocapa de Langmuir.

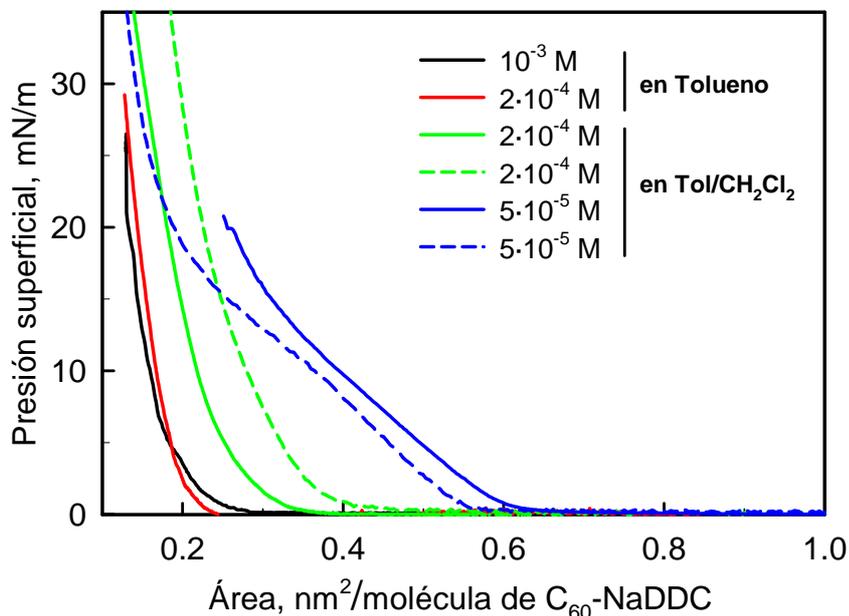


Figura 1. Isotermas presión superficial-área del derivado de C_{60} -NaDDC sobre una subfase de agua pura a 21°C bajo varias condiciones. Disolución de C_{60} -NaDDC en tolueno, 10^{-3}M (en negro) y $2\cdot 10^{-4}\text{M}$ (en rojo); Disolución de C_{60} -NaDDC en tolueno/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2=1:4$, $2\cdot 10^{-4}\text{M}$ (en verde) y $5\cdot 10^{-5}\text{M}$ (en azul). Con líneas discontinuas se indican los experimentos realizados en una balanza Lauda de mayor área superficial de esparcimiento.

Por otra parte, el estudio del carácter reversible de la película mediante ciclos de compresión-expansión no fue concluyente. Una vez que se comprime la película, ésta se adhiere como un bloque (también sobre la lámina Wilhelmy) y así, el proceso de expansión y redistribución de las moléculas de C_{60} -NaDDC sobre toda la superficie de esparcimiento no es posible.

Se emplearon también diferentes velocidades de compresión ($0.04\text{--}0.16\text{ nm}^2\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{molec}^{-1}$), pero no se detectó ningún efecto sobre la gran agregación de estas moléculas. Además, se llevaron a cabo algunos experimentos sobre una subfase a $\text{pH} = 9.0$ (ajustado con amoníaco), tratando de ionizar los grupos carbamato y, por lo tanto, localizando los grupos polares en contacto con la superficie del agua para evitar de esta forma la agregación de las moléculas de fullereno. Sin embargo, no se observó ningún cambio.

Simultáneamente a estas medidas, se registró la presencia de C_{60} -NaDDC en la interfase aire-agua mediante los espectros de reflexión (ΔR) a diferentes presiones superficiales y bajo las condiciones experimentales descritas. Las diferentes series de los espectros de reflexión grabados muestran un comportamiento similar (forma del espectro similar y $\Delta R \times A \cong \text{constante}$), aunque se encontraron en ciertas ocasiones algunas diferencias debidas a la formación, bajo compresión, de clusters o islas. Como ejemplo, en la Figura 2 se muestra el espectro ΔR de la película a alta presión superficial, en comparación con aquél obtenido en disolución. Se aprecia una clara diferencia entre ambos espectros. La banda ancha alrededor de 450 nm del espectro de la película en la interfase aire-agua es característica de los agregados de fullerenos.^{11,30,31}

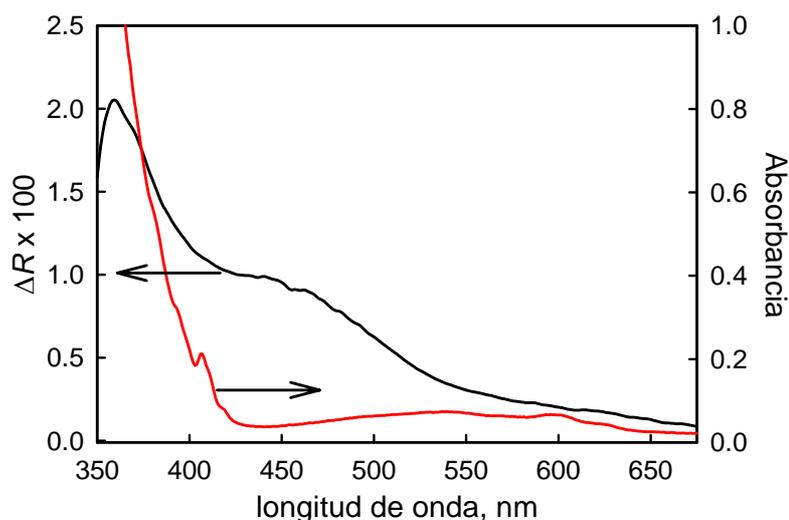


Figura 2. Espectros de Reflexión (ΔR) de la película de C_{60} -NaDDC en la interfase aire-agua (en negro). Como comparación, se incluye en rojo el espectro en disolución.

2. Microscopía de ángulo Brewster (BAM).

Las películas de C_{60} -NaDDC, preparadas esparciendo disoluciones de diferentes disolventes, fueron observadas directamente mediante BAM. Un ejemplo de esas imágenes obtenidas a valores crecientes de densidad superficial se muestra en las

Figuras 3 (de una disolución de tolueno) y 4 (de una disolución con mezcla de disolventes tolueno/ $CH_2Cl_2 = 1:4$).

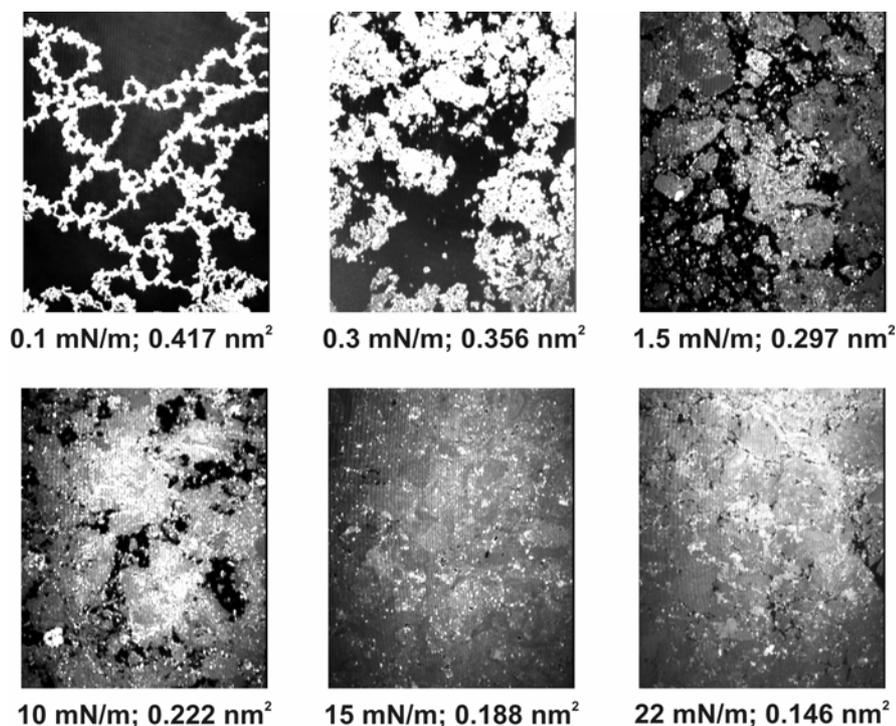


Figura 3. Imágenes BAM de una película preparada a partir de una disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M C_{60} -NaDDC en tolueno en la interfase aire-agua, bajo diferentes presiones superficiales. Anchura de la imagen: 430 μ m.

Después de esparcir la disolución, se observaron estructuras irregulares o bloques brillantes de pequeño tamaño. A medida que la presión superficial se incrementa en ambas películas, esos dominios crecen en tamaño y brillo, aunque el proceso parece ocurrir de diferente forma en cada tipo de película. Se observa una capa casi uniforme cuando la película de C_{60} -NaDDC de la disolución de tolueno/ CH_2Cl_2 se comprime hasta ~ 0.2 nm²/molécula (Figura 4), mientras que la película de la disolución de tolueno muestra grandes dominios o bloques que no cubren toda la superficie (se pueden apreciar en la imagen algunas regiones oscuras, Figura 3). Cuando se continúa comprimiendo, por ejemplo a ~ 20 mN/m,

ambas películas muestran apariencia uniforme, pero todavía la película de C_{60} -NaDDC preparada de la disolución de tolueno presenta pequeños dominios menos brillantes que las áreas circundantes. Conforme a las isothermas π -A y las medidas de reflexión, el comportamiento visualizado puede estar relacionado con el proceso de agregación de las moléculas de C_{60} -NaDDC en la interfase aire-agua bajo compresión. Un análisis elipsométrico puede aportar información adicional de las propiedades ópticas de la película.

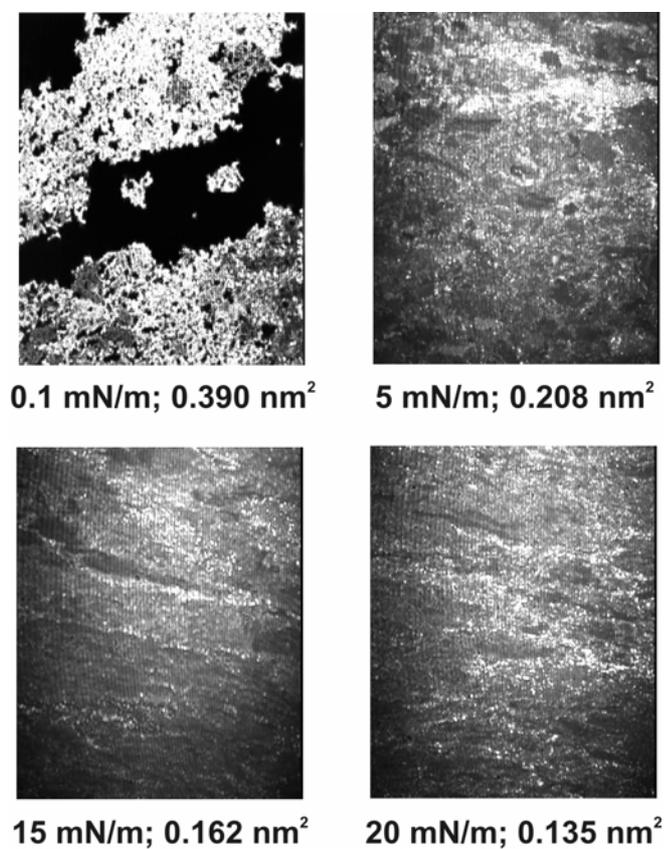


Figura 4. Imágenes BAM de una película preparada a partir de una disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M C_{60} -NaDDC en tolueno/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2=1:4$ sobre la interfase aire-agua, bajo diferentes presiones superficiales. Anchura de la imagen: $430 \mu\text{m}$.

3. Elipsometría de Imagen.

Las medidas de los ángulos elipsométricos (Δ y Ψ) sobre superficies heterogéneas o sobre dominios poco definidos conducen a resultados que fluctúan considerablemente en función del punto donde se hayan realizado las medidas. Por tanto, las medidas elipsométricas se hicieron a altas presiones superficiales, donde las islas o clusters desaparecen y sobre las película de C_{60} -NaDDC preparada a partir de la disolución en tolueno/ $CH_2Cl_2 = 1:4$, ya que aparentemente se observa una estructura uniforme (Figura 4). Los valores de Δ y Ψ se obtuvieron en diferentes regiones de la imagen, y como estos ángulos permanecen prácticamente constantes, podemos considerar que la multicapa es homogénea. Así, los valores medios de Δ y Ψ obtenidos fueron $\Delta_m = 204.78^\circ$ y $\Psi_m = 9.34^\circ$, para un área de 0.135 nm^2 por molécula de C_{60} -NaDDC (Figura 4), bajo un ángulo de incidencia de la luz $\phi = 50^\circ$ y utilizando un láser de longitud de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Como se ha hecho referencia en la introducción, la obtención de los parámetros ópticos de la película, a partir de los valores experimentales Δ y Ψ , debe realizarse con precaución. En realidad, la determinación simultánea de la parte real, n , e imaginaria, k (coeficiente de absorción) del índice de refracción, y del espesor, d , es imposible únicamente a partir de estos datos experimentales disponibles. Este problema puede resolverse asignando diferentes valores a n y resolviendo las ecuaciones elipsométricas. En este caso, si se excluye el error experimental de las medidas de Δ y Ψ , pueden encontrarse soluciones exactas para d y k utilizando un método numérico con valores fijos de n , Δ y Ψ . En la Figura 5 (arriba) se representan los valores de k y d frente a diferentes valores de n , con $\Delta = 204.78^\circ$ y $\Psi = 9.34^\circ$. Todos estos valores (n , k , y d) representados en la Figura 5 son posibles soluciones para $\Delta_m = 204.78^\circ$ y $\Psi_m = 9.34^\circ$.

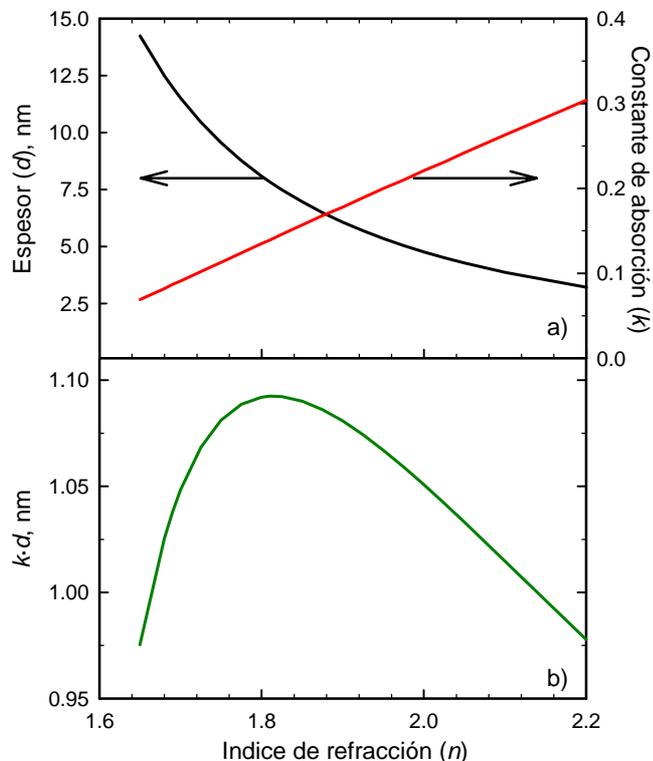


Figura 5. Propiedades ópticas de la película del derivado de C_{60} -NaDDC en la interfase aire-agua: a) representación del espesor de la película, d (línea negra, en nm), y de la parte imaginaria del índice de refracción, k (línea roja) frente a la parte real del índice de refracción, n ; b) la línea verde representa el producto $k \cdot d$ (en nm) frente a n .

Aparentemente, todas estas soluciones son idénticas. Sin embargo, asumiendo que el sustrato, es decir, la subfase acuosa no absorbe, la absorción total de la película no es la misma para cada solución. En realidad, la constante de absorción puede expresarse mediante

$$k = \frac{\lambda \alpha}{4\pi} \quad (1)$$

donde α , el coeficiente de absorción lineal, relacionado con la absorción, A , en la forma

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (2)$$

La combinación de las ecuaciones (1) y (2) permite obtener

$$k \cdot d = \frac{\lambda A}{4\pi} \quad (3)$$

de forma que el producto $k \cdot d$ es proporcional a la absorción de la película. La gráfica inferior de la Figura 5 muestra los valores de este producto representados frente a n , obtenidos de los datos mostrados en la parte superior de la figura, y calculados para $\Delta = 204.78^\circ$ y $\Psi = 9.34^\circ$. Como se puede observar, la gráfica muestra un máximo cuando $n = 1.81$.

La elección de una de estas posibles soluciones requiere información adicional, bien de modelos moleculares o a partir de datos experimentales. Por ejemplo, la absorción de la película, que en su momento se relacionará con el producto $k \cdot d$, puede usarse para obtener una solución independiente de modelos moleculares. Debido a los problemas que se nos plantean para obtener la absorción de la película en exactamente las mismas condiciones que cuando se miden las propiedades ópticas, este procedimiento no se aplica con frecuencia. Sin embargo, en nuestro caso la absorción de la película puede determinarse en la interfase aire-agua gracias a los espectros de reflexión (ΔR) medidos bajo incidencia normal con luz no polarizada. Además, teniendo en cuenta las propiedades casi isotrópicas de la película de C_{60} -NaDDC, es posible asegurar que la absorción debe ser independiente del ángulo de incidencia de la luz no polarizada y también de su grado de polarización a un ángulo de incidencia fijo (este fenómeno se ha verificado a partir de los datos de transmisión constante de las películas transferidas sobre soporte de vidrio, bajo un ángulo de incidencia de 45° y con luz polarizada s, p, y no polarizada).

Para valores bajos de absorción, la reflexión ΔR , viene dada aproximadamente por (ver desarrollo en la página 6 de la Introducción)²⁵

$$\Delta R \cong A \sqrt{R_s} \quad (4)$$

donde $R_s \approx 0.02$ es la reflexión de la interfase aire-agua, es decir, sin monocapa, bajo incidencia normal. Por tanto,

$$k \cdot d = \frac{\lambda A}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{R_s}} \Delta R \approx 292\Delta R \quad (5)$$

donde la constante numérica 292 tiene unidades de nm y ha sido calculada para $\lambda = 532$ nm.

El valor medio de ΔR obtenido de diferentes medidas es $\sim 3.8 \cdot 10^{-3}$ (ver Figura 2), siendo el producto $k \cdot d \approx 1.1$ nm, el cual está muy próximo al máximo observado en la Figura 5 (parte inferior). Ese máximo corresponde a la solución del ajuste numérico con $n = 1.81$, $k = 0.139$ y $d = 7.83$ nm.

Una solución alternativa puede obtenerse mediante modelos moleculares. Por ejemplo, utilizando la distancia entre moléculas de C_{60} en estado sólido, es decir, 1.002 nm,²⁹ puede estimarse un área por molécula de 1.004 nm². En el caso de la molécula de C_{60} -NaDDC estudiada, el área por molécula a la máxima compresión es ~ 0.135 nm², por lo que el espesor será $d \approx 1.004 \cdot 1.002 / 0.135 = 7.45$ nm, esto es, ~ 7 capas de C_{60} -NaDDC, lo que conduce a $k = 0.1466$ y $n = 1.8265$, de acuerdo a lo obtenido en la Figura 5. Este valor, además, está muy próximo al obtenido a partir del dato experimental de absorción, lo que indica el éxito del método aquí descrito.

Finalmente, con el fin de estimar el error experimental debido al ajuste en los parámetros ópticos de la película, se ha utilizado un valor de n intermedio entre el obtenido a partir del modelo molecular y el obtenido a partir de las medidas de reflexión, es decir, $n = 1.82 \pm 0.01$. Este valor de n se ha utilizado conjuntamente a los valores experimentales de Δ y Ψ para llegar a conseguir los valores de k y d mediante un ajuste numérico, minimizando la siguiente función

$$SSE(n,k,d) = \sum \left(\frac{\cos(\Delta_{\text{exp}}) - \cos(\Delta(n,k,d))}{\cos(\Delta_{\text{exp}})} \right)^2 + \left(\frac{\tan(\Psi_{\text{exp}}) - \tan(\Psi(n,k,d))}{\tan(\Psi_{\text{exp}})} \right)^2 \quad (6)$$

Mediante este análisis se calcularon $d = 7.59 \pm 0.34$ nm y $k = 0.143 \pm 0.012$. Estos valores están en buena concordancia con los obtenidos a partir de los datos experimentales y modelos moleculares.

Conclusiones

En este trabajo se han preparado diferentes películas de C₆₀-NaDDC en la interfase aire-agua. Aunque no se ha podido evitar la fuerte tendencia a agregarse de los balones de fullereno, se forma bajo condiciones experimentales concretas (esparciendo la disolución de C₆₀-NaDDC en la mezcla de disolventes tolueno/CH₂Cl₂ = 1:4) una multicapa aparentemente uniforme con un espesor de ~7.59 nm.

Más aún, merece la pena resaltar la concordancia de los parámetros ópticos (valores de n , k y d) obtenidos a partir de datos experimentales y a partir de modelos moleculares, lo que apoya el potencial del método descrito en este trabajo para calcular las propiedades ópticas de una película delgada organizada en la interfase aire-agua.

**ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO DE UNA MONOCAPA MIXTA
PORFIRINA-FOSFOLÍPIDO EN LA INTERFASE AIRE-AGUA****Introducción**

Desde que la elipsometría se comenzó a aplicar en el estudio de las monocapas de Langmuir,³² se ha realizado un gran esfuerzo en la resolución de problemas, tanto teóricos como experimentales, con el fin de realizar una interpretación correcta de los resultados experimentales. A pesar de que la elipsometría es una técnica óptica muy precisa, la información que aporta puede ser insuficiente.³³ No obstante, los ángulos Δ y Ψ , que se determinan experimentalmente, contienen información óptica y estructural muy valiosa. En un caso general, la elipsometría a longitud de onda constante requiere de información adicional aportada por otras técnicas experimentales, y/o modelos moleculares, para evaluar las propiedades ópticas y estructurales de una película delgada. En este sentido, la interfase aire-agua ofrece una oportunidad única para medir los parámetros elipsométricos de una película, cuyo espesor puede ser controlado variando la presión superficial en la interfase. En estos casos, el uso de un modelo molecular apropiado permite contrastar estructuras basadas en datos de isothermas y espectroscópicos.³³⁻³⁶

En la interpretación de los resultados elipsométricos en la interfase aire-agua pueden surgir diferentes problemas. En algunas ocasiones, el índice de refracción del grupo polar se ignora, asumiendo que este grupo está hidratado y es por tanto indistinguible del sustrato agua.³⁵⁻³⁷ No obstante, surfactantes con idéntica cadena alquílica pero diferentes grupos polares tienen diferente señal elipsométrica y, por tanto, la influencia del grupo polar debe ser considerada.³³ Otros autores enfatizan la anisotropía de la cadena alquílica,^{32,35,38,39} para explicar las variaciones en el índice de refracción de las películas durante el proceso de compresión, mientras que otros hacen hincapié en el espesor, considerando un índice de refracción constante a lo largo del proceso de compresión.⁴⁰ Considerar de forma adecuada el grupo polar implica serios inconvenientes en la aplicación de un modelo molecular en la

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

interfase aire-agua, ya que el grado de hidratación de éste puede variar durante la compresión, y por tanto su índice de refracción. Además, la situación se complica si el grupo polar es ácido y el pH de la subfase no está controlado, ya que el grado de disociación puede modificarse. El control del pH de la subfase,³⁴ o la adición de iones al sustrato acuoso,⁴¹ pueden en parte reducir estos problemas. Con todo, la adición de iones tiene un efecto impredecible, por ejemplo un fuerte incremento del ángulo Δ .^{34,42} Este efecto se ha relacionado con un incremento en la polarizabilidad y una disminución en el espesor (deshidratación parcial) de la región de la cabeza polar. Este fenómeno ha sido observado por nuestro grupo en el caso del ácido dimiristoilfosfatídico (DMPA, cuya estructura molecular está representada en el Esquema 1).⁴³ Para el DMPA en presencia de diferentes contraiones, el potencial superficial cambia de forma considerable durante el proceso de compresión, indicando que el número de contraiones que interactúan con el DMPA cambia a medida que se reduce el área superficial. A pesar de que la elipsometría no es muy sensible a la estructura del grupo o cabeza polar,³³ probablemente sí lo sea en presencia de contraiones en la parte polar.

Otro problema relacionado, es que las aproximaciones convencionales utilizadas en elipsometría implican promediar la señal sobre todo el área correspondiente al diámetro del haz de luz del láser.⁴⁴ Una consecuencia que se desprende de este hecho es que toda la información espacial de la película, ópticamente homogénea o no, incluyendo defectos como rayas, polvo, etc., queda reducida a un único valor para cada ángulo elipsométrico Δ y Ψ , no siendo por tanto posible deducir la estructura real de la película. Este inconveniente es especialmente importante en situaciones donde dos o más fases coexisten en la interfase. En estos casos, los parámetros ópticos y geométricos obtenidos carecen de sentido físico, ya que no corresponden a ninguna estructura molecular real. La técnica utilizada en este trabajo, elipsometría de imagen, ha permitido por primera vez medir los ángulos elipsométricos en regiones homogéneas seleccionadas (RDI, región de interés), de un tamaño de tan sólo unas pocas micras ($\sim 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$)

en la interfase aire-agua.⁴⁵ Así, se han obtenido varios valores de los ángulos elipsométricos para diferentes regiones de la interfase (por ejemplo, dominios y áreas circundantes) a presión superficial constante.

Además de lo comentado anteriormente, cuando se realizan medidas elipsométricas en la interfase aire-agua, se suelen usar láseres con frecuencias a las cuales la monocapa no absorbe. En esos casos, sólo un parámetro experimental, $\delta\Delta$, es significativo ya que $\Psi_{\text{película}} = \Psi_{\text{agua}}$. De esta manera, n y d (índice de refracción y espesor, respectivamente) pueden determinarse a partir del conocimiento previo de una de esas dos dimensiones desconocidas. La presencia de absorción de la película puede en principio parecer una dificultad adicional, sin embargo, este hecho sólo implica una complicación matemática. Ahora, los dos parámetros experimentales, $\delta\Delta$ y Ψ , son significativos, y surgen tres parámetros desconocidos, n , d , y k (parte imaginaria del índice de refracción). Como k puede estimarse por otro método diferente como es la espectroscopía de reflexión en la interfase aire-agua, la resolución de n y d es factible.^{45,46}

En este trabajo, se ha estudiado mediante elipsometría la organización de un contraión orgánico voluminoso (una porfirina tetracatiónica, Ni-TMPyP, ver Esquema 1) coesparcido con DMPA (Ni-TMPyP/DMPA = 1:4)⁴⁷ sobre una subfase de agua ultrapura. Mediante esta técnica se han determinado los parámetros ópticos de la película, para avanzar en la descripción de este sistema mixto. Además, se ha analizado el origen del fuerte incremento del ángulo Δ en presencia de contraiones.

Se han usado dos modelos ópticos en la interpretación de los parámetros elipsométricos. El modelo óptico de “una sola capa”,³⁴ donde se promedia el índice de refracción n de varias regiones de la película (cadenas alquílicas, cabeza polar de DMPA, moléculas de porfirina), y el modelo óptico de “tres capas”, donde se supone que las cadenas hidrofóbicas y grupos polares del DMPA, junto con las moléculas de porfirina, constituyen un sistema de tres capas enclavado entre las fases aire y agua.

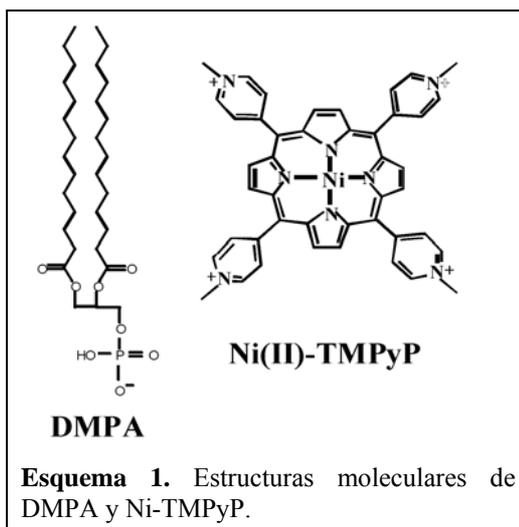
2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

La organización del sistema Ni-TMPyP:DMPA=1:4, y de su derivado no metálico, ha sido estudiada previamente mediante isoterma presión superficial-área y potencial superficial-área, BAM, y espectroscopía de reflexión en la interfase aire-agua,^{43,47,48} así como en películas LB transferidas sobre soportes sólidos mediante espectroscopía de transmisión con luz polarizada. Además, se muestran aquí nuevos datos obtenidos mediante espectroscopía FTIR de las películas transferidas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. El conocimiento previo de la organización molecular del sistema, lo hace ideal para probar el método elipsométrico descrito a lo largo de este trabajo, y para analizar el origen del fuerte incremento del ángulo Δ en presencia de contraiones.

Experimental

Materiales. Los productos químicos utilizados fueron de grado analítico y se usaron tal y como se recibieron. El ácido L- α -dimiristoilfosfatídico (DMPA) fue adquirido a Sigma Chemical Co. La tetra-(N-metilpiridil) Ni(II) porfirina (Ni-TMPyP) fue proporcionada por Porphyrin Products. Las estructuras moleculares de ambos compuestos se muestran en el Esquema 1. El disolvente utilizado para preparar la mezcla consistía en una mezcla de triclorometano y metanol, en relación 3:1 (v/v), adquiridos en Panreac (España) y Baker Chemicals (Alemania).

Preparación de las monocapas mixtas en la interfase aire-agua. Las monocapas de Ni-TMPyP:DMPA en relación molar 1:4 se formaron mediante coesparcimiento (desde una



Esquema 1. Estructuras moleculares de DMPA y Ni-TMPyP.

disolución mixta de dos componentes) en la interfase aire-agua. Una descripción más detallada se da en la referencia.⁴⁷

Medidas Elipsométricas. Las medidas se realizaron utilizando un elipsómetro de imagen de anulación en configuración PCSA. Para realizar medidas de películas en la interfase aire-agua, se ha utilizado un ángulo de incidencia $\phi = 50^\circ$ (cercano al ángulo Brewster) y un conjunto de ángulos PCA = 20° , 20° , 14° . Δ y Ψ fueron medidos sobre diferentes regiones de interés (RDI) homogéneas, dentro del tamaño del spot del haz. El tamaño mínimo de RDI fue de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Los detalles del elipsómetro de imagen se describen en la Parte Experimental de esta Memoria (Capítulo 2).

Todos los cálculos se han llevado a cabo utilizando el programa Mathcad 11,⁴⁹ de acuerdo a un modelo teórico descrito en la bibliografía,⁵⁰ y se encuentran desarrollados en la Sección 3 de la Introducción de esta Memoria.

Espectroscopía de Reflexión bajo incidencia normal. La diferencia en la reflectividad, ΔR , entre la superficie de agua cubierta con la monocapa y la superficie limpia, fue medida bajo incidencia perpendicular. Los detalles del espectrofotómetro de reflexión se describen en la Parte Experimental de esta Memoria (Capítulo 2).²⁵

Espectroscopía de IR. Las medidas de FTIR se realizaron con un instrumento de Mattson Research Series equipado con un detector DTGS. El espectro de referencia se midió sobre un soporte limpio del mismo material. En todos los casos, el espectro fue la acumulación de 1024 barridos, con una resolución de 4 cm^{-1} . Los soportes de CaF_2 se introdujeron en CHCl_3 y un baño de ultrasonidos durante 5 minutos, posteriormente se limpiaron en una disolución de Extran (Merck) durante 30 minutos, aclarándolos después con agua y finalmente se repite el primer paso.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la relación $\delta\Delta$ - A para las monocapas DMPA y Ni-TMPyP:DMPA=1:4. Las isothermas π - A ⁴⁷ se reproducen aquí para su comparación con las curvas $\delta\Delta$ - A . Para la monocapa de DMPA, $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ (Δ y Δ_0 obtenidos en presencia y ausencia de la película, respectivamente), comienza a subir bajo compresión a $A < 0.78 \text{ nm}^2$, aumentando a $\delta\Delta \approx 3^\circ$ cuando $A = 0.4 \text{ nm}^2$. El valor de Ψ fue casi constante, $\Psi \approx 5.05^\circ$, durante todo el proceso de compresión. Para la monocapa Ni-TMPyP:DMPA=1:4, $\delta\Delta$ comienza a aumentar de forma brusca bajo compresión a $A \approx 1.0 \text{ nm}^2$, alcanzando $\delta\Delta \approx 8.33^\circ$ y $\Psi \approx 5.37^\circ$ para $A = 0.42 \text{ nm}^2$. El fuerte incremento de $\delta\Delta$ con respecto al medido para la monocapa de DMPA, presenta un comportamiento similar que el observado en una monocapa de un ácido graso en presencia de Cd^{++} y Pb^{++} .⁴¹

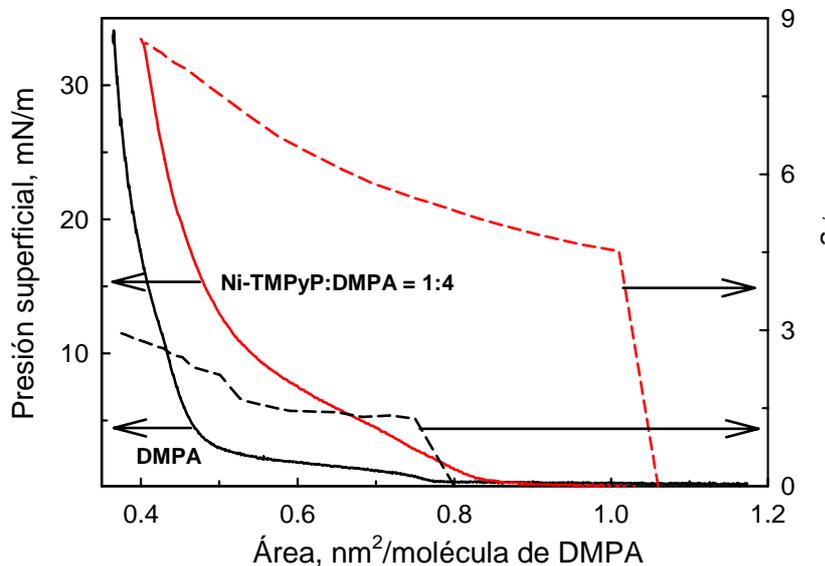


Figura 1. Isothermas $\delta\Delta$ - A (líneas discontinuas) y π - A (líneas continuas) de las monocapas de DMPA (en negro) y Ni-TMPyP:DMPA = 1:4 (en rojo) en la interfase aire-agua.

En la Figura 2 se muestran algunas imágenes BAM de las monocapas de DMPA y Ni-TMPyP:DMPA=1:4. Las imágenes BAM de la monocapa mixta Ni-TMPyP:DMPA=1:4 han sido analizadas previamente por el grupo de investigación al que pertenezco,⁴⁷ y sólo se muestra la imagen BAM a $A = 0.6 \text{ nm}^2$ para compararla con la de DMPA. En ambos casos, a lo largo de la fase gas análoga ($A > 0.78 \text{ nm}^2$ y $A > 1.0 \text{ nm}^2$ para las monocapas de DMPA y Ni-TMPyP:DMPA=1:4, respectivamente), no se observó señal óptica debida a la presencia de la monocapa.

A $A = 0.78 \text{ nm}^2$ y $A = 1.0 \text{ nm}^2$ para las monocapas de DMPA y Ni-TMPyP:DMPA=1:4, respectivamente, se observaron películas sin estructura lateral visible ni anisotropía óptica, aunque sí con una elevada reflectividad. Este fenómeno coincide con la medida en los valores de $\delta\Delta$ diferente de cero, y debe estar relacionado con el incremento del espesor y densidad de las películas.

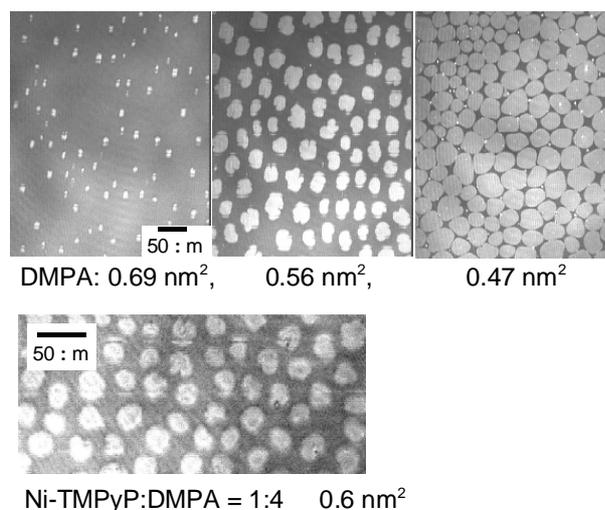


Figura 2. Imágenes BAM de las monocapas de DMPA y Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a diferentes áreas superficiales.

Cuando las monocapas de lípido y mixta alcanzan áreas de $A = 0.7 \text{ nm}^2$ y $A = 0.8 \text{ nm}^2$ bajo compresión, respectivamente, se forman unos pequeños dominios con brillo mayor que el del área que los rodea (ver Figura 2, y Figura 4 en la referencia 47). A medida que el área disminuye, el tamaño de estos dominios crece hasta que

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

éstos cubren la práctica totalidad de la superficie cuando $A \approx 0.4 \text{ nm}^2$ en la monocapa de DMPA, y $A = 0.42 \text{ nm}^2$ para la de Ni-TMPyP:DMPA=1:4. Durante la compresión, sólo cambia la fracción de área de los dominios, pero no la reflectividad de ambas regiones (oscura y brillante). De esta forma, en la monocapa de DMPA, se obtienen valores de $\delta\Delta = 1.5^\circ$ y $\Psi = 5.05^\circ$ para las regiones oscuras, y para las zonas brillantes $\delta\Delta = 3^\circ$ y $\Psi = 5.05^\circ$. Los valores de $\delta\Delta$ y Ψ coinciden con los obtenidos para $A = 0.7 \text{ nm}^2$ y $A = 0.4 \text{ nm}^2$, respectivamente. En el caso de la monocapa mixta, se han medido $\delta\Delta = 5.21^\circ$ y $\Psi = 5.25^\circ$ en las regiones oscuras, mientras que en las zonas brillantes $\delta\Delta = 8.33^\circ$ y $\Psi = 5.37^\circ$, que coinciden igualmente con los obtenidos a $A = 0.8 \text{ nm}^2$ y $A = 0.42 \text{ nm}^2$, respectivamente. En este punto hay que señalar que sólo estos valores de $\delta\Delta$ y Ψ tienen sentido físico (han sido medidos en regiones homogéneas), mientras que aquellos valores de $\delta\Delta$ utilizados en las curvas $\delta\Delta$ - A (Figura 1) para $0.42 \text{ nm}^2 < A < 1.0 \text{ nm}^2$ ó $0.4 \text{ nm}^2 < A < 0.7 \text{ nm}^2$ en las monocapas mixtas y de DMPA, respectivamente, están promediados sobre la película íntegra, donde coexisten ambas regiones (oscura y brillante).

En trabajos previos,^{47,48} se ha propuesto para la monocapa Ni-TMPyP:DMPA = 1:4 y para la misma porfirina sin metal, un modelo molecular de organización en la interfase aire-agua, donde todas las moléculas de porfirina están retenidas bajo la matriz fosfolípida mediante interacciones electrostáticas. Este modelo se muestra en el Esquema 2 (mostrado en las páginas siguientes). Las moléculas se auto-organizan, de forma que el anillo central de porfirina se sitúa paralelo a la interfase. Las moléculas de porfirina forman dos fases diferentes en función del área superficial: una fase monómero a $A \geq 0.8 \text{ nm}^2$ y una fase dímero particular cuando $A = 0.42 \text{ nm}^2$, en la cual los anillos de las porfirinas, que se sitúan paralelos con respecto a la interfase, están girados entre sí 45° . Ambas fases coexisten para valores de áreas intermedios. Este modelo fue propuesto asumiendo que no se produce pérdida de moléculas hacia la subfase acuosa, y una orientación plana de las moléculas de Ni-TMPyP con respecto a la interfase, tal y como se dedujo de las

isotermas π -A, los ciclos de compresión-expansión, y la espectroscopía de reflexión en la interfase aire-agua,^{47,48} así como de la espectroscopía de transmisión con luz polarizada s y p de la monocapa transferida sobre vidrio.⁴⁸ Los resultados nos permiten relacionar las fases monómero y dímero con las áreas oscuras y los dominios brillantes observados mediante BAM en la monocapa mixta.

La espectroscopía FTIR puede ser utilizada como una técnica adicional para comprobar el modelo de organización anteriormente propuesto. La Figura 3 muestra los espectros FTIR de transmisión correspondientes a una monocapa de DMPA transferida a 35 mN/m (línea negra), $A \approx 0.4 \text{ nm}^2$, una monocapa de Ni-TMPyP:DMPA = 1:4 transferida a 30 mN/m (línea roja), $A \approx 0.42 \text{ nm}^2$, y una monocapa de Ni-TMPyP:DMPA = 1:4 transferida a 2 mN/m (línea verde), $A \approx 0.8 \text{ nm}^2$, sobre soportes de CaF_2 . En todos los casos, la relación de transferencia fue cercana a uno. En la figura se muestra únicamente la región de tensión de CH ($3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$).

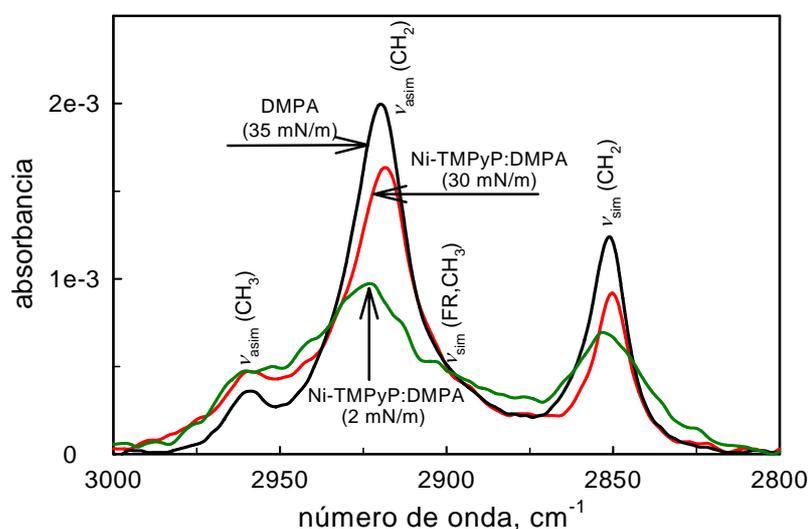


Figura 3. Espectros de transmisión FTIR de la monocapa mixta y de lípido transferidas sobre CaF_2 . En negro, DMPA a 35 mN/m, $A \approx 0.4 \text{ nm}^2/\text{moléc. DMPA}$; en rojo, Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a 30 mN/m, $A \approx 0.42 \text{ nm}^2/\text{moléc. DMPA}$; en verde, Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a 2 mN/m, $A \approx 0.8 \text{ nm}^2/\text{moléc. DMPA}$.

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

Las posiciones de los modos $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ son indicadores sensibles de las interacciones laterales entre cadenas alquílicas.⁵¹⁻⁵⁵ De esta manera, la posición de la banda para el modo $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)$ de una cadena de polimetileno cristalino (2920 cm^{-1}) es 8 cm^{-1} menor que la correspondiente al estado líquido (2928 cm^{-1}), mientras que la posición de la banda para el modo $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ es 6 cm^{-1} menor en la muestra cristalina (2850 cm^{-1}) que en el estado líquido (2856 cm^{-1}).^{54,55} La comparación de los números de onda para las monocapas de DMPA ($\nu_{\text{asim}} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{sim}} = 2951 \text{ cm}^{-1}$) y Ni-TMPyP:DMPA=1:4 transferidas a 30 mN/m ($\nu_{\text{asim}} = 2919 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{sim}} = 2950 \text{ cm}^{-1}$) revelan que las posiciones de las bandas corresponden a una fase cristalina. No obstante, en el caso de la monocapa mixta transferida a 2 mN/m , los números de onda ($\nu_{\text{asim}} = 2923 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{sim}} = 2953 \text{ cm}^{-1}$) están intermedios entre el estado cristalino y líquido. Por ejemplo, se ha obtenido $\nu_{\text{asim}} = 2923 \text{ cm}^{-1}$ para películas LB de octadeciltriclorsilano en fase LE.⁵⁶

Los espectros mostrados en la Figura 3, para DMPA y Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a 30 mN/m con modos $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ muy intensos, son característicos de aquellos observados en monocapas donde las cadenas alquílicas forman una estructura altamente ordenada, con una organización aproximadamente perpendicular con respecto al plano del soporte.^{51,57-61} Sin embargo, en el caso de la monocapa de Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a 2 mN/m , la banda correspondiente al modo $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3) = 2959 \text{ cm}^{-1}$ aumenta con respecto a los modos anteriores, y se observa una nueva banda cercana a 2890 cm^{-1} asignada a la ν_{sim} (resonancia de Fermi, CH_3). En este caso, el incremento de las bandas del CH_3 y la disminución de las bandas del CH_2 se pueden relacionar con la inclinación de las cadenas alquílicas con respecto al soporte.

A partir de estos resultados, no se encuentran cambios significativos en la organización del DMPA cuando se incorporan moléculas de Ni-TMPyP en la monocapa mixta a $\pi = 30 \text{ mN/m}$, donde los dominios brillantes cubren la interfase completamente. Esto también sucede a bajas presiones superficiales, donde el cambio en los espectros FTIR se debe a la inclinación de las cadenas alquílicas,

debido a que el área disponible por molécula es muy amplia, lo que origina una parcial pérdida de orden. Sin embargo, se ha comprobado que las moléculas de porfirina no se intercalan entre las cadenas alquílicas. Estos resultados son consistentes con la estructura propuesta en el Esquema 2 para la monocapa Ni-TMPyP:DMPA = 1:4, en la interfase aire-agua.^{47,48}

1. Modelo óptico elipsométrico de “una capa”.

1.1 Estimación del espesor de la monocapa mixta. Mediante GIXD, Schalke y col.^{62,63} determinaron el espesor de la monocapa de DMPA en la interfase aire-agua, obteniendo 1.39 nm y 2.17 nm para 0.7 nm² y 0.4 nm²/DMPA, respectivamente. En este trabajo se emplearán estos valores como aproximados para el DMPA cuando está formando una monocapa mixta a $A = 0.8$ nm² y 0.42 nm², respectivamente.

El espesor del grupo de la porfirina a $A = 0.8$ nm² se ha calculado a partir de su volumen molecular, $V_m \approx 1.6$ nm³,^{64,65} y asumiendo una orientación plana de las moléculas de porfirina con respecto a la interfase.^{47,48} En este caso, el área ocupada por molécula de porfirina debería ser $A = 4 \times 0.8 = 3.2$ nm²/molécula. Por lo tanto, $d_p = V_m/A \approx 0.5$ nm. Sin embargo, a $A = 0.42$ nm² el dímero de porfirina se ha formado, el cual posee en una estructura apilada con una separación entre los planos centrales de la porfirina aproximada de 0.35 nm.⁴⁸ Esta separación es muy parecida a la distancia encontrada para porfirinas similares en una estructura cristalina, 0.35-0.4 nm.^{66,67} Por ello, tomamos $d_p = (2 \times 0.5/2) + 0.35 = 0.85$ nm como el espesor del dímero de porfirina.

El modelo geométrico deducido a partir de la organización molecular predicha para la monocapa mixta implica la adición directa de los valores obtenidos anteriormente, como se muestra en el Esquema 2. Así, se estima un espesor de 1.89 nm y 3.02 nm a $A = 0.8$ nm²/DMPA y 0.42 nm²/DMPA, respectivamente. Estos dos valores se usarán como referencia para probar la validez del método elipsométrico de “una capa” aplicado.

1.2. Determinación del espesor a partir de los datos elipsométricos. Para la monocapa de DMPA a $A = 0.7 \text{ nm}^2$, se obtiene $\delta\Delta_{\text{osc}} \approx 1.5^\circ$ y $\delta\Delta_{\text{br}} \approx 3^\circ$ a $A = 0.4 \text{ nm}^2$, donde el subíndice se refiere a las regiones oscuras y brillantes, respectivamente. En ausencia de absorción, y considerando un índice de refracción constante, $\delta\Delta$ debe ser proporcional al espesor para películas delgadas. Desde un punto de vista geométrico, la relación entre los espesores de las regiones brillantes (d_{br}) y oscuras (d_{osc}) debe ser cercana a $d_{\text{br}}/d_{\text{osc}} \approx 0.7/0.4 = 1.75$. Por otra parte, la relación entre esos espesores debería ser también $d_{\text{br}}/d_{\text{osc}} \approx \delta\Delta_{\text{br}} / \delta\Delta_{\text{osc}} = 2$, suponiendo un índice de refracción constante. Esta falta de consistencia podría explicarse asumiendo cambios en el grado de hidratación y disociación de la cabeza polar y/o cambios en la anisotropía (orientación) de las cadenas alquílicas y del grupo polar del DMPA.

Para la monocapa mixta Ni-TMPyP:DMPA=1:4, los valores medios de $\delta\Delta$ y Ψ , para $A = 0.8 \text{ nm}^2$ (la región oscura cubre toda la superficie), fueron $\delta\Delta \approx 5.2^\circ \pm 0.1$ y $\Psi \approx 5.25^\circ \pm 0.02$, mientras que para $A = 0.42 \text{ nm}^2$ (toda la superficie cubierta de regiones brillantes), $\delta\Delta \approx 8.3^\circ \pm 0.1$ y $\Psi \approx 5.37^\circ \pm 0.01$. En el caso de la monocapa mixta, no existe proporcionalidad entre $\delta\Delta$ y el espesor de las películas, debido a la absorción de la porfirina a 532 nm ($k \neq 0$). Como ya se ha comentado, el fenómeno de absorción, lejos de ser un inconveniente para resolver n y d , es una propiedad adicional esencial para obtener los parámetros ópticos de esta película delgada en la interfase aire-agua. Los valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ contienen una apreciable información óptica y estructural, que puede ser extraída a partir de la transformación de los datos al espacio n , k y d .^{45,46} Las ecuaciones elipsométricas para d y k han sido resueltas con los valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ y diferentes valores de n . De este modo, si se excluye el error experimental en las medidas de $\delta\Delta$ y Ψ , pueden encontrarse soluciones exactas para d y k utilizando métodos numéricos, y dando valores fijos a n , $\delta\Delta$ y Ψ . La Figura 4 muestra las curvas d - n y k - n obtenidas con los resultados anteriores. Las dependencias teóricas $d(n)$ y $k(n)$

se muestran para los dominios brillantes (líneas continuas) y las regiones oscuras (líneas discontinuas).

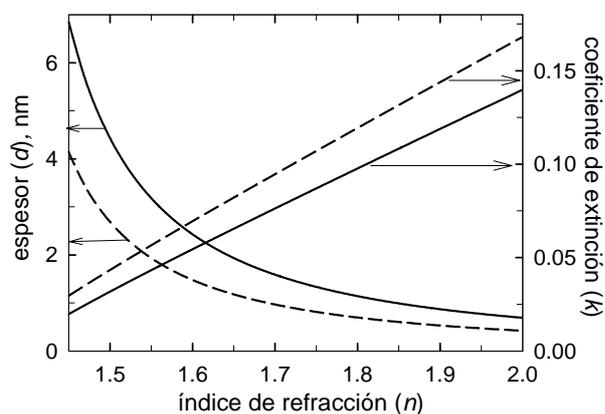


Figura 4. Representación de las curvas teóricas $d-n$ y $k-n$, correspondientes los valores experimentales promedio de $\delta\Delta$ y Ψ para las regiones brillantes (líneas continuas) y oscuras (líneas discontinuas) en la monocapa mixta Ni-TMPyP:DMPA=1:4.

Por otra parte, como ya se ha descrito, el coeficiente de extinción k , está relacionado con la absorbancia, Abs , mediante

$$k = \frac{2.303 \cdot \lambda \cdot Abs}{4\pi \cdot d} \quad (1)$$

donde d es el espesor de la película y $\lambda = 532$ nm, la longitud de onda del láser usado. Como se ha mencionado en la Sección anterior, cuando la absorción es pequeña, la reflexión en la interfase aire-agua bajo incidencia normal sigue la relación, $\Delta R \approx 2.303 \cdot Abs \cdot (R_s)^{1/2}$,²⁵ donde $R_s \approx 0.02$ es la reflexión en la superficie limpia de agua. De esta manera, se puede obtener

$$\Delta R = \frac{k \cdot d \cdot 4\pi \cdot \sqrt{R_s}}{\lambda} \quad (2)$$

Sin embargo, esta ecuación debe emplearse con cuidado. En la interfase aire-agua, los espectros ΔR se obtienen bajo incidencia normal, mientras que los

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

ángulos elipsométricos (Δ y Ψ) se miden a $\phi = 50^\circ$ y polarización 20° p. A pesar de ello, la ecuación (2) ha sido utilizada con éxito para obtener la relación entre ΔR y $k \cdot d$ para un sistema isotrópico como la película del derivado de C_{60} preparada en la interfase aire-agua (ver Sección 1 de este Capítulo). Por el contrario, la monocapa mixta estudiada ahora muestra anisotropía (las moléculas de porfirina se orientan planas con respecto a la interfase, bajo la matriz fosfolípida). De este modo, debe incluirse en la ecuación (2) un factor geométrico a para corregir el efecto de los ángulos diferentes, para ΔR y para Δ y Ψ . Consecuentemente,

$$a \cdot k \cdot d = \frac{\lambda \cdot \Delta R}{4\pi \cdot \sqrt{R_s}} \quad (3)$$

Por otro lado, en la siguiente Sección de este Capítulo, se ha estudiado, de acuerdo a la ecuación (2), una película mixta anisotrópica que contiene una porfirina aniónica, TSPP, y un lípido catiónico como matriz, DOMA. En este caso que se describirá, la absorción (ΔR) es proporcional al espesor (d), lo que aporta una expresión adicional. Por tanto, en lugar de utilizar directamente la ecuación (3), se utilizó la relación $\Delta R_{br}/\Delta R_{osc}$, que resultó ser independiente del factor a .

Sin embargo, en el caso de NiTMPyP/DMPA, no existe esa proporcionalidad y, de este modo, debe aplicarse la ecuación (3). Debido a que la orientación de los anillos de porfirina es la misma en ambas fases (monómero y dímero),^{47,48} se considera el mismo factor geométrico para las regiones brillantes y oscuras.

La Figura 5 muestra los espectros de reflexión (ΔR) obtenidos en la interfase aire-agua para la monocapa mixta, cuando la superficie está totalmente cubierta de la región oscura ($\pi = 2$ mN/m y $A \approx 0.8$ nm², línea roja) y por los dominios brillantes ($\pi = 30$ mN/m y $A \approx 0.42$ nm², línea negra). Los valores de ΔR obtenidos en diferentes series de medidas, a la longitud de onda del láser (532 nm), son 3.4×10^{-4} y 4.25×10^{-4} a 2 mN/m y 30 mN/m, respectivamente. Así, mediante la ecuación (3) obtenemos

$$\begin{aligned}
 a \cdot k_{\text{osc}} \cdot d_{\text{osc}} &= \frac{\lambda \cdot \Delta R_{\text{osc}}}{4\pi \cdot \sqrt{R_s}} = 0.101 \text{nm} \quad \text{para las regiones oscuras} \\
 a \cdot k_{\text{br}} \cdot d_{\text{br}} &= \frac{\lambda \cdot \Delta R_{\text{br}}}{4\pi \cdot \sqrt{R_s}} = 0.127 \text{nm} \quad \text{para las regiones brillantes}
 \end{aligned} \tag{4}$$

estableciéndose que,

$$k_{\text{br}} \cdot d_{\text{br}} = k_{\text{osc}} \cdot d_{\text{osc}} \cdot \frac{\Delta R_{30\text{mN/m}}}{\Delta R_{2\text{mN/m}}} \approx 1.25 \cdot k_{\text{osc}} \cdot d_{\text{osc}} \tag{5}$$

En este punto, el problema matemático presenta siete parámetros desconocidos (n , k y d para las regiones oscura y brillante, y a) y seis fuentes para obtener la solución del problema: los datos experimentales $\delta\Delta$ ($\delta\Delta_{\text{osc}}$ y $\delta\Delta_{\text{br}}$) y Ψ (Ψ_{osc} y Ψ_{br}) y la ecuación (4). Por tanto, se necesita una ecuación adicional, la relación de Kramers-Kronig:

$$n(\omega) = n_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{k(x) \cdot x}{x^2 - \omega^2} dx \tag{6}$$

donde n_{∞} es el índice de refracción en ausencia de absorción. A partir de los espectros de reflexión (Figura 5) y de acuerdo a la ecuación (3), puede obtenerse la relación $a \cdot k \cdot d$ para todas las longitudes de onda. Ahora se aplica la relación de Kramers-Kronig, obteniendo

$$a \cdot d \cdot (n(\omega) - n_{\infty}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} (a \cdot d \cdot k) \frac{x}{x^2 - \omega^2} dx \tag{7}$$

El resultado, en función de la longitud de onda, se muestra en la Figura 5. De esta manera, $[a \cdot d_{\text{br}} \cdot (n_{\text{br}} - n_{\infty}) = -0.0944 \text{ nm}]$ (dominios brillantes, línea negra), mientras que $[a \cdot d_{\text{osc}} \cdot (n_{\text{osc}} - n_{\infty}) = -0.0498 \text{ nm}]$ (regiones oscuras, línea roja), para $\lambda = 532 \text{ nm}$. Dividiendo las ecuaciones (7) y (4) se obtienen los siguientes valores

$$\frac{a \cdot d \cdot (n - n_{\infty})}{a \cdot d \cdot k} = \frac{n - n_{\infty}}{k} = \begin{cases} \frac{-0.0944}{0.127} = -0.743 & \text{region brillante} \\ \frac{-0.0498}{0.101} = -0.493 & \text{region oscura} \end{cases} \quad (8)$$

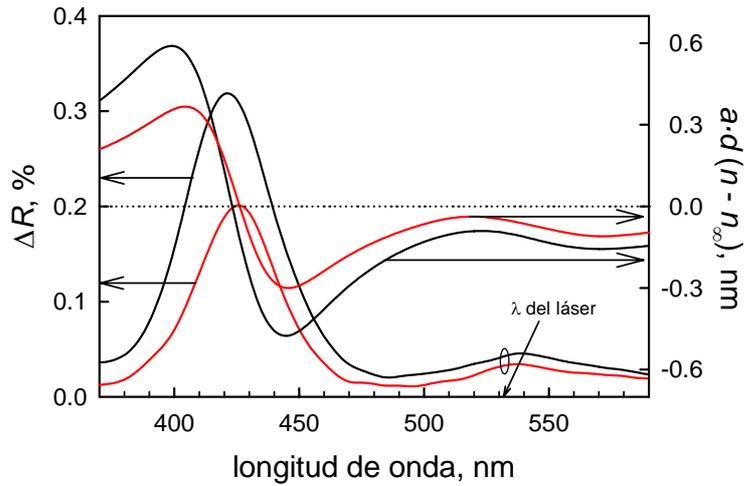


Figura 5. Espectros de reflexión de la monocapa mixta Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a diferentes presiones superficiales, y representación del producto $a \cdot d \cdot (n - n_{\infty})$ frente a la longitud de onda (ecuación 7).

Considerando que el índice de refracción en ausencia de absorción, n_{∞} , es el mismo para ambas regiones, se puede escribir

$$n_{\infty} = n_{br} + 0.743 \cdot k_{br} = n_{osc} + 0.493 \cdot k_{osc} \quad (9)$$

Utilizando las ecuaciones (5) y (9) (independientemente de a), y los datos de la Figura 4, puede obtenerse la solución al problema. El procedimiento se muestra en la Figura 6, donde se representa $k_{br} \cdot d_{br}$ y $1.25 \cdot k_{osc} \cdot d_{osc}$ (ecuación 5) frente a n_{∞} (ecuación 9). El punto de cruce es el único conjunto de valores (n , k , d) donde n_{∞} es igual para ambas regiones (dominios brillantes y regiones oscuras). La única solución, $n_{\infty} = 1.597$, junto a los datos de la Figura 4, permiten obtener los parámetros ópticos y espesores de las diferentes regiones observadas en la

monocapa mixta: $n_{br} = 1.563$, $k_{br} = 0.046$, $d_{br} = 2.95$ nm, $n_{osc} = 1.567$, $k_{osc} = 0.061$ y $d_{osc} = 1.76$ nm, con un error para los espesores de ± 0.2 nm.

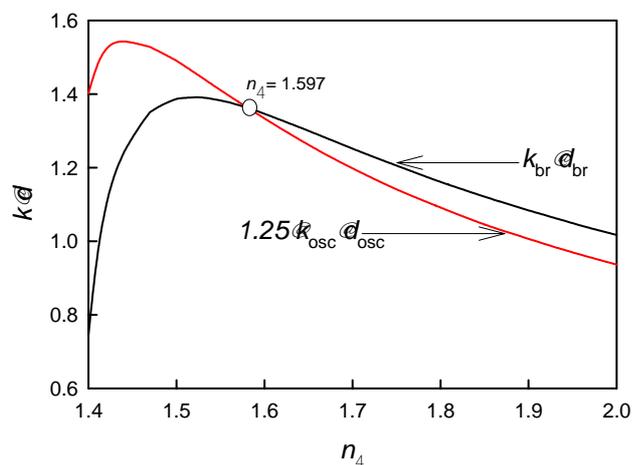


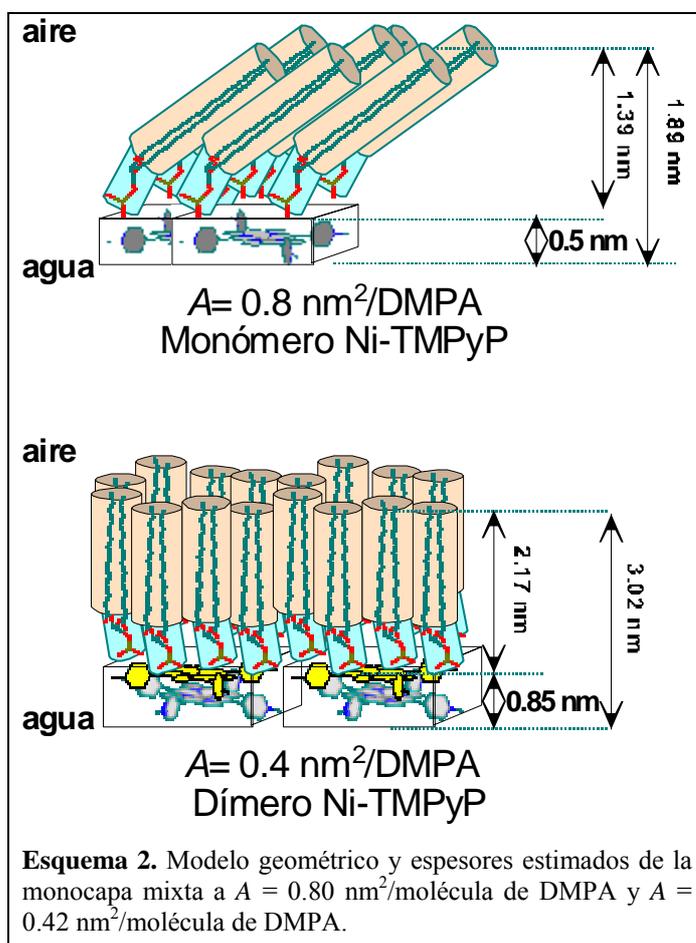
Figura 6. Representación del producto $k_{br} \cdot d_{br}$ y $1.25 \cdot k_{osr} \cdot d_{osr}$ frente a n_{∞} , el cual se ha obtenido mediante la ecuación (9) y los datos de la Figura 4.

Como se ha descrito anteriormente, puede obtenerse una solución alternativa mediante el empleo de modelos moleculares: $d_{br} = 3.02$ nm y $d_{osc} = 1.89$ nm. Esos valores están muy cercanos a los calculados a partir de los datos experimentales de absorción y de la relación de Kramers-Kronig ($d_{br} = 2.95$ nm y $d_{osc} = 1.76$ nm), lo que pone de manifiesto el éxito del método descrito. Es de especial relevancia asumir que n_{∞} es el mismo en ambas regiones, ya que esto equivale a suponer que el grado de hidratación sea similar en ambos casos. De forma análoga, estos resultados concuerdan satisfactoriamente con los publicados para un sistema similar mediante medidas de reflectividad especular de rayos X ($d \approx 2.79$ nm para el monómero de porfirina anclado por adsorción a la matriz lipídica).⁶⁸

Para un anfifílico típico como DMPA, el área proyectada de sus cadenas alquílicas sobre la interfase es mayor que la de su grupo polar. Este hecho permite la hidratación parcial de la cabeza polar y una posible variación de ese grado de hidratación en función de la variación del área superficial. Mediante GIXD, se ha

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

realizado una estimación del número de moléculas de agua para una monocapa de DMPA a diferentes áreas superficiales en la interfase aire-agua, siendo 6.2 y 4.8 a $0.7 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$ y $0.42 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$, respectivamente.^{62,63} Estos cambios en la hidratación pueden influir en el índice de refracción de la película de DMPA, por lo que debe tenerse en cuenta a la hora de interpretar correctamente los datos elipsométricos de la monocapa de DMPA.



En el caso de la monocapa mixta, Ni-TMPyP:DMPA = 1:4, y a $A \neq 0.8 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$, el área se determina por el tamaño del macrocátion, la porfirina, de forma que únicamente son posibles dos conformaciones que corresponden a la

regiones oscuras (monómero de Ni-TMPyP) y dominios brillantes (dímero de Ni-TMPyP), las cuales se muestran en el Esquema 2. De este modo, el tamaño del grupo polar que controla el área superficial no permite el acceso de moléculas de agua, por lo que la mayoría de las moléculas de agua son expulsadas de la zona próxima al grupo polar, dando lugar a una interfase muy abrupta. Este fenómeno debe producirse durante la formación del monómero y del dímero de porfirina y, consecuentemente, se espera un grado de hidratación similar. Sólo cuando ese grado de hidratación es similar, puede proponerse un índice de refracción n_{∞} igual para ambas regiones de la película en la interfase.

Por todo ello, se produce un notable incremento del $\delta\Delta$ observado para la monocapa mixta con respecto al medido en la película de DMPA puro, como consecuencia del aumento de espesor de la película al anclarse las moléculas de porfirina a la matriz, así como por el fuerte incremento que se produce en el índice de refracción al expulsar la porfirina las moléculas de agua del grupo polar.

2. Modelo óptico elipsométrico de “tres capas”.

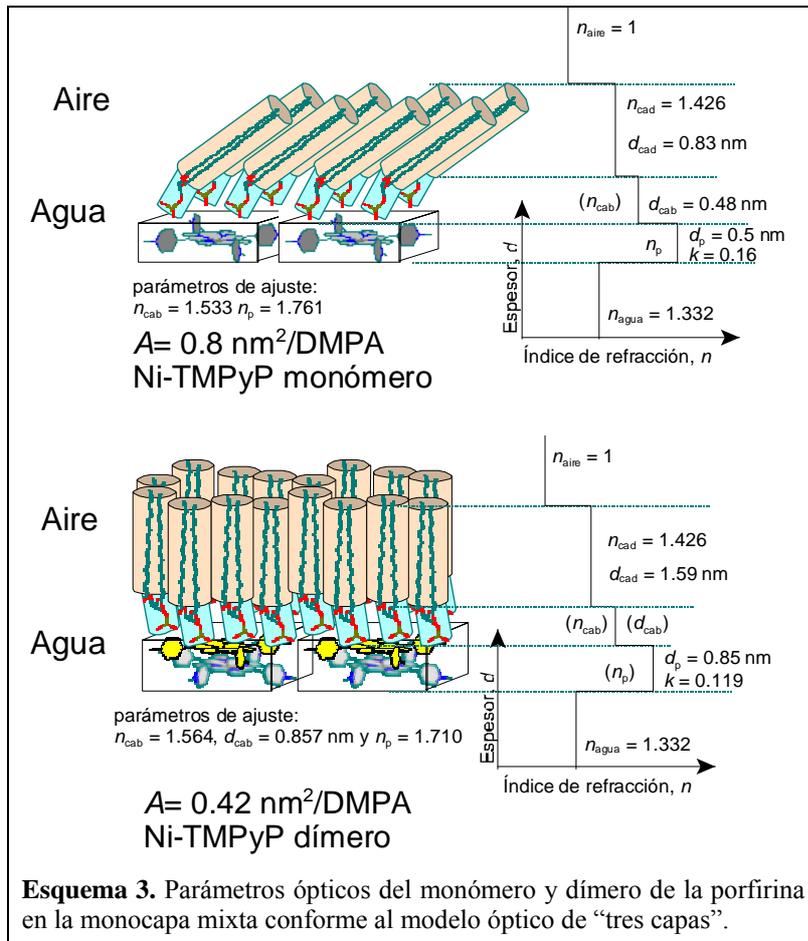
En el análisis realizado previamente, los valores de n de las diversas regiones de la película, que poseen diferentes propiedades ópticas, fueron promediados. Un modo más realista de analizar la estructura de la película consiste en usar un modelo de “bloques” o “cajones”, en el cual se considera que cada región vertical de la película posee propiedades ópticas constantes (ver Esquema 3).

Se ha realizado una adaptación a un modelo óptico de “tres capas” basado en la estructura vertical propuesta anteriormente para la monocapa mixta,^{47,48} donde las cadenas hidrofóbicas de DMPA (con n_{cad} y d_{cad}), los grupos o cabezas polares de DMPA (glicerol/carbonil (GC) y grupo fosfato (P)) (con n_{cab} y d_{cab}), y las porfirinas (con n_{p} , k_{p} y d_{p}) están espaciados y organizados en un sistema de tres capas enclavado entre las fases aire y agua (ver Esquema 3).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el número de parámetros desconocidos son 7, y es obvio que los valores experimentales $\delta\Delta$ y Ψ no son suficientes para la resolución de todas estas incógnitas. Por ello, a continuación

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

vamos a hacer uso de un modelo geométrico con el fin de estimar algunas de estas incógnitas.



2.1 La capa de la cadena alquílica. Para una orientación molecular vertical de las dos cadenas hidrocarbonadas del DMPA (configuración *all-trans*), donde el área superficial es $A_{\text{all-trans}} \approx 0.4 \text{ nm}^2$, el espesor de la capa de la cadena alquílica puede ser calculado con bastante aproximación mediante la ecuación³⁴

$$d_{\text{all-trans}} = (N - 2)d_{\text{CH}_2} + d_{\text{CH}_3} \quad (10)$$

donde $N = 12$, $d_{\text{CH}_2} = 0.127$ nm, $d_{\text{CH}_3} = 0.142$ nm. A partir de esta expresión obtenemos $d_{\text{all-trans}} = 1.67$ nm. Para cualquier área superficial, A , el espesor efectivo de la cadena alquílica d_{cad} viene dado por

$$d_{\text{cad}} = d_{\text{all-trans}} \frac{A_{\text{all-trans}}}{A} \quad (11)$$

Utilizando la ecuación (11), se obtienen valores de $d_{\text{cad}} = 0.83$ nm, para $A = 0.80$ nm² y $d_{\text{cad}} = 1.59$ nm a $A = 0.42$ nm². Los resultados obtenidos mediante la ecuación (11) coinciden con el espesor de la cadena alquílica de DMPA obtenido por GIXD en la interfase aire-agua.^{62,63}

Petrov y colaboradores³⁴ demostraron que el índice de refracción de la cadena alquílica, en las fases LE y S, podía obtenerse de forma aproximada a partir del índice de refracción del alcano correspondiente. Estos autores llegaron a la conclusión de que la anisotropía $[(n_z - n_x)/n_z]$ es pequeña en la cadena alquílica, incluso en fase sólida. Por esta razón, en este trabajo se ha utilizado el valor del índice de refracción de la cadena alquílica, $n_{\text{cad}} = 1.426$,³⁴ tanto para $A = 0.8$ nm² como para $A = 0.42$ nm².

2.2 La capa de la cabeza polar. El grupo polar está compuesto de los fragmentos glicerol/carbonil (GC) y fosfato (P). El espesor de este grupo, en nm, puede calcularse mediante la expresión

$$d_{\text{cab}} = 0.5 \frac{V_{\text{GC}}}{A} + d_{\text{cab-exten}} \frac{A_{\text{cab-exten}}}{A} + \left(0.12 + \frac{0.04}{A} \right) \quad (12)$$

donde el primer término representa la distancia entre el final de la cadena y el centro del fragmento de GC, siendo el volumen molecular del grupo GC $V_{\text{GC}} = 0.147$ nm³.⁶² El segundo término es similar a la ecuación (11), donde $d_{\text{cab-exten}} = 0.53$ nm es la distancia entre la posición del centro del fragmento de GC y los átomos de P,⁶² y $A_{\text{cab-exten}} = 0.336$ nm² es el área superficial de este grupo para una orientación vertical, la cual se ha calculado a partir de los datos de la referencia 62. Finalmente, el último término representa la proyección vertical del grupo P-O, incluido el radio de van der Waals del oxígeno.⁶² Haciendo uso de la ecuación (12),

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

se obtienen valores de espesor de $d_{\text{cab}} = 0.484 \text{ nm}$ cuando $A = 0.80 \text{ nm}^2$ y $d_{\text{cab}} = 0.814 \text{ nm}$ para $A = 0.42 \text{ nm}^2$. Además, la ecuación (12) puede ser usada para predecir de forma razonable el número de moléculas de agua N_{agua} que hidratan el grupo polar, a partir del volumen libre existente en dichas capas. En realidad, N_{agua} se puede calcular a partir de la expresión

$$N_{\text{agua}} = \frac{d_{\text{cab}}A - V_{\text{GC}} - V_{\text{P}}}{V_{\text{agua}}} \quad (13)$$

donde $V_{\text{P}} = 0.054 \text{ nm}^3$ y $V_{\text{agua}} = 0.03 \text{ nm}^3$ son los volúmenes del fosfato y agua,⁶² respectivamente, A es el área experimental y d_{cab} es el espesor calculado con la ecuación (12). Se obtiene $N_{\text{agua}} \approx 6.2$ cuando $A = 0.8 \text{ nm}^2$, mientras que para $A = 0.42 \text{ nm}^2$, $N_{\text{agua}} \approx 4.7$, lo cual está de acuerdo con el número de moléculas de agua para una monocapa de DMPA a 0.7 nm^2 (6.2 moléculas de agua) y a 0.42 nm^2 (4.8 moléculas de agua), determinadas mediante GIXD.^{62,63}

Pese a que el espesor de esta capa para $A = 0.42 \text{ nm}^2$ ha sido estimado mediante la ecuación (12), este parámetro (d_{cab}) será ajustado numéricamente en el tratamiento posterior. La razón de emplear este ajuste es para comprobar si el número de moléculas de agua que hidratan este grupo a altas presiones coincide con el estimado mediante el razonamiento anterior (ecuación 13).

Finalmente, el índice de refracción de este grupo, n_{cab} , es un parámetro desconocido y debe ser obtenido mediante ajustes numéricos. Tal y como se puntualizó anteriormente, no se considerará la anisotropía de este grupo.

2.3 La capa de porfirina. El espesor del grupo porfirínico cuando $A = 0.8 \text{ nm}^2$ se ha calculado a partir de su volumen molecular, $V_{\text{m}} \approx 1.6 \text{ nm}^3$,^{64,65} y asumiendo una orientación plana de las moléculas de porfirina con respecto a la interfase.^{47,48} En este caso, el área ocupada por molécula de porfirina debería ser $A = 4 \times 0.8 = 3.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$. Por tanto, $d_{\text{p}} = V_{\text{m}}/A \approx 0.5 \text{ nm}$. Sin embargo, para un área de $A = 0.42 \text{ nm}^2$ se forma el dímero de porfirina, el cual posee una estructura apilada donde la separación entre los planos centrales de las porfirinas es

aproximadamente 0.35 nm.⁴⁸ Esta separación es cercana a la distancia 0.35-0.4 nm encontrada para una estructura cristalina de porfirinas similares.^{66,67} Así, tomamos $d_p = (2 \times 0.5/2) + 0.35 = 0.85$ nm como el espesor del dímero de porfirina.

Es posible realizar una estimación cuantitativa del coeficiente de extinción k , para moléculas de porfirinas, haciendo uso de la espectroscopía de reflexión. La ecuación (2) nos permite calcular el valor de k bajo incidencia normal de la luz (k_{norm}). En un caso general, y teniendo en cuenta la baja absorción, el dipolo de transición degenerado en el plano (plano del anillo de porfirina), y una distribución isotrópica en el plano de los dipolos, la relación k/k_{norm} viene dada por⁶⁹

$$\frac{k}{k_{\text{norm}}} = \frac{(n_{\text{aire}} + n_{\text{agua}})}{n_{\text{aire}} \cos(\phi) + n_{\text{agua}} \cos(r)} \left(1 - \frac{\langle \sin(\theta)^2 \rangle}{2} \right) \sin(\omega)^2 + \frac{(n_{\text{aire}} + n_{\text{agua}}) n_{\text{aire}} n_{\text{agua}}}{n_{\text{aire}} \cos(r) + n_{\text{agua}} \cos(\phi)} \left(\frac{n_{\text{aire}}^2 \sin(\phi)^2 \langle \sin(\theta)^2 \rangle}{n_{\text{película}}^4} + \frac{\cos(r) \cos(\phi)}{n_{\text{aire}} n_{\text{agua}}} \left(1 - \frac{\langle \sin(\theta)^2 \rangle}{2} \right) \right) \cos(\omega)^2 \quad (14)$$

donde ϕ es el ángulo de incidencia con respecto a la normal a la superficie, r el ángulo de refracción [$n_{\text{agua}} \cos(r) = n_{\text{aire}} \cos(\phi)$], ω es el ángulo de la luz polarizada linealmente con respecto a la normal (ángulo polarización-compensador), es decir, se obtienen polarizaciones p y s puras con $\omega = 0^\circ$ y $\omega = 90^\circ$, respectivamente. θ es el ángulo entre el plano de la porfirina y la superficie (el símbolo $\langle \rangle$ indica valores promedio), y $n_{\text{aire}} = 1$, $n_{\text{película}}$, y $n_{\text{agua}} = 1.332$ son los índices de refracción del aire, la película y el agua, respectivamente.

La influencia que ejerce la anisotropía de la porfirina en la absorción se incluye en la ecuación (14), pero de acuerdo al modelo propuesto, el anillo de la porfirina tanto en el monómero como en el dímero, posee orientación plana con respecto a la superficie, y por tanto, $\langle \sin(\theta)^2 \rangle = 0$. De este modo, la ecuación (14) se simplifica:

$$\frac{k}{k_{\text{norm}}} = \frac{(n_{\text{aire}} + n_{\text{agua}}) \sin(\omega)^2}{n_{\text{aire}} \cos(\phi) + n_{\text{agua}} \cos(r)} + \frac{(n_{\text{aire}} + n_{\text{agua}}) \cos(r) \cos(\phi) \cos(\omega)^2}{n_{\text{aire}} \cos(r) + n_{\text{agua}} \cos(\phi)} \quad (15)$$

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

Para todos los experimentos realizados, se fijaron los ángulos $\phi = 50^\circ$ y $\omega = 20^\circ$, y en consecuencia $k/k_{\text{norm}} = 0.804$. Así, combinando las ecuaciones (2) y (15) se obtiene

$$k = 0.804k_{\text{norm}} = 0.804 \frac{\lambda \cdot \Delta R}{4\pi \cdot d \sqrt{R_s}} = 234.7 \frac{\Delta R}{d} \quad (16)$$

donde $\lambda = 532$ nm, y la constante numérica 234.7 está expresada en nm. Así, para $A = 0.8$ nm² ($\Delta R_{2\text{mN/m}} \approx 3.4 \times 10^{-4}$) y $d_p = 0.5$ nm, se obtiene un valor de $k_p \approx 0.16$. De igual forma, cuando $A = 0.42$ nm² ($\Delta R_{30\text{mN/m}} \approx 4.25 \times 10^{-4}$) y $d_p = 0.85$ nm, $k_p \approx 0.119$. Como se ha comentado anteriormente, el método empleado en estos estudios permite determinar la absorción (a partir de los espectros de reflexión) y los ángulos elipsométricos (Δ y Ψ) de la misma película en la interfase aire-agua.

El índice de refracción de la porfirina, n_p , es un parámetro desconocido y debe obtenerse posteriormente mediante un ajuste numérico, como en el caso del DMPA (n_{cab}). La influencia de la anisotropía del índice de refracción no se considerará, puesto que no se produce ningún cambio en el ángulo de orientación de la porfirina al pasar de la región oscura (monómero) a la brillante (dímero).

	A = 0.8 nm ² /DMPA			A = 0.42 nm ² /DMPA		
	cadena	cabeza	porfirina	cadena	cabeza	porfirina
n	1.426	----- (1.533)	----- (1.761)	1.426	----- (1.564)	----- (1.710)
k	0	0	0.160	0	0	0.119
d , nm	0.83	0.484	0.5	1.59	0.814 (0.857)	0.85
d_T , nm	1.815			3.315 (3.297)		

Tabla 1. Parámetros ópticos usados en el modelo óptico de “tres capas”. En paréntesis se muestran los obtenidos mediante ajuste numérico.

Tanto en la Tabla 1 como en el Esquema 3 se recopilan los diferentes parámetros utilizados en este modelo óptico de “tres capas”. Con estos parámetros, los valores del espesor total de la película ($d_T = d_{cad} + d_{cab} + d_p$) a $A = 0.8 \text{ nm}^2$ y $A = 0.42 \text{ nm}^2$, son 1.82 nm y 3.25 nm, respectivamente. Ambos espesores son parecidos a los obtenidos por el método óptico de “una capa” ($1.76 \pm 0.2 \text{ nm}$ y $2.95 \pm 0.2 \text{ nm}$, respectivamente, ver Tabla 1).

2.4 El análisis elipsométrico de la monocapa de Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a 0.8 nm^2 . Se han utilizado los valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ correspondientes a 0.8 nm^2 y los valores $n_{cad} = 1.426$, $d_{cad} = 0.83 \text{ nm}$, $d_{cab} = 0.484 \text{ nm}$, $d_p = 0.5 \text{ nm}$ y $k_p = 0.16$, para ajustar n_{cab} y n_p mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt.⁷⁰ Se obtiene así que $n_{cab} = 1.533 \pm 0.07$, y $n_p = 1.761 \pm 0.03$.

Si se asume que las refractividades molares son aditivas,⁷¹ es posible estimar el índice de refracción del grupo GC-P no hidratado mediante

$$\frac{n_{cab}^2 - 1}{n_{cab}^2 + 2} = \frac{n_{agua}^2 - 1}{n_{agua}^2 + 2} \phi_{agua} + \frac{n_{GC-P}^2 - 1}{n_{GC-P}^2 + 2} \phi_{GC-P} \quad (17)$$

donde $n_{cab} = 1.533$, $n_{agua} = 1.332$, y ϕ_{GC-P} , y $\phi_{agua} = 1 - \phi_{GC-P}$ son las fracciones de volumétricas de GC-P y de agua en la capa, respectivamente. A partir de la ecuación (17), y con $\phi_{GC-P} = (V_{GC} + V_p)/A d_{cab} \approx 0.525$, se calcula un valor de $n_{GC-P} \approx 1.758$.

2.5 El análisis elipsométrico de la monocapa de Ni-TMPyP:DMPA=1:4 a 0.42 nm^2 . De acuerdo al análisis del modelo óptico de “tres capas” descrito anteriormente, cuando $A = 0.42 \text{ nm}^2$, tres parámetros (n_{cab} , n_p y d_{cab}) siguen siendo desconocidos. Obviamente, no es posible obtener una solución del problema a partir únicamente de los valores de $\delta\Delta$ y Ψ . Sin embargo, existe una relación adicional que se puede usar para resolver este problema matemático. Efectivamente, la ecuación (17) permite relacionar el índice de refracción de la capa de la cabeza polar, n_{cab} con la fracción de volumen de agua (considerando

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

$n_{GC-P} \approx 1.758$). Además, es posible obtener una expresión que relaciona el espesor y el volumen del agua en esta capa. Si el volumen total es $V_T = V_{GC-P} + V_{agua}$, podemos escribir

$$d_{cab} = \frac{V_T}{A} = \frac{V_{GC-P} + V_{agua}}{A} = \frac{V_{GC-P} + \frac{\phi_{agua} \cdot V_{GC-P}}{1 - \phi_{agua}}}{A} = \frac{V_{GC-P}}{A(1 - \phi_{agua})} \quad (18)$$

donde $A = 0.42 \text{ nm}^2$ y $V_{GC-P} = V_{GC} + V_P$. Así, combinando las ecuaciones (17) y (18), es posible calcular una relación teórica entre d_{cab} y n_{cab} .

Para ajustar n_{cab} y n_p de la forma descrita anteriormente, se han utilizado los valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ correspondientes a 0.42 nm^2 , $n_{cad} = 1.426$, $d_{cad} = 1.59 \text{ nm}$, $d_p = 0.85 \text{ nm}$, $k_p = 0.119$, así como las ecuaciones (17) y (18). Se obtiene que $n_{cab} = 1.564 \pm 0.047$ y $n_p = 1.71 \pm 0.009$, y con las ecuaciones (17) y (18) se calcula un espesor $d_{cab} = 0.857 \text{ nm}$. La aplicación de la ecuación (13) permite calcular $N_{agua} \approx 4.75$ por molécula de DMPA. El valor de d_{cab} obtenido es próximo al estimado por la ecuación (12) (0.814 nm).

Conclusiones

La elipsometría ha sido utilizada para investigar la estructura de la monocapa mixta Ni-TMPyP:DMPA = 1:4 a $A = 0.42 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$ y a $A = 0.8 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$ en los dominios brillantes y en las áreas oscuras circundantes (observadas mediante BAM), respectivamente. El grupo de investigación al que pertenezco ha propuesto anteriormente una posible organización de este sistema, haciendo uso de isothermas presión superficial-área y potencial superficial-área, así como de BAM y espectroscopía de reflexión en la interfase aire-agua.⁴⁷

Mediante el modelo óptico “de una capa”, en el cual se promedia el índice de refracción a través de toda la monocapa, se obtienen $n_{br} = 1.563$, $k_{br} = 0.046$, $d_{br} = 2.95 \text{ nm}$, $n_{osc} = 1.567$, $k_{osc} = 0.061$ y $d_{osc} = 1.76 \text{ nm}$. La absorción a la longitud de onda del láser empleado (532 nm) de las moléculas de porfirina en la monocapa

mixta, no sólo no ha sido una dificultad para obtener los valores de n y d mediante elipsometría, sino que ha supuesto una condición indispensable para solucionar el problema, que en ausencia de absorción no puede ser resuelto sin recurrir a un modelo geométrico.

De acuerdo al análisis realizado mediante el modelo óptico de “tres capas”, se comprueba para la monocapa mixta que el grupo polar se deshidrata de forma poco significativa (de 6.2 moléculas de agua por DMPA a $A = 0.8 \text{ nm}^2$, a 4.75 moléculas de agua por DMPA a $A = 0.42 \text{ nm}^2$), hecho que coincide con los resultados obtenidos mediante GIXD para monocapas de DMPA en ausencia y presencia de iones en la subfase.^{62,63}

Esta escasa deshidratación de la capa del grupo polar origina un leve incremento de su índice de refracción (desde $n_{\text{cab}} = 1.533$ cuando $A = 0.8 \text{ nm}^2$ a $n_{\text{cab}} = 1.564$ a $A = 0.42 \text{ nm}^2$). En contra de esto, el índice de refracción promedio de la película completa decrece ligeramente, ya que a su vez disminuye el índice de refracción de la capa de porfirina (pasando de $n_p = 1.761$ para $A = 0.8 \text{ nm}^2$ a $n_p = 1.710$ cuando $A = 0.42 \text{ nm}^2$). Este comportamiento podría relacionarse con dos fenómenos: a) la diferente absorción del monómero y dímero de porfirina (ver Figura 5), esto es, en presencia de absorción, n_p depende de la longitud de onda (región resonante) y es concebible que el índice de refracción del dímero sea menor que el del monómero; b) la reducción del índice de refracción de la capa de porfirina puede estar asociada al incremento de la hidratación de esta capa. En realidad, en las regiones oscuras el monómero ocupa un área superficial de $0.8 \times 4 = 3.2 \text{ nm}^2$ por molécula de Ni-TMPyP, mientras que en las brillantes, el dímero requiere un área superficial de $0.42 \times 8 = 3.36 \text{ nm}^2$, y por tanto, un mayor número de moléculas de agua podría hidratar este área. En nuestra opinión, ambos fenómenos ocasionan una reducción de n_p . En cualquier caso, el índice de refracción medio de la película completa decrece ligeramente, y el espesor obtenido mediante el modelo óptico de “una capa” puede ser considerado aproximadamente correcto, $d_{\text{osc}} =$

2. Estudio elipsométrico de una monocapa mixta porfirina-fosfolípido...

1.76±0.2 nm para $A = 0.8 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$, y $d_{br} = 2.95\pm 0.2 \text{ nm}$ cuando $A = 0.42 \text{ nm}^2/\text{DMPA}$.

Por otra parte, puede aplicarse un modelo óptico de “dos capas” a la monocapa de DMPA, en ausencia de la capa de porfirina, de forma similar que el modelo de “tres capas” descrito en presencia de la capa de porfirina. En un caso así, cuando $A = 0.4 \text{ nm}^2$, donde las moléculas de DMPA no están disociadas,⁴³ con $n_{cad} = 1.426$, $d_{cad} = 1.67$ (ecuación 6), y $d_{cab} = 0.814 \text{ nm}$ (ecuación 12), encontramos que el índice de refracción del grupo polar es $n_{cab} = 1.457$. Con este valor y mediante la ecuación (17), se puede calcular el índice de refracción del grupo polar GC-P deshidratado, $n_{GC-P} = 1.551$. Lo sorprendente de este resultado es que el índice de refracción del grupo polar deshidratado es menor que el obtenido en presencia de porfirina ($n_{GC-P} \approx 1.758$). No debe considerarse una anisotropía óptica como posible origen de este fenómeno, puesto que el grupo polar tiene orientación similar en ambas situaciones.

En el caso de la monocapa de NiTMPyP:DMPA=1:4, las cargas están presentes en la interfase (los grupos polares del DMPA cargados negativamente y las cargas positivas de las porfirinas bajo los anteriores). En esta situación, el efecto del campo local puede modificar la polarizabilidad del sistema.⁷² De esta manera, el índice de refracción del grupo polar se incrementa con respecto a la ausencia de cargas. El aumento de $\delta\Delta$ observado al adicionar iones Cd^{2+} y Pb^{2+} a la subfase acuosa cuando existen monocapas de ácidos grasos,⁴¹ o el alto índice de refracción observado en algunos sistemas de Langmuir-Blodgett, como estearato de cadmio,⁷³ o películas mixtas de Ni-ftalocianina tetrasulfonato y poli-dialildimetilamonio,⁷⁴ pueden tener una explicación similar.

**FORMACIÓN REVERSIBLE DE UNA TRICAPA EN LA INTERFASE
AIRE-AGUA DE UNA MONOCAPA MIXTA QUE CONTIENE UN LÍPIDO
CATIÓNICO Y UNA PORFIRINA ANIÓNICA**

Introducción

El desarrollo de nuevos materiales funcionalizados y el uso de nuevos principios en el funcionamiento de dispositivos han derivado en el estudio de películas orgánicas ultrafinas. La similitud con comportamientos biomiméticos puede aportar nuevas perspectivas en el diseño, desarrollo, ensamblaje y funcionalización de nuevos materiales y sistemas a nivel molecular. Los principios físicos que describen las interacciones que inducen la formación de sistemas moleculares nanoscópicos autoensamblados y autoorganizados han sido ampliamente investigados durante los últimos años, con el fin de establecer una relación entre la composición química, estructura y organización de estos materiales y sistemas, con unas funciones y propiedades físicas determinadas.⁷⁵

El entorno y orientación de moléculas funcionales pueden ser controlados mediante la incorporación de éstas en ensamblajes moleculares. El ensamblaje y manejo de películas ultrafinas que contengan distintas moléculas y una estructura bien definida (composición, estructura y espesor), es en la actualidad un prometedor camino hacia la construcción de dispositivos moleculares.⁷⁶ En este sentido se ha realizado un enorme esfuerzo en el diseño de superficies organizadas capaces de controlar la orientación a nivel molecular de forma reproducible, como por ejemplo en pantallas de alta resolución. Por todo ello, la interfase aire-agua es una superficie ideal que puede actuar como modelo para este propósito, ya que puede prepararse fácilmente en estado puro, y porque la superficie de trabajo es uniforme y puede controlarse mediante la balanza de Langmuir. De esta forma, una monocapa o multicapa en la interfase aire-agua puede ser utilizada como un modelo bien definido para estudiar las interacciones dentro de las películas.

A pesar de los importantes avances conseguidos durante la pasada década en el entendimiento de las transiciones de fase en monocapas de Langmuir,⁷⁵ existen aún varios aspectos en los que se debe continuar investigando, como por ejemplo el proceso de colapso, es decir, la transición de una monocapa hacia una fase tridimensional en la cual el material flotante en la interfase aire-agua es expulsado fuera de la monocapa a altas presiones para formar multicapas u otras estructuras voluminosas. En concreto, el colapso de monocapas en fase líquida cristalina es especialmente interesante debido al orden intrínseco de largo alcance que estos sistemas poseen. En algunos casos, se ha interpretado el colapso como un plegamiento y deslizamiento de unas capas moleculares sobre otras.^{77,78} Por ejemplo, Xue y colaboradores⁷⁹ han estudiado el colapso de una monocapa de un cristal líquido termotrópico, lo cual es consistente con un modelo en el cual una monocapa *colapsa* a través de un estado de transición hasta formar una película homogénea con estructura de tricapa, formada ésta a su vez por una monocapa más una bicapa. Este colapso puede formar monocapas y multicapas en la interfase aire-agua que poseen un enorme grado de ordenamiento en comparación con otros sistemas, tal y como demostró Mul y Mann.⁸⁰ Además, la meseta o *plateau* observada en isothermas π -*A* de ácidos carboxílicos aromáticos,⁸¹ han revelado un similar comportamiento al observado con sustancias mesogénicas.⁷⁷⁻⁷⁹ Recientemente, Gourier y colaboradores⁸² obtuvieron pruebas evidentes del plegamiento y desplazamiento de una porción de una monocapa de ácido pentacosadiyónico con respecto a otras (rigiéndose el colapso por un mecanismo de deslizamiento). Basándose en una nueva fase formada en el colapso de una monocapa de un derivado de urea en la interfase aire-agua, Huo y colaboradores⁸³ demostraron la formación de una bicapa con una estructura supramolecular novedosa poco tradicional.

Con el fin de estudiar el mecanismo por el que transcurre el colapso molecular, se han empleado un considerable número de técnicas. Así, la estructura de las monocapas de Langmuir, durante el proceso de colapso, puede confirmarse

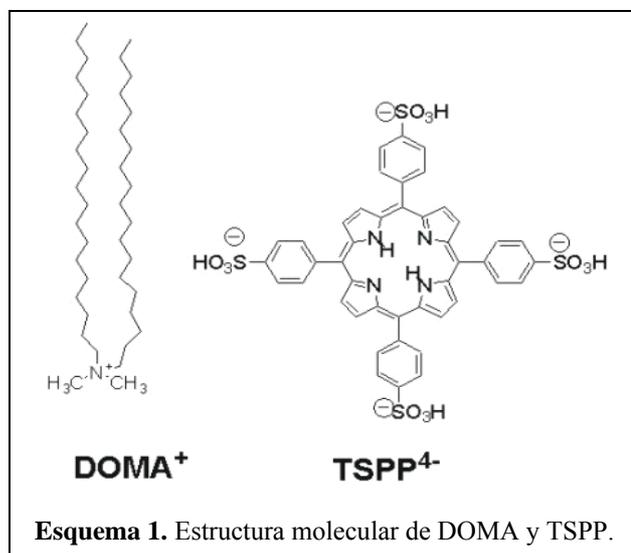
mediante técnicas no destructivas como BAM (microscopía de ángulo Brewster)^{84,85} y elipsometría de la película en la interfase.^{78,81,86,87} Algunas de las primeras investigaciones sobre mecanismos del colapso fueron realizadas por Ries,⁸⁸ quien preparó películas de Langmuir-Blodgett a partir de monocapas colapsadas y las visualizó mediante microscopía electrónica. Más recientemente, varios grupos han llevado a cabo experiencias similares con películas colapsadas de ácidos grasos, cuya topografía ha sido determinada mediante AFM.⁸⁹⁻⁹³ Además, técnicas como GIXD y estudios de reflectividad en películas de colesterol colapsadas han sugerido un modelo estructural en el cual coexiste una mezcla de monocapas: una bicapa delgada más una tricapa cristalina, cubierta a su vez por una monocapa desordenada.⁹⁴

En este trabajo se ha estudiado la organización molecular de una monocapa mixta formada por una matriz catiónica (DOMA), y una porfirina tetra-aniónica soluble en agua (TSPP), en la interfase aire-agua. Los resultados obtenidos, haciendo uso de diversas técnicas como espectroscopía de reflexión, BAM y elipsometría, conducen a un colapso no tradicional, donde se forma una súper-estructura muy novedosa, estable y reversible, de la monocapa TSPP/DOMA en relación molar 1:4 en la interfase aire-agua. La organización de esta película mixta formada espontáneamente a altas presiones superficiales corresponde a una película formada por tres capas, donde una bicapa de moléculas de DOMA, cuyas cabezas polares retienen dímeros de porfirinas, se sitúa sobre una monocapa mixta de monómeros de porfirina.

Experimental

Materiales. El bromuro de dioctadecildimetilamonio (DOMA) se adquirió a Sigma Chemical Co. y se usó como se recibió. La tetra-(4-sulfonatofenil) porfirina (TSPP) fue suministrada por Fluka y usada sin purificación. Sus estructuras moleculares se muestran en el Esquema 1.

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...



El disolvente utilizado para preparar la disolución de ambos componentes fue una mezcla de diclorometano, metanol y agua, en proporción 15:9:2 (v/v/v). Los disolventes puros los suministró Panreac (España) y Baker Chemicals (Alemania).

Preparación de las monocapas mixtas en la interfase aire-agua. Las monocapas mixtas de TSPP/DOMA, en una relación molar 1:4, se prepararon mediante el método de coesparcimiento (de una disolución mixta de dos componentes)^{47,48,95,96} sobre una subfase de agua pura a 21°C en una balanza Nima de Langmuir tipo Wilhelmy. Este dispositivo se utilizó en todas las medidas realizadas a la película mixta, esto es, isothermas presión superficial-área (π -A), caracterización de la estabilidad de las monocapas, espectroscopía de reflexión bajo incidencia normal, visualización directa mediante microscopía de ángulo Brewster (BAM), y elipsometría. Tras el coesparcimiento de la disolución mixta sobre la subfase acuosa, se esperaron 15 minutos hasta la evaporación completa del disolvente, y se comprimieron las monocapas a una velocidad de $\sim 0.1 \text{ nm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$.

Espectroscopía de Reflexión. Mediante esta técnica se determina la diferencia en reflectividad, ΔR , de la superficie de agua cubierta con la monocapa y la superficie

limpia. Los detalles del espectrofotómetro de reflexión se describen en la parte Experimental de esta Memoria.²⁵

Medidas Elipsométricas. Estas medidas se llevaron a cabo en un elipsómetro de imagen de anulación en configuración PCSA. Para las medidas de las películas en la interfase aire-agua se usó un ángulo de incidencia $\phi = 50^\circ$. Los ángulos elipsométricos Δ y Ψ se midieron sobre diferentes regiones de interés (RDI, tamaño mínimo aproximado 20 μm). Las medidas presentadas en este trabajo corresponden al promedio de 20 mediciones experimentales. Los detalles del elipsómetro de imagen se describen en la Parte Experimental de esta Memoria (Capítulo 2). Los cálculos se han realizado conforme a las ecuaciones elipsométricas (ver Sección 3 de la Introducción).⁹⁷

Resultados

1. Isotermas Presión superficial-Área.

La monocapa de TSPP/DOMA, en relación molar 1:4, se formó en la interfase aire-agua. La relación 1:4 corresponde a la estequiometría necesaria para formar monocapas neutras y, por tanto, esperamos que todas las moléculas de porfirina queden retenidas a la matriz lipídica mediante interacciones electrostáticas, aunque esta apreciación debe ser comprobada experimentalmente.

En la parte superior de la Figura 1 se muestran las isotermas π -A de DOMA (línea roja) y TSPP/DOMA = 1:4 (línea negra). Ambas isotermas están expresadas por molécula de DOMA, luego cualquier expansión con respecto a la isoterma de lípido puro evidencia la presencia de las moléculas de porfirina en la interfase. Efectivamente, en la figura se observa una expansión desde bajas presiones hasta 35 mN/m.

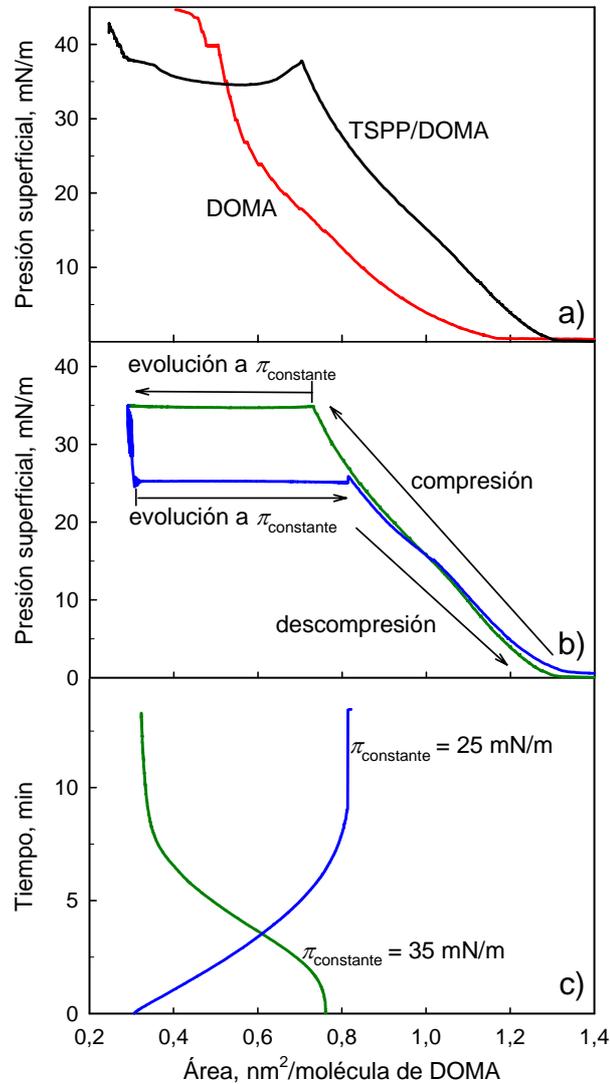


Figura 1. a) Isothermas π - A de DOMA (línea roja) y TSPP/DOMA = 1:4 (línea negra) en la interfase aire-agua. b) Isotherma cíclica de la monocapa mixta: en verde la compresión desde 0 hasta 35 mN/m y la evolución a $\pi_{\text{cte}} = 35 \text{ mN/m}$, en azul la descompresión a 25 mN/m, la evolución a $\pi_{\text{cte}} = 25 \text{ mN/m}$, y la descompresión desde 25 hasta 0 mN/m. c) Curvas t - A tiempo-área obtenidas a $\pi_{\text{cte}} = 35 \text{ mN/m}$ (línea verde) y $\pi_{\text{cte}} = 25 \text{ mN/m}$ (línea azul).

Los fenómenos más reseñables observados en la isoterma de la monocapa mixta (línea negra) son la caída de presión superficial que sufre la monocapa

cuando es comprimida a $A < 0.75 \text{ nm}^2$ y, la posterior disminución del área de DOMA desde aproximadamente 0.75 nm^2 hasta 0.28 nm^2 (a $\pi = 38 \text{ mN/m}$), en comparación a los valores obtenidos para la isoterma del lípido puro (línea roja), es decir, $\pi \approx 38 \text{ mN/m}$, con $A \approx 0.50 \text{ nm}^2$. Ambos fenómenos deben ser considerados como indicadores del colapso, es decir, la expulsión de moléculas de la película para formar una nueva fase.⁹⁸ No obstante, este colapso no es estrictamente un “colapso tradicional”, ya que como se describe más adelante la nueva fase formada consiste en una multicapa estable y de estructura bien definida.

La isoterma correspondiente al sistema TSPP/DOMA = 1:4 obtenida difiere de forma significativa de la obtenida por Zhang y colaboradores,⁹⁹ el cual esparcía DOMA sobre una subfase acuosa que contiene la porfirina TSPP. Estos autores detectan la adsorción de las moléculas de TSPP desde la subfase hasta la matriz lipídica, sin observar el colapso registrado en nuestra monocapa mixta preparada mediante coesparcimiento.

Con el fin de estudiar la estabilidad de la monocapa mixta en la interfase aire-agua, así como la naturaleza del colapso detectado a altas presiones superficiales, se realizaron sucesivos ciclos de compresión (hasta 40 mN/m) y expansión de la película, no observándose histéresis (datos no mostrados). La estabilidad de la película mixta se estudió también a presión superficial constante. Así, la monocapa se comprimió hasta alcanzar una presión superficial fija, π_{cte} , (Figura 1b) y, se registró la evolución espontánea de la monocapa a π_{cte} mediante las curvas t - A (Figura 1c). La relajación en el área depende de la presión superficial constante elegida, π_{cte} . Así, a $\pi_{cte} < 33.5 \text{ mN/m}$ la pérdida de área era insignificante al cabo de una hora. Sin embargo, a $\pi_{cte} \geq 33.5 \text{ mN/m}$ se produce una condensación espontánea de la monocapa mixta. Si la π_{cte} elegida es algo mayor de 33.5 mN/m , el proceso de relajación es muy lento, mientras que si $\pi_{cte} > 38 \text{ mN/m}$, el proceso ocurre en sólo unos segundos. En las Figuras 1b y 1c se muestra esta medida a $\pi_{cte} = 35 \text{ mN/m}$. En ese punto, el área disminuye hasta alcanzar un valor constante de 0.32 nm^2 por molécula de DOMA (~ 12 minutos), situación en la que la película es

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

estable durante un largo tiempo. Ese área límite alcanzada tiene una ligera dependencia con la presión superficial constante seleccionada.

Una vez que se alcanza el equilibrio, permitimos la expansión de la película disminuyendo ligeramente la presión superficial, y medimos la evolución del área de la película a π_{cte} (a 25 mN/m en las Figuras 1b y 1c). Se produce una expansión espontánea, estabilizándose a $A = 0.83 \text{ nm}^2$ (valor que coincide con el alcanzado a 25 mN/m durante la compresión). Al igual que ocurría en el proceso de condensación, la velocidad de expansión depende de la presión superficial constante escogida. Alcanzada esta nueva situación de estabilidad, se completa el registro de la isoterma π - A hasta presiones superficiales bajas mediante descompresión, advirtiendo que no existe histéresis.

Con este tipo de medidas no sólo se demuestra la estabilidad de la monocapa mixta, sino que explica también la caída de presión que se produce a $\pi > 38 \text{ mN/m}$, que se debe a un efecto cinético originado por la velocidad de compresión de la película. Así, bajo condiciones de equilibrio, esta caída de presión no se produce. Además, aunque la disminución del área en la monocapa mixta con respecto a la de lípido puro apunta a un colapso de la primera, este colapso origina una multicapa estable y bien definida.

2. Imágenes BAM.

De forma simultánea a las medidas descritas en la Figura 1c, la morfología de la monocapa mixta TSPP/DOMA=1:4 en la interfase aire-agua pudo visualizarse directamente mediante BAM (Figura 2). Inicialmente, la monocapa es homogénea. Sin embargo, cuando se alcanza mediante compresión un área de $A \approx 0.75 \text{ nm}^2/\text{moléc. DOMA}$ (a 35 mN/m), se forman algunos pequeños dominios brillantes, sobre un fondo ligeramente más oscuro (Figura 2, 0 minutos).

Manteniendo la presión superficial constante, $\pi_{cte} = 35 \text{ mN/m}$, esos dominios brillantes crecen de forma espontánea, llegando casi a cubrir la práctica totalidad del área disponible en sólo unos minutos (ver secuencia de imágenes en la Figura

2). Mientras se produce este fenómeno, el área por molécula de DOMA disminuye desde $A \approx 0.75 \text{ nm}^2$ ($t = 0$ minutos) hasta $A \approx 0.32 \text{ nm}^2$ ($t \approx 12$ minutos), tal y como se muestra en la Figura 1c. Para un área $A = 0.32 \text{ nm}^2$, los dominios brillantes ocupan aproximadamente el 79% del área superficial, estando el 21% restante ocupado por regiones oscuras.

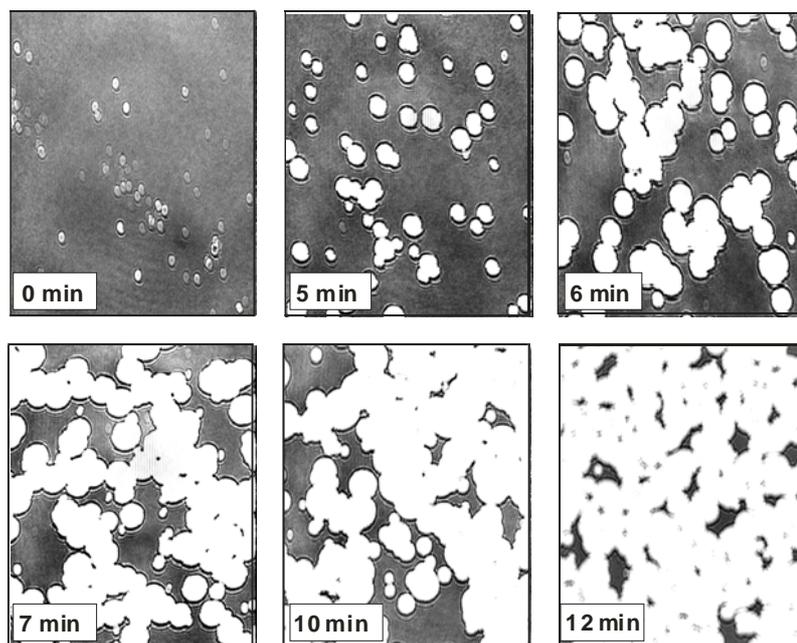


Figura 2. Crecimiento de los dominios brillantes observados mediante BAM en la monocapa mixta TSPP/DOMA a $\pi_{\text{cte}} = 35 \text{ mN/m}$. Ancho de la imagen: $400 \mu\text{m}$.

3. Elipsometría de Imagen.

En la Figura 3 se muestra la variación de los ángulos elipsométricos $\delta\Delta$ ($\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$, donde Δ se obtiene en presencia de la película y Δ_0 en ausencia de ésta, por ejemplo, sobre la subfase acuosa) y Ψ frente al área (isotermas $\delta\Delta-A$ y $\Psi-A$) durante compresión de la monocapa TSPP/DOMA = 1:4. Los valores de $\delta\Delta$ y Ψ representados en esta figura son un valor promedio de una región de gran tamaño de la película ($400 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, spot del láser). Como referencia se muestra la isoterma $\pi-A$ de la película mixta.

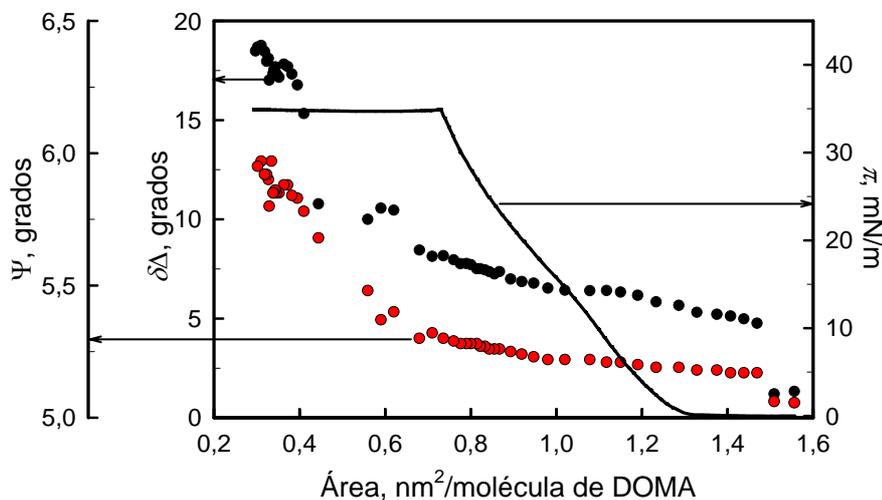


Figura 3. Eli-isotermas de la película mixta TSPP/DOMA en la interfase aire-agua: $\delta\Delta$ frente a A (círculos negros) y Ψ frente a A (círculos rojos). Como referencia, la isoterma π - A (línea negra). Los valores de $\delta\Delta$ y Ψ se midieron sobre toda la zona iluminada por el láser ($400 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$).

La técnica utilizada en este trabajo, elipsometría de imagen, ha permitido medir los ángulos elipsométricos Δ y Ψ , en las diferentes regiones observadas en la interfase aire-agua, mediante la selección de RDI.

A una presión superficial constante de 35 mN/m y durante el proceso espontáneo de condensación de la monocapa mixta, en el que el área disminuye hasta 0.32 nm^2 (Figura 1b), se han medido diferentes valores de $\delta\Delta$ y Ψ en función de la RDI. Cuando situamos la RDI sobre las regiones oscuras (ver Figura 2), $\delta\Delta_{\text{osc}} = 7.5^\circ \pm 0.1$ y $\Psi_{\text{osc}} = 5.22^\circ \pm 0.05$. Estos valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ son constantes durante todo el proceso de relajación y coinciden con los medidos cuando el $A = 0.75 \text{ nm}^2$ (ver Figura 3). Esta coincidencia en los valores de $\delta\Delta$ y Ψ sólo puede darse en el caso de que la estructura y composición de las películas sean idénticas. Por tanto, el área por molécula de DOMA en las regiones oscuras debe ser $A_{\text{osc}} \approx 0.75 \text{ nm}^2$.

Los ángulos elipsométricos Δ y Ψ se midieron también en los dominios brillantes (ver Figura 2). Se estudiaron diferentes zonas de la imagen,

seleccionando RDI de diferentes tamaños, y los valores medios obtenidos fueron $\delta\Delta_{\text{dom}} = 18.3^\circ \pm 0.1$ y $\Psi_{\text{dom}} = 5.93^\circ \pm 0.05$. Estos valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ son prácticamente constantes a lo largo del proceso de relajación de la monocapa.

El hecho de que las propiedades ópticas ($\delta\Delta$ y Ψ) de los dominios y de las regiones oscuras permanezcan constantes durante la condensación a presión superficial constante, evidencia claramente una transición de fase entre dos fases organizadas.

4. Medidas de Reflexión.

Con el fin de detectar la presencia de las moléculas de porfirina en la monocapa mixta con DOMA, se midió una serie de espectros de reflexión a diferente presión superficial durante los procesos de compresión y descompresión. Esta técnica proporciona valiosa información sobre la organización, densidad y orientación de los cromóforos localizados en la interfase aire-agua.

En la Figura 4 se muestran los espectros de reflexión normalizados ($\Delta R_{\text{norm}} = \Delta R \times A$), obtenidos para la monocapa TSPP/DOMA, en relación molar 1:4, a diferentes presiones superficiales durante los procesos de compresión (Figura 4a) y expansión (Figura 4b) en la interfase aire-agua. Estos espectros consisten en una intensa banda Soret y unas bandas pequeñas, llamadas Q, típicas de una porfirina. Se observan dos fenómenos singulares en estos espectros: en primer lugar, la disminución de la banda Soret cuyo máximo se sitúa a 420 nm, cercano al del espectro de absorción en disolución ($\lambda_{\text{máx}} = 416$ nm), y la aparición de una nueva banda a 408 nm a medida que aumenta la densidad superficial de porfirina ($\Delta\lambda = -12$ nm); en segundo lugar, la recuperación del sistema durante la expansión tal y como manifiestan los espectros de reflexión. La coincidencia de los espectros medidos a baja presión superficial (0 mN/m) durante la compresión y expansión, son una evidencia experimental de que no se produce una pérdida significativa de moléculas de porfirina hacia la subfase acuosa.

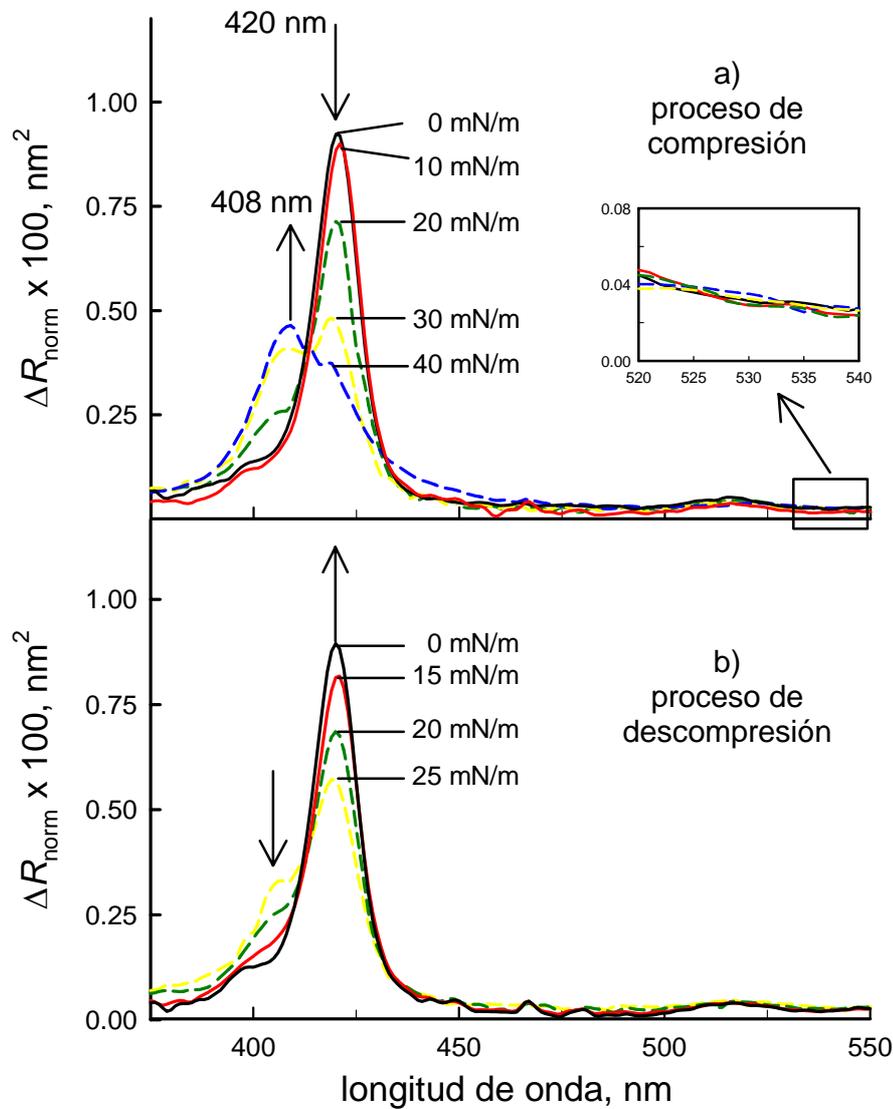
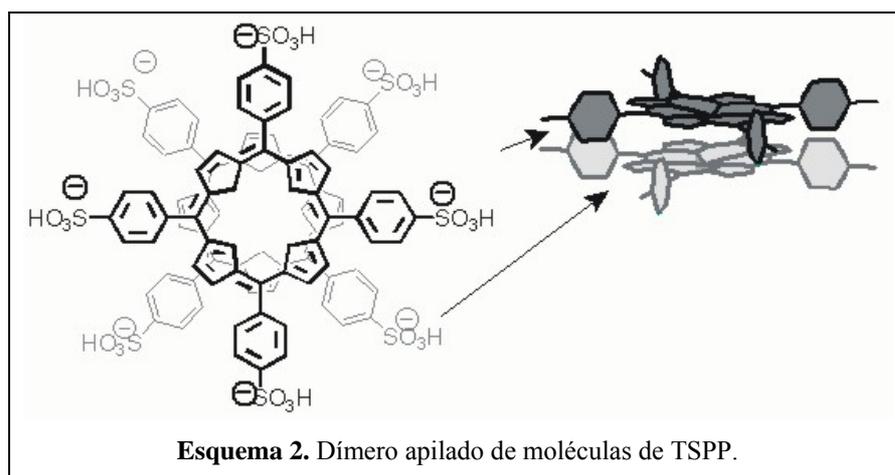


Figura 4. Espectros de reflexión normalizados a la misma densidad superficial de DOMA, ΔR_{norm} . a) bajo compresión: 0 mN/m ($A = 1.38 \text{ nm}^2$), 10 mN/m ($A = 1.14 \text{ nm}^2$), 20 mN/m ($A = 0.95 \text{ nm}^2$), 30 mN/m ($A = 0.80 \text{ nm}^2$), 40 mN/m ($A = 0.26 \text{ nm}^2$); b) descompresión: 25 mN/m ($A = 0.26 \text{ nm}^2$), 20 mN/m ($A = 0.94 \text{ nm}^2$), 15 mN/m ($A = 1.04 \text{ nm}^2$), 0 mN/m ($A = 1.36 \text{ nm}^2$). La figura insertada muestra una ampliación de esos espectros durante el proceso de compresión en el rango 520-540 nm. Las líneas continuas para los espectros con un sólo máximo, $\lambda_{\text{máx}} = 420 \text{ nm}$, y discontinuas para aquellos con una nueva banda a 408 nm.

Discusión de Resultados

El desplazamiento de ~ 10 nm hacia longitudes de onda menores con respecto a la longitud de onda máxima a baja presión superficial, ha sido detectado mediante espectroscopía de reflexión en sistemas mixtos similares (porfirinas catiónicas y un lípido con un grupo polar cargado negativamente, M-TMPyP/DMPA, M = H₂, Ni(II)), para los cuales fue propuesto un equilibrio dímero-monómero.⁴⁸

En estos casos, el desplazamiento hacia el azul se asignó a la formación de un dímero apilado (agregado H) en el cual los anillos de porfirina se sitúan paralelos y girados entre sí 45°, debajo de una matriz de fosfolípido (de esta forma todas las moléculas de porfirina tienen acceso a las cabezas polares del fosfolípido).



Suponiendo una configuración similar para el sistema TSPP/DOMA, y aplicando el modelo de los dipolos extendidos,¹⁰⁰ con un espesor de $r = 3.5$ Å para la TSPP, una constante dieléctrica $D = 2.67$ y una fuerza del oscilador $f = 2.08$ (calculada en disolución orgánica), los valores calculados para la longitud del dipolo y la carga son $l = 8.70$ Å y $q = 0.208e$, respectivamente, para $\Delta\lambda = -12$ nm. Estos valores coinciden con los obtenidos para sistemas similares.⁴⁷ Así se asigna $\lambda_{\text{máx}} = 420$ nm al monómero de porfirina, y $\lambda_{\text{máx}} = 408$ nm al dímero apilado de moléculas de TSPP (ver Esquema 2).

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

Para valores bajos de absorción, la expresión para calcular la reflexión ΔR puede aproximarse a²⁵

$$\Delta R = 2.303 \times 10^3 \Gamma f_{\text{orient}} \varepsilon \sqrt{R_s} \quad (1)$$

donde Γ es la concentración superficial in mol/cm², $R_s = 0.02$ ¹⁰¹ es la reflectividad de la interfase aire-agua bajo incidencia normal, ε es el coeficiente de extinción molar que viene dado en L mol⁻¹ cm⁻¹, y f_{orient} es un factor numérico que tiene en cuenta el promedio de las diferentes orientaciones de los cromóforos porfirínicos en disolución con respecto a la monocapa en la interfase aire-agua. Para un caso general, el factor de orientación viene dado por la expresión

$$f_{\text{orient}} = \frac{3}{4} \left[1 + \langle \sin^2 \theta \rangle \right] \quad (2)$$

donde θ es el ángulo entre el plano de los momentos de transición y la normal a la interfase aire-agua (el ángulo entre corchetes indica un valor promedio de éste).¹⁰² En este sistema mixto, a bajas presiones superficiales se cumple que $\Delta R_{\text{norm}} (0 \text{ mN/m})_{\text{compresión}} \approx \Delta R_{\text{norm}} (0 \text{ mN/m})_{\text{expansión}} \approx 0.92$ (ver Figura 4). Este valor concuerda satisfactoriamente con el obtenido mediante la ecuación (1) ($\Delta R_{\text{norm}} \approx 0.90$), asumiendo que $\varepsilon = \varepsilon_{\text{disolución}}$ a $\lambda_{\text{máx}}$ ($\varepsilon_{\text{disolución}, 420} = 4.5 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), orientación plana ($f_{\text{orient}} = 1.5$) y ninguna pérdida de moléculas de TSPP hacia la subfase. Sin embargo, como se muestra a continuación, se tiene que realizar un análisis más detallado durante el proceso total de compresión.

A partir de los espectros de reflexión medidos, se define la fuerza aparente del oscilador como^{103,104}

$$f_{\text{ap}} = f \times f_{\text{orient}} = 2.6 \times 10^{-12} \int_{\text{banda}} A \Delta R d\nu = 2.6 \times 10^{-12} \int_{\text{banda}} \Delta R_{\text{norm}} d\nu \quad (3)$$

donde f es la fuerza del oscilador en disolución y el factor numérica 2.6×10^{-12} viene expresado en nm⁻² s. Así se obtiene f_{ap} de la integral de la banda de reflexión en el rango desde 370 a 475 nm. Los valores de f_{ap} calculados en tres series de

espectros para la monocapa mixta en la interfase aire-agua están representados en la Figura 5 frente al área por molécula de DOMA.

Dos efectos son claramente apreciables en la figura: 1) el valor de f_{ap} es casi constante a cualquier densidad superficial; 2) son prácticamente coincidentes los valores de f_{ap} durante la compresión (círculos negros) y la posterior descompresión (círculos rojos). Además, la relación entre esta fuerza aparente del oscilador, $f_{ap} = 3.13$, y la fuerza del oscilador obtenida del espectro en disolución, $f = 2.08$, viene dada por la ecuación (3), obteniendo un valor para el factor de orientación $f_{orient} = 1.5$ a cualquier presión superficial. Este valor es el máximo que se puede obtener, siempre que no se produzca pérdida de moléculas de porfirina hacia la subfase, y éstas se sitúen paralelas con respecto a la interfase ($\theta = 90^\circ$ en ecuación 2). Esto es una clara evidencia tanto para la orientación plana de los anillos porfirínicos a cualquier presión superficial, como de la presencia en la monocapa de todas las moléculas de porfirina esparcidas en la interfase.

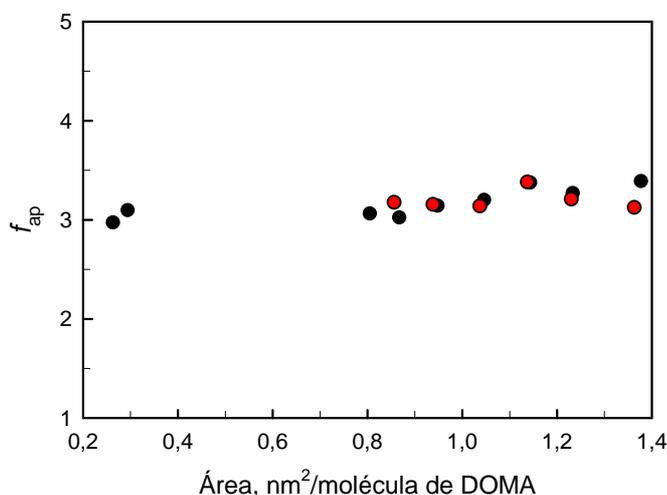


Figura 5. Representación gráfica de la fuerza del oscilador aparente f_{ap} calculado de acuerdo a la ecuación (2) y a los espectros de reflexión obtenidos durante la compresión (círculos negros) y la descompresión (círculos rojos), frente al área por molécula de DOMA.

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

La formación del dímero en la interfase aire-agua y la orientación plana de las moléculas de porfirina a cualquier área superficial permiten plantear un equilibrio dímero-monómero para la TSPP similar al propuesto en trabajos anteriores para otras porfirinas solubles en agua (M-TMPyP), donde todas las moléculas de porfirina tienen acceso a las cargas de la matriz fosfolípida.

Con la intención de comprobar este modelo molecular, se han determinado las fracciones superficiales de monómero ($f_{r_{\text{mon}}}$) y dímero ($1-f_{r_{\text{mon}}}$) a partir de los espectros de reflexión a diferentes presiones superficiales intermedias. Los espectros de reflexión normalizados pueden ser calculados mediante la ecuación

$$\Delta R_{\text{norm}} = f_{r_{\text{mon}}} \Delta R_{\text{norm}}^{\text{mon}} + (1 - f_{r_{\text{mon}}}) \Delta R_{\text{norm}}^{\text{dim}} \quad (4)$$

donde $\Delta R_{\text{norm}}^{\text{mon}}$ es conocido y corresponde al registrado a 0 mN/m (ver Figura 4a).

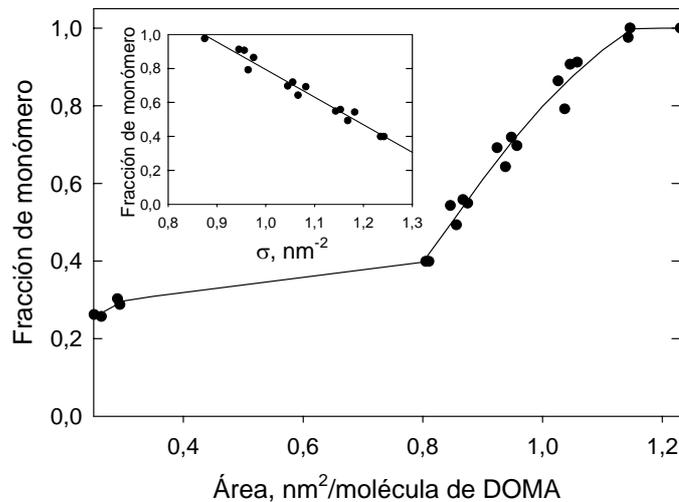


Figura 6. Variación de la fracción de monómero frente al área por molécula de DOMA. Figura insertada: representación de la fracción de monómero frente a la densidad.

Los valores de $f_{r_{\text{mon}}}$ se han obtenido por ajustes numéricos de la ecuación (4) bajo la condición de que el espectro de reflexión normalizado del dímero, $\Delta R_{\text{norm}}^{\text{dim}}$, debe ser el mismo para cada espectro analizado (se ha obtenido buena

concordancia durante el proceso de ajuste entre esos espectros). En la Figura 6, los valores de fr_{mon} se representan frente al área por molécula de DOMA en la monocapa mixta. La fracción de monómero comienza a disminuir a $A \approx 1.15 \text{ nm}^2$, siendo $fr_{\text{mon}} \approx 0.4$ a $A \approx 0.8 \text{ nm}^2$.

Suponiendo un equilibrio dímero-monómero, la densidad superficial ($\sigma = A^{-1}$) de la porfirina será

$$\sigma = fr_{\text{mon}} \sigma_{\text{mon}} + (1 - fr_{\text{mon}}) \sigma_{\text{dim}} \quad (5)$$

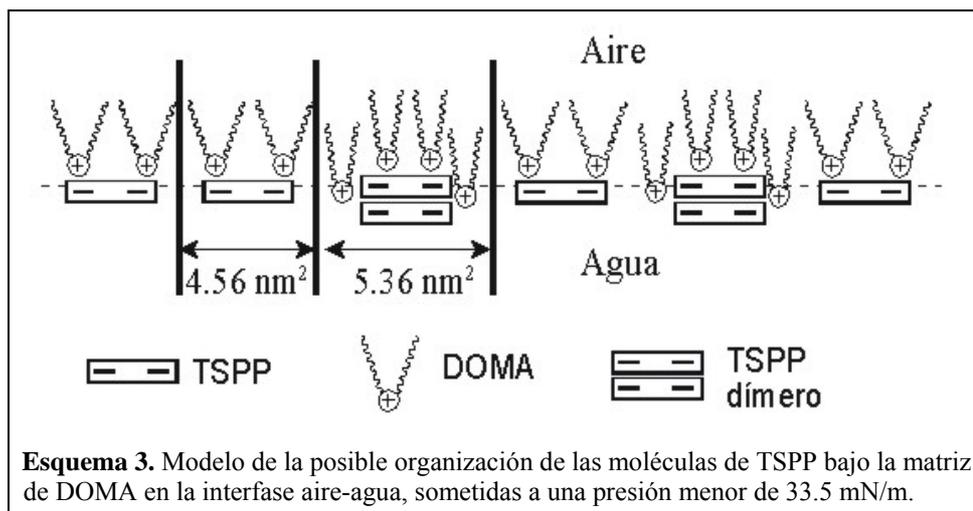
La representación de fr_{mon} frente a σ (insertada en la Figura 6) permite determinar $A_{\text{mon}} = \sigma_{\text{mon}}^{-1} = 1.14 \text{ nm}^2$ y $A_{\text{dim}} = \sigma_{\text{dim}}^{-1} = 0.67 \text{ nm}^2$, los cuales corresponden al área de DOMA en los complejos TSPP_{monómero}-DOMA y TSPP_{dímero}-DOMA, respectivamente.

En vista de que la relación molar del sistema TSPP/DOMA es 1:4, el área por TSPP_{monómero}-DOMA (TSPP + 4 DOMA) será $4 \times A_{\text{mon}} = 4.56 \text{ nm}^2$. Este valor es ligeramente mayor que el de una molécula plana de TSPP ($\sim 3.20 \text{ nm}^2$).⁹⁶ Este incremento puede deberse a la organización de las moléculas de DOMA que, compensando las cargas negativas de las moléculas de TSPP, están esparcidas parcialmente sobre el área de la TSPP, debido al tamaño de la cabeza polar (grupo amonio) y la orientación de las cadenas alquílicas (que no están totalmente verticales con respecto a la interfase aire-agua). Por tanto, las moléculas de DOMA contribuyen al área total (4.56 nm^2) del complejo TSPP_{monómero}-DOMA (ver Esquema 3).

Por otro lado, el área que ocupa el dímero plano de TSPP debe ser similar al del monómero, $\sim 3.20 \text{ nm}^2$ (ver Esquema 2).⁴⁸ Ahora, 8 moléculas de DOMA deben situarse encima del dímero para compensar las 8 cargas negativas de las porfirinas. De este modo, el área del complejo TSPP_{dímero}-DOMA será $8 \times A_{\text{dim}} = 5.36 \text{ nm}^2$. La interacción TSPP_{dímero}-DOMA requiere que todas las cabezas polares de las moléculas de DOMA tengan acceso a las cargas negativas de las porfirinas. De esta forma las moléculas de DOMA pueden situarse a diferente profundidad con

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

respecto a la interfase, en función de la molécula de TSPP cuyas cargas deban ser compensadas (ver Esquema 3). Por esta razón, la contribución de las moléculas de lípido al área del complejo es mayor que para el de $\text{TSPP}_{\text{monómero}}\text{-DOMA}$.



Como se comentó anteriormente, el equilibrio dímero-monómero descrito para el sistema TSPP/DOMA a partir de los espectros de reflexión es similar al propuesto para M-TMPyP/DMPA,^{47,48} al menos en lo referente a la estructura de la porfirina. Sin embargo, al analizar las imágenes BAM se aprecia una diferencia considerable. A $\pi = 30$ mN/m se detecta mediante reflexión una considerable fracción de dímero (ver Figura 4) antes de que podamos observar dominios con BAM (ver Figura 2 y comentarios al respecto), mientras que para los sistemas M-TMPyP/DMPA, se demostró que a 35 mN/m los dominios correspondían a la fase dímero de la porfirina catiónica.¹⁰⁵

En los sistemas M-TMPyP/DMPA, el área de M-TMPyP monómero-4 DMPA y M-TMPyP dímero-8 DMPA coincide con 3.2 nm^2 (valor que corresponde al área de porfirina plana),⁴⁸ es decir, el fosfolípido no ocupa un área adicional en la interfase. Sin embargo, la estructura molecular del DOMA parece que no facilita que las áreas de los 2 complejos coincidan con el de la porfirina

plana. A su vez, este hecho puede estar relacionado con la ausencia de un orden de largo alcance en el complejo TSPP_{dímero}-DOMA, al contrario de lo observado para los sistemas M-TMPyP/DMPA.^{47,105} Como se representa en el Esquema 3, los dímeros de porfirina están rodeados lateralmente por los grupos o cabezas polares de las moléculas de DOMA, produciéndose ciertas repulsiones electrostáticas y, por tanto, una distribución al azar de los complejos en lugar de una ordenada. En este caso, la estabilidad de la película disminuye a medida que la densidad superficial de complejos de dímeros aumenta ($A < 0.75 \text{ nm}^2$) y, consecuentemente, provoca el colapso y los dominios pueden ser visualizados.

Por otra parte, la casi ausencia de cambios entre los espectros de reflexión registrados antes y después del proceso de colapso (ver Figura 4, a 30 mN/m antes del colapso, y 40 mN/m después de éste), es una sorprendente peculiaridad del colapso descrito. De hecho, se determinó que la orientación plana de las moléculas de TSPP con respecto a la interfase se conserva, y que la fracción de monómero disminuye ligeramente después del colapso ($f_{r_{\text{mon}}} \approx 0.4$ a $f_{r_{\text{mon}}} \approx 0.3$, antes y después del colapso, respectivamente, ver Figura 6).

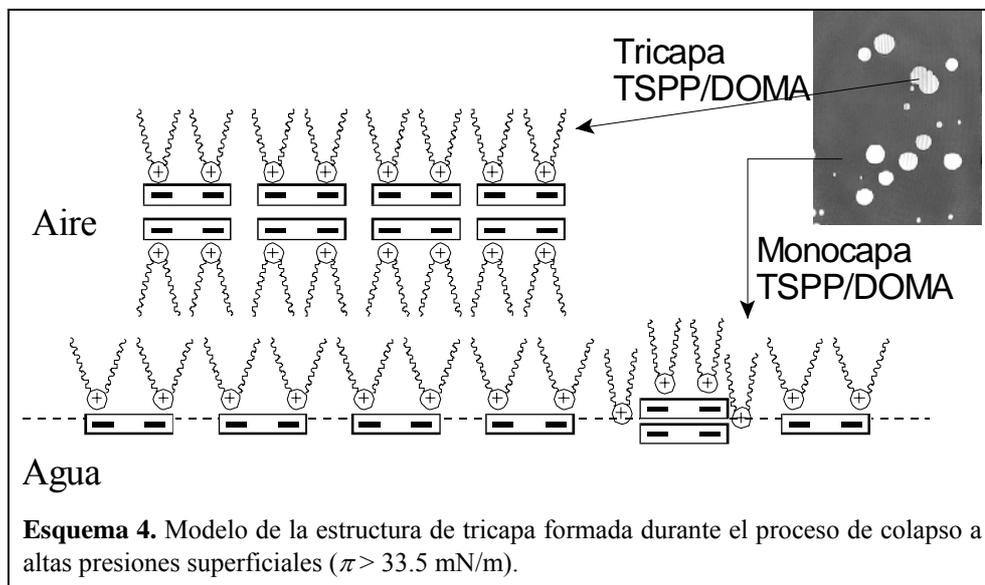
La estimación de la fracción de área de los dominios brillantes y de las regiones oscuras a alta presión superficial visualizados mediante las imágenes BAM proporciona una herramienta hacia la elucidación de la arquitectura del sistema mixto. Para un área $A = 0.32 \text{ nm}^2$ (Figura 2, $t = 12$ minutos), los dominios brillantes ocupan aproximadamente el 79% de la superficie, mientras que las regiones oscuras lo hacen en el 21% del área restante. Asumiendo un área por molécula de DOMA diferente en los dominios brillantes y en las regiones oscuras, y utilizando un valor de $A = 0.75 \text{ nm}^2$ por molécula de DOMA en las zonas oscuras, el área de DOMA en los dominios brillantes, A_{dom} , puede calcularse a partir de la relación entre densidades superficiales:

$$\frac{1}{0.32} = 0.79 \frac{1}{A_{\text{dom}}} + 0.21 \frac{1}{0.75} \quad (6)$$

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

y se obtiene para el área por molécula de DOMA en el dominio un valor de $A_{\text{dom}} = 0.28 \text{ nm}^2$. Puesto que $A_{\text{dom}} = 0.28 \text{ nm}^2$ es aproximadamente igual a $1/3 \times 0.75 \text{ nm}^2$, el área por molécula de DOMA en los dominios brillantes es prácticamente tres veces menor que la medida en las zonas oscuras, y por tanto se puede plantear una estructura de tricapa para el sistema TSPP/DOMA en los dominios brillantes.

Se propone que la monocapa mixta se organiza a altas presiones de una forma novedosa, como una película ordenada formada por una tricapa en la interfase aire-agua (Esquema 4), en la cual una bicapa de moléculas de DOMA, cuyas cabezas polares retienen los dímeros de porfirina, se sitúan sobre una monocapa mixta con monómeros de porfirinas. Esta estructura de tricapa corresponde a los dominios observados por BAM durante el fenómeno del colapso. Los resultados experimentales obtenidos a partir de la isoterma π - A , la espectroscopía de reflexión y BAM parecen confirmar la organización propuesta. En realidad, de acuerdo a este modelo la mínima fracción de monómero será 1/3, lo cual casi concuerda con el valor obtenido a altas presiones, donde la práctica totalidad de la superficie está cubierta por dominios.



Con el fin de confirmar la estructura tricapa, se ha llevado a cabo un análisis más detallado de los datos elipsométricos. El incremento del valor de $\delta\Delta$ en los dominios brillantes ($\delta\Delta_{\text{dom}} = 18.3^\circ$) con respecto al obtenido en las regiones oscuras ($\delta\Delta_{\text{osc}} = 7.5^\circ$) debe relacionarse principalmente con el incremento en el espesor de la película. En ausencia de absorción, y considerando un índice de refracción constante, $\delta\Delta$ debe ser proporcional al espesor, para películas delgadas. La relación $\delta\Delta_{\text{dom}}/\delta\Delta_{\text{osc}} = 2.44$ apunta a un intenso incremento del espesor de la monocapa, pero no puede usarse para determinar dicho incremento.⁹⁷

Como se ha comentado con anterioridad, cuando se realizan medidas elipsométricas en la interfase aire-agua, se usa con frecuencia un láser donde la monocapa no absorba. En esos casos, sólo un parámetro experimental es significativo, $\delta\Delta$, ya que $\Psi_{\text{película}} = \Psi_{\text{agua}}$. En cambio, son dos las magnitudes desconocidas que deben calcularse, n y d , por lo que la resolución requiere el conocimiento previo de una de esas dos cantidades. La presencia de absorción (como es este caso, ya que la TSPP absorbe a la longitud de onda del láser, 532nm) puede en principio parecer una dificultad adicional. Sin embargo, éste hecho implica únicamente una complicación matemática. Ahora, los dos parámetros experimentales ($\delta\Delta$ y Ψ) son significativos, y tenemos tres incógnitas: n , d y k . Como k puede ser calculada por diferentes métodos, las dos magnitudes desconocidas n y d pueden ser determinadas.

El cálculo simultáneo de las constantes ópticas (n y k) y el espesor (d) a partir de los valores de Δ y Ψ medidos a una única longitud de onda, de acuerdo con las ecuaciones elipsométricas,⁹⁷ no es posible. Sin embargo, los valores de $\delta\Delta$ y Ψ contienen información óptica y estructural muy valiosa, que puede ser extraída mediante la transformación en un espacio $n-k-d$. La Figura 7 muestra esta información óptica y estructural. Las ecuaciones elipsométricas (ver Sección 3 de la Introducción) para d y k se han resuelto con los valores experimentales de $\delta\Delta$ y Ψ y diferentes valores de n . De este modo, si se excluye el error experimental en las medidas de $\delta\Delta$ y Ψ , se encuentran soluciones exactas para d y k utilizando un

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

método numérico con valores fijos de n , $\delta\Delta$ y Ψ . La Figura 7 muestra k y d en función del índice de refracción n , con valores de $\delta\Delta_{\text{osc}} = 7.5^\circ$ y $\Psi_{\text{osc}} = 5.22^\circ$ (líneas rojas), y $\delta\Delta_{\text{dom}} = 18.3^\circ$ y $\Psi_{\text{dom}} = 5.93^\circ$ (líneas negras) para la película mixta.

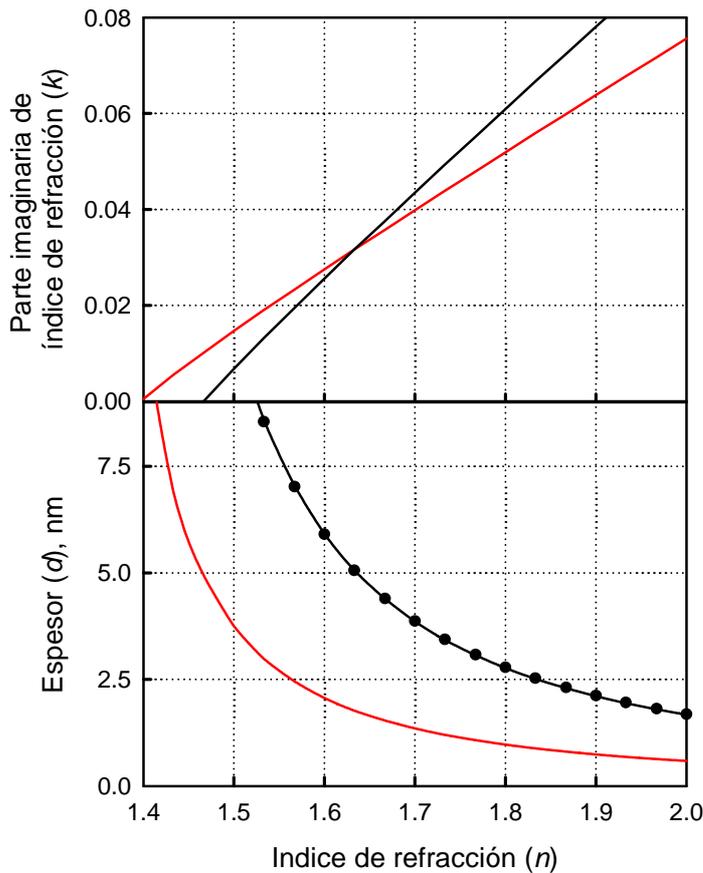


Figura 7. Representación gráfica de los valores teóricos de d y k frente a n para los dominios brillantes (líneas negras) y las regiones oscuras (líneas rojas) de la monocapa mixta. Los puntos sobre la línea negra corresponden a $2.86 \cdot d_{\text{osc},0.8}$ para cualquier valor de n constante.

La representación d - n para las regiones oscuras y los dominios de la monocapa mixta TSPP/DOMA (líneas roja y negra, respectivamente), pueden ser superpuestas entre sí multiplicando por un factor de 2.86, es decir, $d_{\text{dom}} \approx 2.86 \cdot d_{\text{osc}}$ (círculos en la Figura 7), cuya desviación es menor que 1%. Por tanto, si n es

prácticamente constante, el espesor de la película en los dominios brillantes debe ser aproximadamente tres veces mayor que en las regiones oscuras (2.86). La obtención de este resultado es independiente de cualquier modelo estructural propuesto, por lo que parece confirmar la hipótesis previa sobre la formación de dominios basada en una estructura de tricapa.

Como ya se ha descrito en varias ocasiones, la parte compleja del índice de refracción, k , puede ser evaluada a partir de los datos de espectroscopía de reflexión, mediante la ecuación

$$\Delta R_{norm} = \Delta R \cdot A = \frac{k \cdot d \cdot A \cdot 4\pi \cdot \sqrt{R_s}}{\lambda} \quad (7)$$

De acuerdo con los espectros de reflexión normalizados, a $\lambda = 532$ nm el valor de ΔR_{norm} es constante para cualquier densidad superficial (interior Figura 2). Por consiguiente, y teniendo en cuenta $d \cdot A \approx \text{cte}$ tanto en las regiones brillantes como oscuras, $k_{dom} \approx k_{osc}$. Esta condición se satisface únicamente para $n = 1.634$ (ver Figura 7, arriba), siendo en este caso $k = 0.0317$, $d_{osc} = 1.764$ nm y $d_{dom} = 5.045$ nm (ver Figura 7). Los valores de espesor así obtenidos están de acuerdo con los estimados por modelos moleculares. Este hecho demuestra que el cálculo de los parámetros ópticos (n y d) en presencia de absorción, se facilita utilizando técnicas complementarias como la espectroscopía de reflexión.

Conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos de la isoterma π - A , la espectroscopía de reflexión, la microscopía BAM y el análisis elipsométrico de la película TSPP/DOMA = 1:4, confirman que el colapso observado a altas presiones ($\pi > 33.5$ mN/m) corresponde a una transición de fase entre una monocapa y una tricapa con una estructura bien definida. A esta alta presión superficial, la película de TSPP/DOMA = 1:4 se organiza en una tricapa ordenada en la interfase aire-agua. Así, una bicapa de moléculas de DOMA, cuyas cabezas o grupos polares retienen

3. Formación reversible de una tricapa en la interfase aire-agua...

los dímeros de porfirina, se sitúa sobre una monocapa mixta, donde las moléculas de TSPP están como monómero (ver Esquema 4).

Comparando este sistema con otros similares, como el formado por un lípido aniónico y una porfirina catiónica soluble en agua (ver Sección 2 de este Capítulo),^{47,48} resalta el hecho de que a pesar de que en ambos casos se obtienen dos estructuras ordenadas y reversibles, la diferente estructura molecular de la matriz lipídica provoca una ordenación tridimensional diferente. Las cadenas de DMPA se orientan verticalmente a altas presiones superficiales, $A_{\text{cadena}} = 0.20 \text{ nm}^2$, accediendo a todas las cargas positivas de las moléculas de porfirina. Así se permite la formación del dímero bajo la matriz, la cual no ocupa ningún área adicional a la que ocupa el dímero. No obstante, esto no es posible para el sistema TSPP/DOMA, debido a la estructura de la molécula DOMA, ya que la cabeza y las cadenas alquílicas se inclinan ligeramente. En este caso, el lípido contribuye siempre al área total del complejo en la interfase aire-agua. De este modo, el dímero está rodeado lateralmente de moléculas de DOMA (ver Esquema 3). Se propone que a medida que la densidad del complejo TSPP_{dímero}-DOMA aumenta, surgen repulsiones, la estabilidad de la película disminuye, de modo que se facilita el colapso hacia una nueva estructura tridimensional, donde el dímero es estable dentro de la bicapa lipídica (ver Esquema 4).

Zhang y colaboradores⁹⁹ no detectaron la formación de la tricapa cuando las moléculas de TSPP eran absorbidas desde la subfase acuosa por la monocapa de DOMA formada en la interfase aire-agua. De esta manera, estos autores obtuvieron complejos en los cuales dos moléculas de DOMA se unían a una molécula de TSPP, inclinadas con respecto a la interfase, y observaron agregados J. Este tipo de organización facilita la formación de agregados quirales.⁹⁹ De forma contraria, la película mixta TSPP/DOMA descrita en este trabajo se preparó en la interfase aire-agua mediante coesparcimiento, y los agregados obtenidos son de tipo H. La disolución mixta con esta relación de mezcla forma monocapas neutras, empujando hacia la formación del complejo 1 molécula de TSPP-4 moléculas de DOMA. Este

hecho es crucial a la hora de explicar la evolución del colapso hacia una tricapa con estructura bien definida.

Se ha encontrado por tanto un nuevo sistema que posee un comportamiento no sólo similar al observado para algunos cristales líquidos termotrópicos en la interfase aire-agua,⁷⁸⁻⁸⁰ sino también reversible. Esta película mixta se organiza a sí misma como una monocapa a baja presión superficial, evita a medida que se comprime cualquier desarreglo estructural, y finalmente forma una película ultrafina altamente ordenada. Este tipo de sistemas podrían permitir, bajo unas apropiadas condiciones estructurales, controlar y fabricar multicapas con un exacto grado de ordenación en la interfase aire-agua. El control de los parámetros estructurales puede abrir una nueva vía en la obtención de un nuevo tipo de películas en esta interfase.

Bibliografía

- (1) Baena, J. R.; Gallego, M.; Valcarcel, M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1519.
- (2) Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*; Cambridge University Press: Cambridge, 1996.
- (3) Obeng, Y. S.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6279.
- (4) Nakamura, T.; Tachibana, H.; Yumura, M.; Matsumoto, M.; Azumi, R.; Tanaka, M.; Kawabata, Y. *Langmuir* **1992**, *8*, 4.
- (5) Back, R.; Lennox, R. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8149.
- (6) Bulhoes, L. O. S.; Obeng, Y. S.; Bard, A. J. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 110.
- (7) Cardullo, F.; Diederich, F.; Echegoyen, L.; Habicher, T.; Jayaraman, N.; Leblanc, R. M.; Stoddart, J. F.; Wang, S. *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
- (8) Felder, D.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 201.
- (9) Gallani, J.-L.; Felder, D.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Nierengarten, J.-F. *Langmuir* **2002**, *18*, 2908.
- (10) Tundo, P.; Perosa, A.; Selva, M.; Valli, L.; Giannini, C. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *190*, 295.
- (11) Ravaine, S.; Le Pecq, F.; Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9551.
- (12) Kawai, T.; Scheib, S.; Cava, M. P.; Metzger, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 5627.
- (13) Oh-ishi, K.; Okamura, J.; Ishi-I, T.; Sano, M.; Shinkai, S. *Langmuir* **1999**, *15*, 2224.
- (14) Jin, J.; Li, L. S.; Zhang, Y. J.; Chen, X.; Wang, D.; Jiang, S.; Li, T. *Langmuir* **1999**, *15*, 4565.
- (15) Kazantseva, Z. I.; Lavrik, N. V.; Nabok, A. V.; Dimitriev, O. P.; Nesterenko, B. A.; Kalchenko, V. I.; Vysotsky, S. V.; Markovskiy, L. N.; Marchenko, A. A.; 341., S. S. *Supramolecular Science* **1997**, *4*, 341.
- (16) Dei, L.; Lo Nostro, P.; Capuzzi, G.; Baglioni, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 4143.
- (17) Yang, S.; Yang, S. *Langmuir* **2002**, *18*, 8488.
- (18) Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590.
- (19) Hénon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 936.
- (20) Ulman, A. *Characterization of Organic Thin Films*; Butterworth-Heinemann: Boston, MA, 1995.
- (21) Drude, P. *Wiedemanns Ann. Physik* **1889**, *39*, 532.
- (22) Drude, P. *Wiedemanns Ann. Physik* **1889**, *39*, 865.
- (23) Tsukruk, V. V. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 247.
- (24) Fromherz, P. *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, *46*, 1380.
- (25) Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3701.
- (26) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; Elsevier: Amsterdam, 1987.
- (27) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- (28) Stephens, P. W.; Mihaly, L.; Lee, P. L.; Whetten, R. L.; Huang, S. M.; Kaner, R.; Diederich, F.; Holczer, K. *Nature* **1991**, *351*, 632.
- (29) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press, 1995.
- (30) Wang, Y.-M.; Kamat, P. V.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8793.

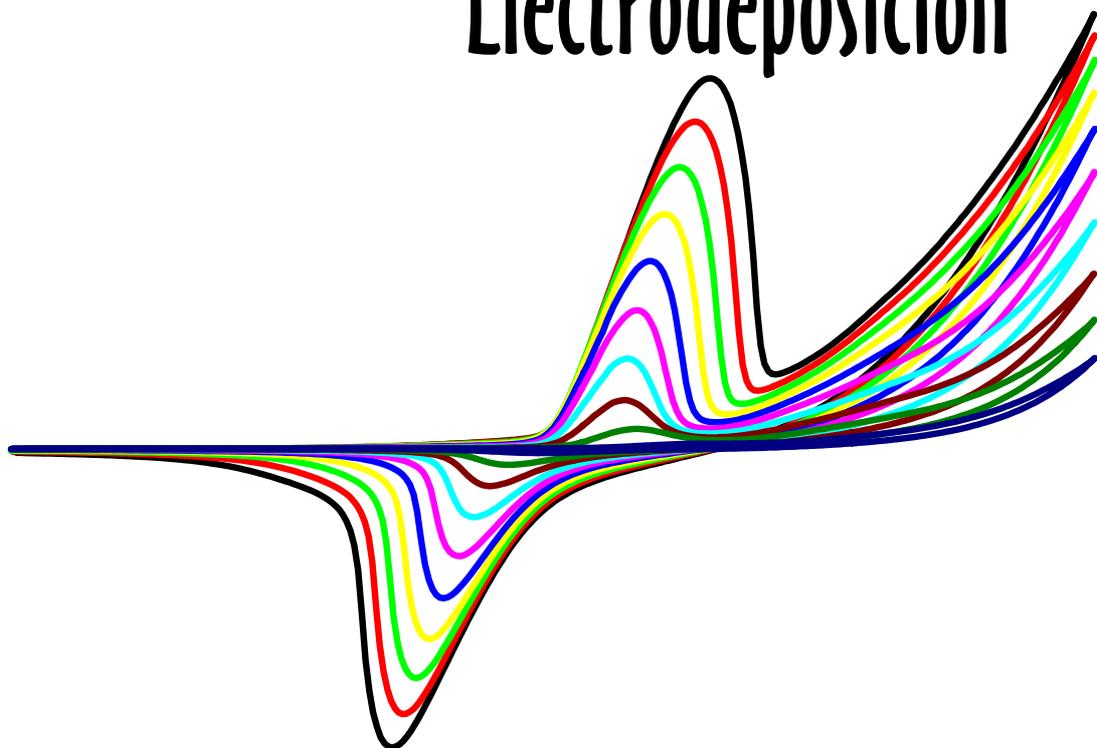
- (31) Bensasson, R. V.; Bienvenue, E.; Dellinger, M.; Leach, S.; Seta, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3492.
- (32) den Engelsen, D.; de Koning, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1974**, *9*, 1603.
- (33) Goates, S. R.; Schofield, D. A.; Bain, C. D. *Langmuir* **1999**, *15*, 1400.
- (34) Petrov, J. G.; Pfohl, T.; Möhwald, H. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 3417.
- (35) Ducharme, D.; Max, J.-J.; Salesse, C.; Leblanc, R. M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1925.
- (36) Tronin, A.; Shapovalov, V. *Thin Solid Films* **1998**, *313-314*, 785.
- (37) Paudler, M.; Ruths, J.; Riegler, H. *Langmuir* **1992**, *8*, 184.
- (38) Ghaicha, J.; Leblanc, R. M.; Chattopadhyay, A. K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10948.
- (39) Ducharme, D.; Tessier, A.; Russev, S. C. *Langmuir* **2001**, *17*, 7529.
- (40) Polverini, E.; Arisi, S.; Cavatorta, P.; Berzina, T.; Cristofolini, L.; Fasano, A.; Riccio, P.; Fontana, M. P. *Langmuir* **2003**, *19*, 872.
- (41) Kim, M. W.; Sauer, B. B.; Yu, H.; Yaddanian, M.; Zografí, G. *Langmuir* **1990**, *6*, 236.
- (42) Fichet, O.; Durcharme, D.; Gionis, V.; Delhaes, P.; Leblanc, R. M. *Langmuir* **1993**, *9*, 491.
- (43) Prieto, I.; Camacho, L.; Martín, M. T.; Möbius, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 1853.
- (44) Pfohl, T.; Möhwald, H.; Riegler, H. *Langmuir* **1998**, *14*, 5285.
- (45) Pérez, M.; Pedrosa, J. M.; Martín-Romero, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4457.
- (46) Baena, J. R.; Pérez, M.; Gallego, M.; Martín-Romero, M. T.; Valcárcel, M.; Camacho, L. *Thin Solid Films* **2004**, *449*, 215.
- (47) Pedrosa, J. M.; Pérez, M.; Prieto, I.; Martín, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2329.
- (48) Martín, M. T.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 6554.
- (49) MathCad; 11 ed.; Mathsoft Inc., 2003.
- (50) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*; North Holland: New York, 1977.
- (51) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: San Diego, 1991.
- (52) Byrd, H.; Whipps, S.; Pike, J. K.; Ma, J.; Nagler, S. E.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 295.
- (53) Katayama, N.; Enomoto, S.; Sato, T.; Ozaki, Y.; Kuramoto, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6880.
- (54) Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145.
- (55) Snyder, R. G.; Maroncelli, M.; Strauss, H. L.; Hallmark, V. M. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5623.
- (56) Kumar, V.; Krishnan, S.; Steiner, C.; Maldarelli, C.; Couzis, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3152.
- (57) Hsu, Y.; Penner, T. L.; Whitten, D. G. *Langmuir* **1994**, *10*, 2757.
- (58) Rabolt, J. F.; Burns, F., C.; Schlotter, N. E.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 946.
- (59) Zhao, B.; Li, H.; Zhang, X.; Shen, J.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6515.
- (60) Sinniah, K.; Cheng, J.; Terrettaz, S.; Reutt-Robey, J. E.; Miller, C. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14500.

- (61) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152.
- (62) Schalke, M.; Krüger, P.; Weygand, M.; Lösche, M. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1464*, 113.
- (63) Schalke, M.; Lösche, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *88*, 243.
- (64) Hyperchem.; 6 ed.; Hypercube, Inc. USA, 1999.
- (65) Lyman, W. J.; Reehl, W. F.; Rosenblatt, D. H. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, Fourth ed.; ACS: Washington DC, 1996.
- (66) Ukrainczyk, L.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J.; Boyd, S. A. *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 2668.
- (67) Hoard, J. L. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Elsevier Scientific: Amsterdam, 1975.
- (68) Gregory, B. W.; Vaknin, D.; Gray, J. D.; Ocko, B. M.; Stroeve, P.; Cotton, T. M.; Struve, W. S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2006.
- (69) Vandevyver, M.; Barraud, A.; Ruau-del-Teixier, A.; Maillard, P.; Gianotti, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85*, 571.
- (70) Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukalsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical Recipes*; Cambridge University Press: Cambridge, 1990.
- (71) Aspnes, D. E. *Thin Solid Films* **1982**, *89*, 249.
- (72) Cross, G. H.; Hackman, N. A.; Thomas, P. R.; Szablewski, M.; Palsson, L. O.; Bloor, D. *Opt. Mater.* **2002**, *21*, 29.
- (73) Gonella, G.; Cavalleri, O.; Emilianov, I.; Mattera, L.; Canepa, M.; Rolando, R. *Mater. Sci. Eng. C* **2002**, *22*, 359.
- (74) Li, D.; Lutt, M.; Fitzsimmons, M. R.; Synowicki, R.; Hawley, M. E.; Brown, G. *W. J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8797.
- (75) Kaganer, V. M.; Möhwald, H.; Dutta, P. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 779.
- (76) Kuhn, H. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 345.
- (77) Ries, H. E., Jr.; Swift, H. *Langmuir* **1987**, *3*, 853.
- (78) Friedenber, M. C.; Fuller, G. G.; Frank, C. W.; Robertson, C. R. *Langmuir* **1994**, *10*, 1251.
- (79) Xue, J.; Jung, C. S.; Kim, M. W. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 474.
- (80) de Mul, M. N. G.; Mann, J. A., Jr. *Langmuir* **1994**, *10*, 2311.
- (81) Ferreira, M.; Dynarowicz-Latka, P.; Miñones Jr., J.; Caetano, W.; Kita, K.; Schalke, M.; Lösche, M.; Oliveira Jr., O. N. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10395.
- (82) Gourier, C.; Knobler, C. M.; Daillant, J.; Chatenay, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 9434.
- (83) Huo, Q.; Russev, S. C.; Hasegawa, T.; Nishijo, J.; Umemura, J.; Puccetti, G.; Russell, K. C.; Leblanc, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7890.
- (84) Hönig, D.; Möbius, D. *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 64.
- (85) Siegel, S.; Hönig, D.; Vollhardt, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8157.
- (86) de Mul, M. N. G.; Mann, J. A., Jr. *Langmuir* **1998**, *14*, 2455.
- (87) Deng, J.; Polidan, J. T.; Farmer-Creely, C. E.; Viers, B. D.; Esker, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15194.
- (88) Ries, H. E., Jr. *Nature* **1979**, *281*, 287.
- (89) Birdi, K. S.; Vu, D. T. *Langmuir* **1994**, *10*, 623.
- (90) Vollhardt, D.; Kato, K.; Kawano, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4141.
- (91) Ramos, S.; Castillo, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7021.

- (92) Fang, J.; Dennin, M.; Knobler, C.; Godovsky, Y. K.; Makarova, N. N.; Yokoyama, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3147.
- (93) Buzin, A. I.; Godovsky, Y. K.; Makarova, N. N.; Fang, J.; Wang, X.; Knobler, C. M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11372.
- (94) Rapaport, H.; Kuzmemko, I.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Als-Nielsen, J.; Lahaz, M.; Leiserowitz, L. *Biophys. J.* **2001**, *81*, 2729.
- (95) Hada, H.; Hanawa, R.; Haraguchi, A.; Jonezawa, Y. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 560.
- (96) Martín, M. T.; Möbius, D. *Thin Solid Films* **1996**, 284-285, 663.
- (97) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, The Netherlands, 1999.
- (98) Gaines, G. L. J. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Wiley-Interscience: New York, 1966.
- (99) Zhang, L.; Lu, Q.; Liu, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2565.
- (100) Czikkely, V.; Försterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207.
- (101) Grüniger, H.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4966.
- (102) Pedrosa, J. M.; Dooling, C. M.; Richardson, T. H.; Hyde, R. K.; Hunter, C. A.; Martin, M. T.; Camacho, L. *Langmuir* **2002**, *18*, 7594.
- (103) Kuhn, H.; Försterling, H. D. *Principles of Physical Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- (104) Pedrosa, J. M.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L.; Möbius, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583.
- (105) Prieto, I.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 4175.

Capítulo 4

Electrodos Modificados con Porfirinas mediante Electrodeposición

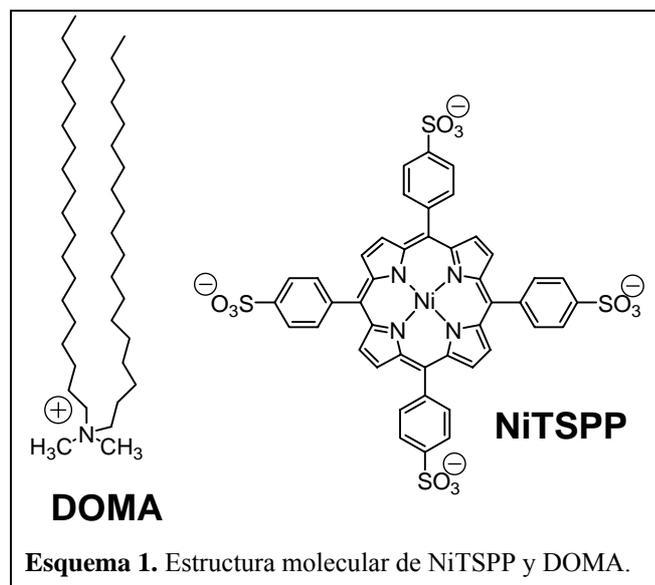


ELECTRODEPOSICIÓN ANÓDICA DE NiTSPP EN MEDIO ACUOSO BÁSICO

Introducción

Las porfirinas y metaloporfirinas han despertado un interés creciente para la fabricación de electrodos químicamente modificados con películas delgadas, debido a sus potenciales aplicaciones como sensores químicos,¹ dispositivos microelectrónicos,² fotoconductores³ y conversores energéticos.⁴ La inmovilización de reactivos sobre electrodos se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos, entre las que destacan uniones covalentes entre reactivo y electrodo, quimiadsorción y electropolimerización.

La electropolimerización de porfirinas es un método sencillo y ampliamente utilizado que permite fijar el espesor de la película sin más que controlar las condiciones experimentales. En función de la estructura de las porfirinas, es posible preparar polímeros mediante uniones a través de los grupos periféricos,⁵ o a través de ligandos unidos al metal central (polímeros tipo *shish kebab*).⁶



Bedioui y colaboradores⁷ describieron la polimerización electro-oxidativa de la tetra-(4-sulfonatofenil) Ni(II) porfirina (NiTSPP, ver Esquema 1) y la tetra-(N-metilpiridil) Ni(II) porfirina (NiTMPyP, ver Esquema 1 en la página III-20 del Capítulo 3) sobre electrodos de ITO y grafito, mediante la repetición de barridos de potencial desde 0 a 1V en una disolución acuosa de NaOH 0.1M. A pesar de los diferentes grupos periféricos y el signo opuesto de las cargas eléctricas de ambas, la electropolimerización de las porfirinas NiTSPP y NiTMPyP fue casi idéntica.⁷ Otras porfirinas de Ni con diferentes grupos periféricos, pudieron ser electropolimerizadas mediante el mismo procedimiento experimental.^{8,9}

Compuestos como Ni-ftalocianina,¹⁰⁻¹³ Ni-salen,¹⁴ Ni-Ciclano,^{14,15} complejo Ni(II)-Curcumin,¹⁶ y otros complejos similares Ni(II)-tetraazamacrociclicos en disolución alcalina,^{17,18} polimerizan de forma similar a las porfirinas de Ni descritas. Electrodos modificados con complejos macrocíclicos de Ni(II) son buenos electrocatalizadores,^{8,19-23} e incluso han sido utilizados como sensores.^{10-13,24} Basándose en la estructura sugerida por Taraszewska y col.,^{15,18} para complejos Ni-tetraazamacrociclicos electropolimerizados, se propone que la polimerización transcurre vía enlaces $-O-Ni(II)$ para los compuestos Ni-porfirina y Ni-ftalocianina.¹¹

Como regla general, durante la electrodeposición oxidativa del complejo macrocíclico de Ni, se observó el crecimiento del pico cercano a +0.5V detectado mediante voltametría cíclica, asignándose al par Ni(III)/Ni(II). La difícil oxidación del metal coordinado Ni (II) a Ni(III), anterior a la del macrociclo de porfirina o ftalocianina, se ha relacionado con la elevada hidrofobicidad de la película polimérica.²⁵ Sin embargo, al menos para NiTSPP y NiTMPyP, el polímero debería conservar su carácter hidrofílico, como en la forma monómero, ya que los grupos periféricos hidrofílicos no participan en el proceso de polimerización.

Otra observación digna de mencionar es que todas las películas de macrociclos de Ni electrodepositadas exhiben un comportamiento electroquímico similar al que muestran los electrodos modificados con hidróxido de níquel.^{14,22} La

evidencia de que existe hidróxido de níquel en el material electroformado,²² origina cierta confusión sobre la posible estructura de estos materiales, si deben ser considerados como polímeros, o si durante el proceso de modificación los complejos macrocíclicos de Ni(II) se hidrolizan para posteriormente depositarse el hidróxido de níquel sobre la superficie del electrodo.¹⁸

En este trabajo, se estudia la electrodeposición anódica de NiTSPP sobre ITO mediante el procedimiento descrito en bibliografía,⁷ y la estructura de la película resultante ha sido analizada mediante las espectroscopías UV-visible y FTIR de reflexión. Nuestros resultados confirman la existencia de enlaces Ni-OH y NiOOH en las formas reducida y oxidada, respectivamente, así como la presencia del radical catión del anillo de porfirina en ambos casos. Basados en estos resultados, se descarta la idea de que se forme un polímero, y proponemos la formación de una sal conductora con estequiometrías Na[TSPN-Ni(II)-(OH)₂] y Na[TSPN-Ni(III)-OOH], para las formas reducida y oxidada, respectivamente, y estando el anillo de porfirina como radical catión en ambos casos, y donde los cuatro contraiones de Na⁺ de los grupos sulfonato no se especifican. La formación de esta sal parece ser razonable, de acuerdo a unas sales similares descritas por Behnisch y col.²⁶ para la electrocristalización oxidativa de (CN)₂-Co(III)-ftalocianina y compuestos relacionados en acetona, donde la ftalocianina se encuentra como radical catión.

Experimental

Materiales. Tetra-(4-sulfonatofenil) Ni(II) porfirina (NiTSPP) fue suministrada por Frontier Scientific Europe Ltd. y usada sin posterior purificación. El bromuro de dioctadecildimetilamonio (DOMA) fue adquirido a Sigma Chemical Co. y usado tal como se recibió. Las estructuras de ambos compuestos se muestran en el Esquema 1. Los disolventes orgánicos y el NaOH los suministró Panreac (España). Los electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) (superficie de trabajo igual a 1.8 cm²) fueron adquiridos a Merck.

1. Electrodeposición anódica de NiTSPP en medio acuoso básico

Preparación del Electrodo. Los electrodos ITO modificados con NiTSPP (NiTSPP-EIM) se prepararon mediante la aplicación repetitiva de ciclos voltamétricos entre 0V y +1V a 0.1V/s utilizando disoluciones 2mM de NiTSPP en NaOH 0.1M. El equipo utilizado fue un potenciostato Autolab Pgstat 30. Todas las experiencias electroquímicas se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a 25°C. Como electrodo auxiliar y de referencia se usaron Pt y Ag/AgCl, respectivamente.

Espectroscopía UV-Visible. Se registraron los espectros electrónicos de absorción UV-visible de las películas NiTSPP-EIM y LB sobre ITO (situando el electrodo directamente en el paso óptico) con un espectrofotómetro UV-visible Cary 100 Bio. Para realizar los espectros de absorción visible a la muestra situada en el interior de la célula electroquímica, se utilizó un espectrofotómetro de fibra óptica de la casa comercial Avantes, que incorpora un detector fotodiodo multicanal.

Espectroscopía FTIR. Las medidas FTIR se llevaron a cabo en un instrumento Mattson Research Series equipado con un detector DTGS. El espectro de referencia se midió sobre un soporte limpio del mismo material. En el caso de los espectros de transmisión, se prepararon pastillas de KBr con NiTSPP mezclando KBr y 0.2 ml de una disolución acuosa de NiTSPP 0.5mM NiTSPP en NaOH 0.1M (P_{ac} -NiTSPP) ó 0.2 ml de una disolución de NiTSPP 0.5mM en diclorometano-metanol (1:1) (P_{org} -NiTSPP). Las medidas de reflexión sobre el ITO ($\Delta R/R_0 = (R-R_0)/R_0$, donde R_0 es la reflexión del electrodo limpio) se llevaron a cabo mediante una configuración externa, utilizando luz polarizada p en el plano de incidencia, a un ángulo de 70°. En todos los casos, los espectros fueron el resultado de la acumulación de 1024 barridos, y con una resolución de 4 cm⁻¹.

Preparación de películas de Langmuir-Blodgett (LB) de NiTSPP/DOMA. Las monocapas mixtas de NiTSPP/DOMA, en relación molar 1:4, se prepararon mediante coesparramiento (disolución mixta de dos componentes) sobre una subfase de agua pura a 21°C en una balanza de Langmuir Nima 611D.²⁷ El

comportamiento de esta mezcla en la interfase aire-agua es idéntico al observado para el sistema TSPP/DOMA en la misma relación molar.²⁸ La preparación de estas monocapas se detalla en bibliografía.²⁷ La monocapa mixta se comprimió hasta 35 mN/m (0.27 nm²/ molécula de DOMA) y se transfirió sobre ITO mediante la técnica de transferencia vertical a una velocidad de 5 mm/min. De acuerdo a la relación molar de la mezcla, una molécula de NiTSPP por cada cuatro de DOMA, el área por porfirina a 35 mN/m es igual a 1.08 nm² y, por tanto, la concentración superficial de porfirina en la monocapa será $\Gamma = 1.54 \times 10^{-10}$ mol/cm².

Para la preparación de las multicapas, el soporte ITO cruzó 13 veces la interfase, es decir, 7 emersiones (\uparrow) y 6 inmersiones (\downarrow). La relación de transferencia fue cercana a uno en las emersiones y 0.5 en las inmersiones, y por tanto se transfirieron aproximadamente diez monocapas ($7 \times 1 + 6 \times 0.5$) sobre el electrodo ITO. A partir de este valor y de acuerdo a la concentración superficial de una monocapa, se calcula un valor de $\Gamma \approx 1.54 \times 10^{-9}$ mol/cm² para la multicapa LB. Esta película se usará como referencia en los estudios espectroscópicos UV-Visible y FTIR.

Resultados y Discusión

1. Preparación del electrodo ITO modificado con NiTSPP (NiTSPP-EIM).

La Figura 1 muestra la evolución de los voltogramas cíclicos de una disolución acuosa de NiTSPP 2mM en NaOH 0.1M sobre un electrodo ITO transparente, mediante barridos repetidos de potencial desde 0 a 1V (sólo se muestra uno de cada 5 ciclos, es decir: 5, 10, 15,...,50).

Los picos anódicos y catódicos, centrados alrededor de 0.5V, se han atribuido al proceso Ni(III)/Ni(II).⁷ Los potenciales de pico casi concuerdan con los obtenidos en la electrodeposición de Ni(II) en disolución sobre ITO.²⁹ El continuo incremento de los picos de corriente indican la formación de la película en el electrodo.

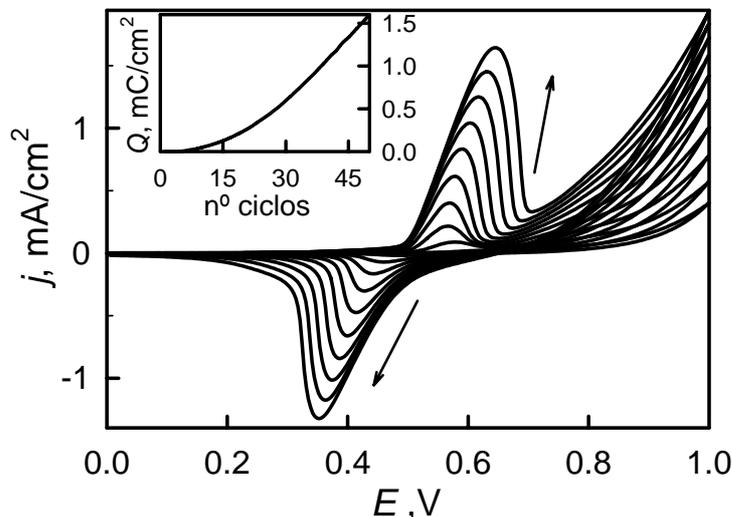


Figura 1. Voltagramas cíclicos de NiTSPP 2mM en una disolución acuosa de NaOH 0.1 M, en un electrodo ITO a $v = 0.1$ V/s. Se muestran los barridos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50. En el interior se muestra la carga intercambiada vs al número de ciclo para el pico de oxidación.

Mediante la integración de la corriente de oxidación para cualquier ciclo, una vez se ha restado la corriente del fondo, se determina la carga total intercambiada, Q . La representación de la carga intercambiada frente al número de ciclo se muestra insertada en la Figura 1. Para 50 ciclos, obtenemos un valor de $Q \sim 1.6$ mC/cm². Considerando que se intercambia un electrón por molécula, la concentración superficial después de 50 ciclos es $\sim 1.7 \times 10^{-8}$ mol/cm². La forma y el área del pico es similar a los obtenidos cuando el electrodo se extrae de la disolución inicial, se aclara con agua, se seca con una corriente de aire a temperatura ambiente, y se utiliza posteriormente como electrodo de trabajo, en una disolución acuosa de NaOH 0.1M sin porfirina. Este hecho indica claramente que el material electrodepositado permanece en el electrodo.

2. Espectroscopía UV-Visible.

En la Figura 2 se muestra el espectro de absorción de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (en negro, $\lambda_{\text{máx}} = 404\text{nm}$). Como referencia, en la figura se muestra también

el espectro de absorción de una disolución acuosa de NiTSPP 1.3×10^{-6} M en NaOH 0.1M (en rojo, $\lambda_{\text{máx}} = 408$ nm, $\varepsilon = 1.9 \times 10^5$ M⁻¹ cm⁻¹), y de una película LB de NiTSPP/DOMA (en verde, $\lambda_{\text{máx}} = 408$ nm).

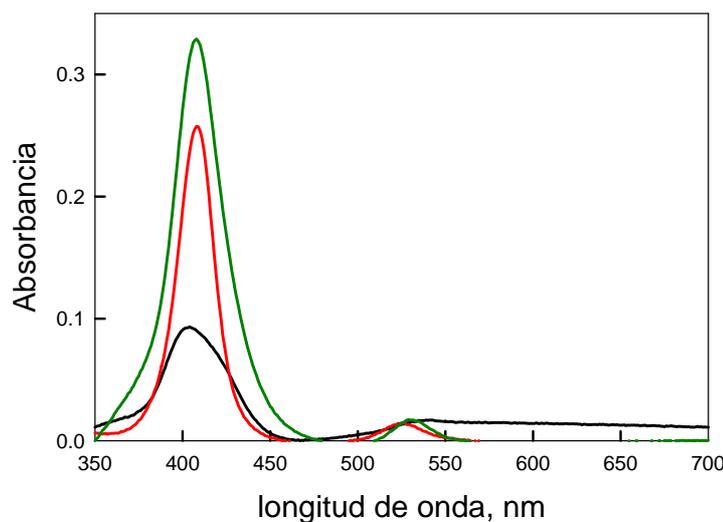


Figura 2. Espectros de absorción de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (en negro), NiTSPP 1.3×10^{-3} M en disolución acuosa de NaOH 0.1 M (en rojo) y de una película LB NiTSPP/DOMA (en verde).

El espectro de la película NiTSPP-EIM es significativamente más ancho que los correspondientes a la disolución y la película LB. Hay que destacar además dos aspectos adicionales en el espectro de la película NiTSPP-EIM: i) una meseta ancha de absorción a longitudes de onda mayores de 500 nm; ii) el tamaño pequeño de la banda Soret. En realidad, de acuerdo a la integración de los voltogramas cíclicos, la concentración superficial de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) debería ser cercana a 1.7×10^{-8} mol/cm², es decir, aproximadamente diez veces mayor que la concentración superficial de la película LB ($\Gamma \sim 1.54 \times 10^{-9}$ mol/cm², ver parte experimental). Sin embargo, la intensidad de la banda Soret en el espectro de la película LB es notablemente mayor que la correspondiente a la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (ver Figura 2).

Como se ha descrito en la Introducción de esta Memoria, a partir del espectro

1. Electrodeposición anódica de NiTSPP en medio acuoso básico

de absorción puede determinarse la concentración superficial de cualquier película, una vez conocida la fuerza del oscilador de la banda. La fuerza del oscilador, f , en un medio isotrópico como en disolución, se define mediante³⁰

$$f = \frac{4\varepsilon_0 2.303 m_e c_0}{N_A e^2} \int_{\text{banda}} \varepsilon d\nu = 1.44 \times 10^{-19} \int_{\text{banda}} \varepsilon d\nu \quad (1)$$

donde ε_0 es la permitividad en el vacío, m_e la masa del electrón, e la carga elemental, c_0 la velocidad de la luz en el vacío, N_A la constante de Avogadro y ε la absorptividad molar en las unidades $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. En la ecuación (1) el factor numérico 1.44×10^{-19} viene expresado en $\text{mol L}^{-1} \text{cm s}$. A partir de la banda Soret del espectro de NiTSPP en disolución acuosa (Figura 2, línea roja), y de acuerdo a la ecuación (1), se obtiene $f \approx 1.6$.

Para un soporte transparente, bajo incidencia normal de la luz, y asumiendo reflexión muy pequeña, la absorbancia de la película puede expresarse mediante³¹

$$Abs = 10^3 f_{\text{orient}} \Gamma \varepsilon \quad (2)$$

donde Γ es la concentración superficial en mol cm^{-2} , y f_{orient} es un factor numérico que tiene en cuenta la diferente orientación de la porfirina en la película, comparado con la orientación al azar en disolución. En un caso general el factor de orientación es³²

$$f_{\text{orient}} = \frac{3}{4} (1 + \langle \sin^2(\theta) \rangle) \quad (3)$$

donde θ es el ángulo entre el plano de los momentos de transición (plano del anillo de porfirina) y la normal al soporte, y el símbolo $\langle \rangle$ indica valores promedio. El valor de f_{orient} se sitúa entre 1.5 y 0.75 para una orientación plana y perpendicular, respectivamente, del anillo de porfirina con respecto al soporte. La concentración superficial puede determinarse combinando las expresiones anteriores (ecuaciones 1 y 2):

$$\Gamma = \frac{1.44 \times 10^{-22}}{f_{\text{orient}} f} \int_{\text{banda}} Abs \cdot d\nu \quad (4)$$

Un método espectroscópico similar al descrito anteriormente ha sido utilizado para determinar la concentración superficial de porfirinas electropolimerizadas a través de grupos periféricos, electroquímicamente^{33,34} o mediante métodos químicos,³⁵ obteniéndose buena concordancia con otros procedimientos de referencia no espectroscópicos.

Conforme a la ecuación (4), se ha obtenido $\Gamma = 1.46 \times 10^{-9}$ mol/cm² con $f_{\text{orient}} = 1.5$,²⁸ para la película LB (Figura 2, línea verde), que coincide con el valor calculado a partir de la relación de transferencia (1.54×10^{-9} mol/cm², ver parte experimental).

En el caso de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (Figura 2, línea negra), se obtiene $\Gamma \times f_{\text{orient}} = 7.5 \times 10^{-10}$ mol/cm² utilizando la ecuación (4). De este modo, se obtienen valores de la concentración superficial que oscilan entre $1.1-0.56 \times 10^{-9}$ mol/cm², ya que el valor de f_{orient} puede oscilar entre 0.75 y 1.5, respectivamente. Esto significa que la concentración superficial calculada mediante el método espectroscópico (usando la ecuación 4) es de 15-30 veces inferior a la calculada integrando los picos voltamétricos (1.7×10^{-8} mol/cm²).

Este fenómeno, es decir, la pequeña absorbancia que presentan electrodos modificados con diferentes macrociclos de Ni(II), se detectó anteriormente por otros autores.^{9,22} Son factibles dos interpretaciones para este fenómeno: i) Suponiendo que la concentración superficial obtenida mediante la ecuación (4) es correcta, se produce la ruptura del complejo NiTSPP para formar la especie Ni(OH)₂, que se deposita sobre el electrodo junto a una pequeña fracción de NiTSPP adsorbida, mientras que el resto de las moléculas de porfirina vuelven a la disolución. ii) Otra posibilidad puede ser que las moléculas de porfirina se encuentren sobre el electrodo en un estado tal que su absorptividad molar disminuya, por ejemplo como radical catión, y por tanto la aplicación de la

ecuación (4) no sea adecuada si no se conoce la absorptividad molar de esta nueva especie. En realidad, la forma radical-catión de las porfirinas provoca no sólo un descenso significativo de la absorptividad molar de la banda Soret, sino también la aparición de una banda ancha sobre la región visible del espectro.^{36,37} Estos fenómenos son similares a los observados en el espectro de la película NiTSPP-EIM mostrado en este trabajo (ver Figura 2, línea negra).

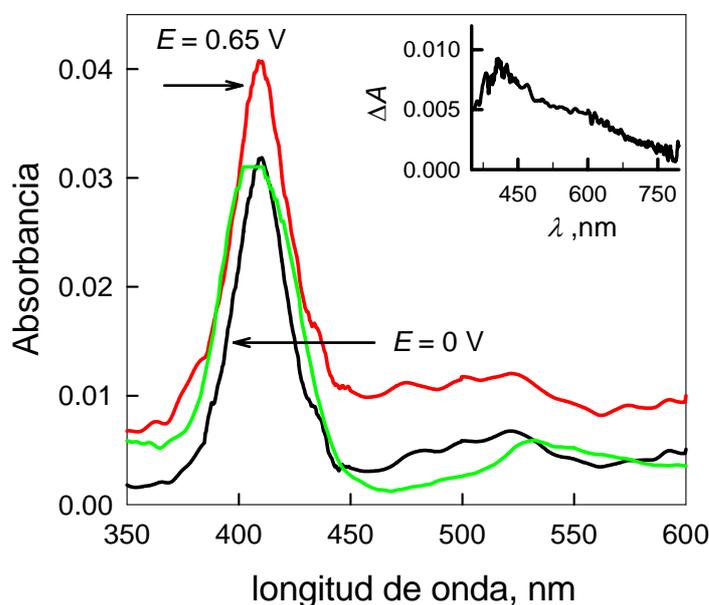


Figura 3. Espectros de absorción de NiTSPP-EIM (25 ciclos) usada como electrodo de trabajo e inmersa en NaOH 0.1M, sometida a $E = 0\text{ V}$ (en negro) y $E = +0.65\text{ V}$ (en rojo). Se muestra también el espectro de la película NiTSPP-EIM (25 ciclos) antes de su inmersión en disolución (en verde). En la figura insertada se muestra el espectro diferencia entre los obtenidos a $+0.65\text{ V}$ y 0 V .

En la Figura 3 se muestra el espectro de la película de NiTSPP-EIM (25 ciclos) inmerso en una disolución 0.1M de NaOH sin porfirina, y bajo la aplicación simultánea de potencial, a $E = 0\text{ V}$ (línea negra) y $E = +0.65\text{ V}$ (línea roja). Estos potenciales corresponden a los valores antes y después del pico de oxidación, es decir, corresponden a los estados reducidos y oxidados de la película, respectivamente. El espectro de la película NiTSPP-EIM (línea verde) antes de la

inmersión en la disolución básica se muestra como referencia.

Los espectros obtenidos a 0V y +0.65V tienen una altura similar, aunque el correspondiente a +0.65V está ligeramente desplazado a valores de absorbancia mayores. Este fenómeno ha sido observado en los espectros de la película de Ni-tetrasulfoftalocianina (Ni-TSPc) formada sobre un electrodo ITO mediante electrodeposición oxidativa a partir de una disolución acuosa básica,²² y para películas de Co-tetra-(*o*-aminofenil) porfirina (Co-TAPP) formadas a partir de una disolución de acetonitrilo mediante VC entre -0.4V y +0.68V sobre un electrodo de disco de carbón vitrificado.³⁸ Insertado en la Figura 3 se muestra el espectro diferencia entre los obtenidos a +0.65V y 0V. Este espectro diferencia es similar al obtenido cuando el Ni(OH)₂ se oxida a NiOOH, donde se observa una banda ancha sobre la toda región del visible.³⁹ De esta forma, la figura insertada en la Figura 3 muestra una clara evidencia de la formación de NiOOH como un producto de oxidación.

El comportamiento descrito en la Figura 3 es sorprendente, ya que el proceso redox Ni(III)/Ni(II) no da lugar a la aparición o desaparición de bandas de absorción. El hecho de que el cambio en el estado de oxidación del Ni no afecte a la posición y/o la altura de la banda Soret de la porfirina debe relacionarse con la baja concentración superficial de porfirina detectada mediante la ecuación (4). Una hipótesis razonable podría ser que la banda Soret para la película NiTSPP-EIM (Figura 2, línea negra) se debe a restos de NiTSPP adsorbidos sobre el electrodo junto a otros productos depositados. Además, el hecho de que la altura de la banda Soret permanece casi constante en el rango de potencial aplicado (de 0 a 0.65V) puede explicarse por el carácter no electroactivo de NiTSPP en ese rango de potencial. Por otra parte, la aplicación de un potencial +1V, origina un lento decrecimiento de esta banda (datos no mostrados), debido a la oxidación del anillo de porfirina.

Con el fin de detectar y cuantificar la porfirina NiTSPP sobre la superficie del electrodo, se ha realizado un estudio mediante espectroscopia FTIR.

3. Espectroscopía FTIR.

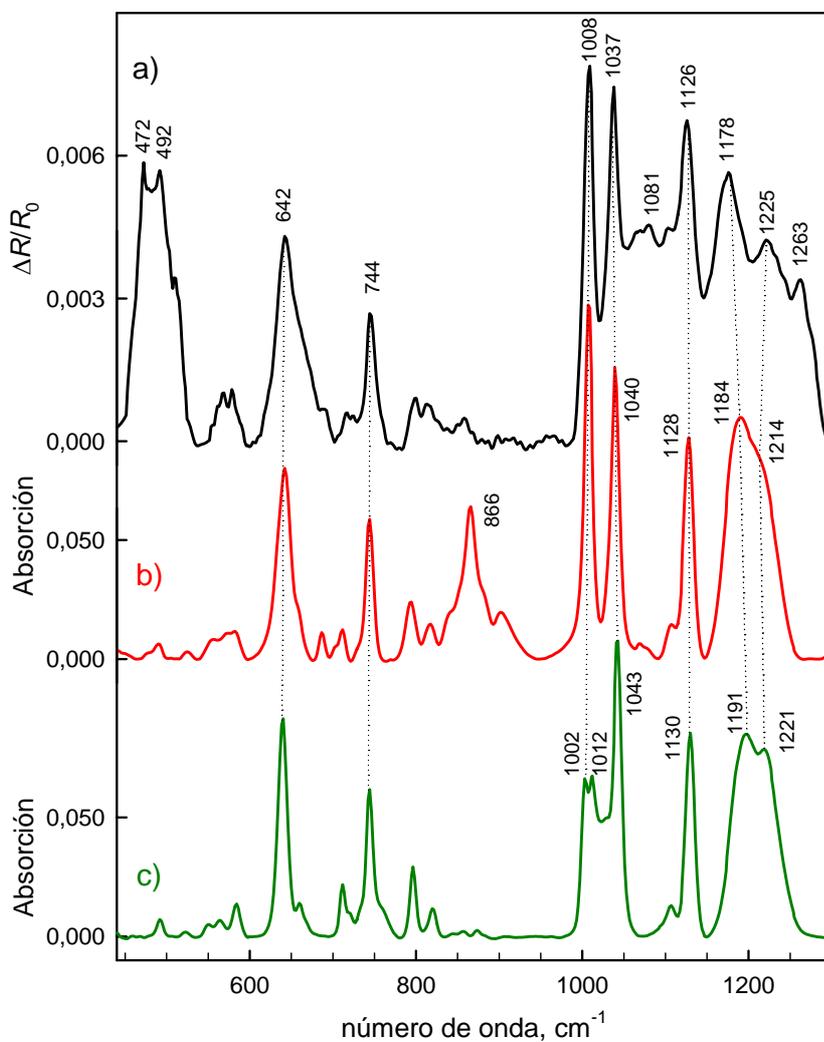


Figura 4. En la región 450-1300 cm^{-1} a) espectro de reflexión ($\Delta R/R_0$) de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (ángulo de incidencia 70° y luz p polarizada); b) espectro de transmisión FTIR de una pastilla de KBr preparada a partir de una disolución acuosa básica de porfirina (P_{ac} -NiTSPP); c) espectro de transmisión FTIR de una pastilla de KBr preparada a partir de una disolución de porfirina en diclorometano-metanol (1:1) (P_{org} -NiTSPP).

En la Figura 4a se muestra el espectro de reflexión ($\Delta R/R_0$) de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) bajo un ángulo de incidencia de 70° y con luz p

polarizada. Como referencia se muestran también los espectros FTIR de una pastilla de KBr preparada a partir de la disolución básica acuosa de porfirina (P_{ac} -NiTSPP) (Figura 4b) y a partir de una disolución de porfirina en diclorometano-metanol (1:1) (P_{org} -NiTSPP) (Figura 4c). En la Tabla 1 se muestran las posiciones de las bandas principales y sus correspondientes asignaciones.

NiTSPP-EIM	P_{ac} -NiTSPP	P_{org} -NiTSPP	NiTSPP-LB	asignación
472	--	--	--	$\nu(\text{Ni-OH}) \beta_{hd}$ -tipo ⁴⁰
492	--	--	--	$\nu(\text{Ni-O}^-) \beta_{hd}$ -tipo ⁴⁰
642	642	642	636	ϕ_9 '' Fenil en el plano ^{41,42}
744	744	744	740	π_3 '' Fenil fuera del plano ⁴²
--	866	--	--	$\nu_{46} E_u$ (Pirrol) _{asim} ⁴²
1008	1008	1002/1012	1009	$\nu_{44} E_u$ (Medio anillo del Pirrol) _{asim} ⁴²
1037	1040	1043	1033	SO_3^- (sim) ^{41,43}
1081	--	--	1097	$\nu_{51}, E_u \delta(\text{C}_\beta\text{-H})_{asim}$ ⁴²
1126	1128	1130	1121	SO_3^- (asim) ⁴¹
1178	1184	1190	1176	SO_3^- (asim) ^{41,43}
1225	1214	1221	1223	$\nu_{52}, E_u \delta(\text{C}_\beta\text{-H})_{asim}$ ⁴²
1263	--	--	--	$\nu_{27}, B_{2g} \nu(\text{C}_m\text{-H})^{42,44}$

Tabla 1. Posiciones de las principales bandas en IR y sus correspondientes asignaciones.

Ambos espectros IR de las pastillas de KBr (Figuras 4b y 4c) muestran características comunes a las publicadas previamente para TSPP,⁴¹ y Mn-TSPP.⁴⁵ Las bandas a 472, 492, 1081 y 1263 cm^{-1} , se han detectado únicamente en el espectro realizado a la película NiTSPP-EIM (Figura 4a). Asimismo llama la atención, una banda a 866 cm^{-1} que aparece sólo en el espectro correspondiente al P_{ac} -NiTSPP, y el desdoblamiento de la banda a 1008 cm^{-1} en el caso del espectro de P_{org} -NiTSPP. Todas las otras bandas tienen formas y posiciones similares.

Por encima de 1300 cm^{-1} , los espectros de la película NiTSPP-EIM y P_{ac} -NiTSPP están afectados por la presencia de agua, impidiendo una clara resolución

de esa región, y por tanto no serán analizadas. A continuación se realiza una discusión de las bandas comentadas anteriormente.

3.1 Vibraciones Ni-OH. La banda a 472 cm^{-1} observada para la película de NiTSP-EIM (Figura 4a y Tabla 1) puede asignarse a la vibración de tensión del grupo Ni-O(H) en la forma β del hidróxido altamente defectuoso, denominado por $\beta_{\text{hd}}\text{-Ni(OH)}_2$,⁴⁰ mientras que la banda a 492 cm^{-1} se asocia a la vibración de tensión de Ni-O⁻ para $\beta_{\text{hd}}\text{-Ni(O}^-)$.⁴⁰ También se pueden apreciar dos hombros a 450 y 510 cm^{-1} que se relacionan con un producto $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ “bien cristalizado”.⁴⁰ Hay que mencionar que el Ni(OH)₂ ha sido también detectado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la electrodeposición anódica de películas de NiTSPc.²²

Además, la presencia del grupo Ni-OH se ha detectado en la región de $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. En la Figura 5 se muestra el espectro de reflexión de la película NiTSP-EIM (línea negra) y el espectro de transmisión de la pastilla P_{ac}-NiTSP (línea roja) en la región de $2500\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$.

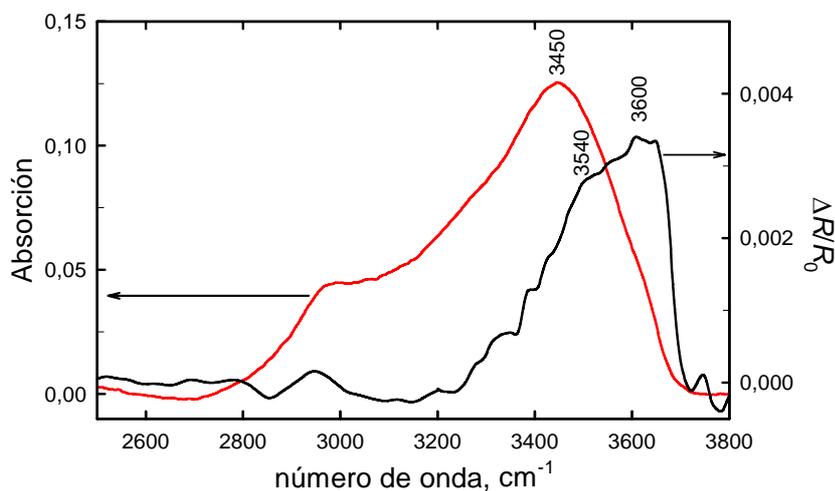


Figura 5. Espectro de reflexión ($\Delta R/R_0$) de NiTSP-EIM (50 ciclos, ángulo de incidencia 70° y luz polarizada p; línea negra) y espectro de transmisión FTIR de una pastilla de KBr preparada a partir de una disolución acuosa básica de porfirina (P_{ac}-NiTSP; línea roja) en la región $2500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro de reflexión de la película NiTSPP-EIM (Figura 5, línea negra) se observa una banda puntiaguda a 3640 cm^{-1} y hombro ancho a 3540 cm^{-1} , los cuales pueden ser relacionados con los grupos OH del $\text{Ni}(\text{OH})_2$.^{40,46} En realidad, la banda estrecha alrededor de 3640 cm^{-1} puede asignarse a vibraciones de tensión de OH libres (que no participan en interacciones) de los grupos hidróxido de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y confirman la naturaleza β de los compuestos, mientras que la banda ancha a 3540 cm^{-1} se relaciona al modo OH de los grupos hidróxido implicados en enlaces de hidrógeno.^{40,46} Por ello, la estructura del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodepositado debe ser muy desordenada.

En el espectro de transmisión de $\text{P}_{\text{ac}}\text{-NiTSPP}$ (Figura 5, línea roja) se observa una banda ancha cercana a 3450 cm^{-1} , que puede tener su origen en el agua intersticial asociada a las moléculas de NiTSPP.⁴⁷

3.2 Modos del esqueleto de Porphirina. Asumiendo una simetría molecular D_{4h} , las transiciones IR permitidas debidas a las vibraciones del anillo de porfirina poseerán simetría E_u .⁴² La banda de 1263 cm^{-1} aparece sólo en el caso de la película NiTSPP-EIM. Esta banda se ha asignado al modo $\nu_{27}\text{-B}_{2g}$ que es inactivo en IR y se relaciona con la formación del catión radical de la porfirina.⁴⁴ Una razón que explicaría la presencia de bandas extra en los espectros del radical catión podría ser por una distorsión del anillo de porfirina, que causaría una disminución de la simetría molecular efectiva. Se sabe que la geometría en estado sólido del catión radical de la porfirina muestra normalmente una distorsión *saddle*, la cual disminuye la simetría molecular desde D_{4h} hasta D_{2d} .⁴⁸ Esta distorsión puede permitir que los modos B_{2g} en el plano sean activos en el infrarrojo.⁴⁴ En cualquier caso, la porfirina y su catión radical poseen espectros IR muy similares, y la mayoría de las bandas sólo se desplazan ligeramente de una especie a otra.^{44,49} Por ejemplo, el espectro IR de la TAPP muestra una banda a 1286 cm^{-1} indicando la presencia del catión radical.⁵⁰ Esta banda se ha observado tanto en el espectro IR de películas delgadas como para TAPP sólido en KBr.⁵¹ La generación del catión radical en la TAPP asociada es probablemente debida a la interacción con

dioxígeno y la subsiguiente reacción de transferencia electrónica.⁵² Una banda similar localizada a $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ ha sido observada en espectros IR de películas delgadas que contienen TPP protonadas.⁵¹

Como se comentó anteriormente, la banda a 1081 cm^{-1} de la película NiTSPP-EIM no se observa en los espectros de las pastillas (disolución acuosa y orgánica). Esta banda tiene dos hombros cercanos a 1059 cm^{-1} y 1104 cm^{-1} . Se observan unas bandas pequeñas alrededor de 1090 cm^{-1} en los espectros de ambas pastillas (ver Figura 4). Se aprecia también una banda puntiaguda a 1097 cm^{-1} en el espectro de la película LB NiTSPP/DOMA (ver Tabla 1 y Figura 6). De forma general, todas esas bandas han sido asignadas al modo $\nu_{51}(E_u \delta(C_{\beta}-H)_{\text{asym}})$ (ver Tabla 1).⁴² Sin embargo, esta asignación debe realizarse con cuidado. En realidad, Jones y colaboradores⁴⁴ encontraron un apreciable incremento en la absorción cerca de 1080 cm^{-1} en los espectros del catión radical de algunas metalo-tetrafenilporfirinas como Co-, Fe- y Mn-TPP (ver Figuras 2-5 en la referencia 43), y por tanto la banda a 1080 cm^{-1} podría también pertenecer a otro modo B_{2g} , inactivo en el IR para porfirina.

Consecuentemente, el espectro IR de la película NiTSPP-EIM (Figura 4a) pone de manifiesto la presencia del catión radical de la porfirina en la película, explicando de esta forma la baja absorción detectada en su correspondiente espectro en el visible (Figura 2, línea negra).

3.3 Modos de vibración de SO_3^- . Cuando el grupo sulfonato está neutralizado, el campo electrostático creado por el catión polariza el anión y cambia así la simetría de los aniones $-\text{SO}_3^-$. Este hecho origina que la banda debida a la tensión asimétrica del grupo $-\text{SO}_3^-$ se desdoble en un doblete que absorbe a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, mientras que el correspondiente modo simétrico absorbe alrededor de 1040 cm^{-1} .⁵³ Para la película NiTSPP-EIM, los modos SO_3^- (asim) se observan a 1126 y 1178 cm^{-1} , mientras que el modo SO_3^- (sim) aparece a 1037 cm^{-1} (ver Figura 4a y Tabla 1). Por otra parte, el desplazamiento de esas bandas hacia

números de onda menores se produce como consecuencia de la enorme separación que existe en los pares iónicos entre el ión sodio y el grupo sulfonato, así como entre los grupos sulfonatos adyacentes.^{43,54,55} Los datos experimentales mostrados en esta Memoria (Figura 4 y Tabla 1) muestran que los números de onda de las bandas de los grupos sulfonatos son menores para la película NiTSPP-EIM que para la pastilla P_{ac}-NiTSPP y finalmente, para la pastilla P_{org}-NiTSPP. Por lo que se encuentra que la mayor distancia del par Na⁺-SO₃⁻ tiene lugar en la película NiTSPP-EIM. Este dato puede resultar confuso, ya que la presencia de una mayor cantidad de agua en la pastilla P_{ac}-NiTSPP (ver Figura 5) podría hidratar los iones y, por tanto, aumentar la distancia entre ellos. La presencia del catión radical de la porfirina puede dar una explicación a este fenómeno, ya que la densidad de carga negativa de los grupos sulfonato debe disminuir, facilitándose la formación de pares iónicos a más distancia.

En la Figura 6 se comparan los espectros IR de reflexión de la película LB NiTSPP/DOMA (línea roja) y de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (línea negra) en la región correspondiente a las bandas de los grupos sulfonato (950-1200 cm⁻¹). En esta región, las bandas de vibración asociadas a la molécula de DOMA no aparecen. Las posiciones y asignaciones de las bandas principales se indican en la Tabla 1.

Podrían destacarse en estos espectros tres detalles: en primer lugar, la intensidad del espectro de la película LB NiTSPP/DOMA es menor que el de la película NiTSPP-EIM (50 ciclos), justo lo contrario a lo observado en los espectros UV-visible (ver Figura 2); en segundo lugar, las bandas asociadas a los grupos sulfonato son más estrechas para la película LB NiTSPP/DOMA (algo menos de la mitad) que para la película NiTSPP-EIM y las pastillas en KBr, lo cual se debe a la mayor homogeneidad en cuanto a la estructura de la película LB de esos grupos; por último, las bandas asociadas a los grupos sulfonato en la película LB NiTSPP/DOMA están desplazadas a números de onda más cortos (1033, 1121 y 1176 cm⁻¹) con respecto a las posiciones detectadas en otros sistemas, indicando

que la distancia sulfonato-contraión es mayor que el la película NiTSPP-EIM o en las pastillas de KBr. Este último hecho es sin duda debido al mayor tamaño del contraión, $R_2-N^+(CH_3)_2$ en la película LB.

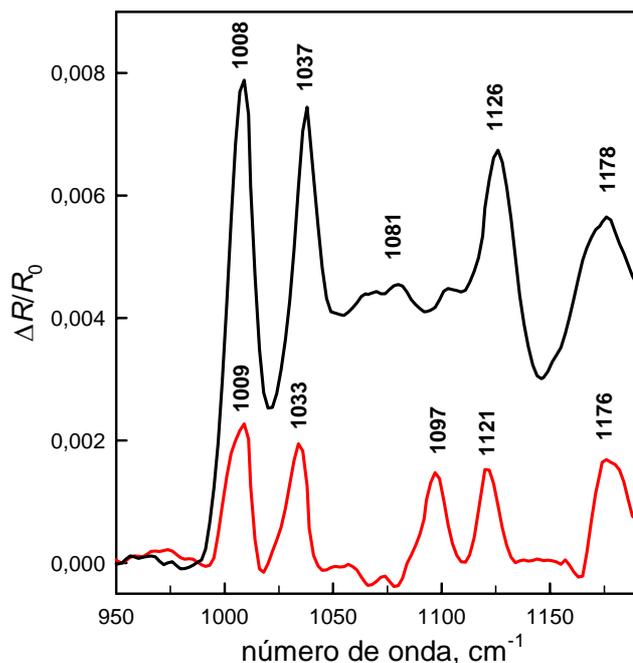


Figura 6. Espectro de reflexión ($\Delta R/R_0$) de una película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (ángulo de incidencia 70° y luz polarizada p) (en negro) y de una película LB NiTSPP/DOMA (en rojo) en la región de vibración de los grupos sulfonato.

Por otro lado, con el fin de cuantificar la cantidad de NiTSPP en la película NiTSPP-EIM a partir de los espectros FTIR, las bandas correspondientes a la región $950-1200\text{ cm}^{-1}$ se ajustaron a funciones Gaussianas, y se obtuvieron sus áreas. En la Figura 7 se muestra el ajuste efectuado a los espectros de reflexión realizados a una película NiTSPP-EIM (50 ciclos), y una película LB NiTSPP/DOMA. En rojo se muestran los espectros de reflexión antes de su descomposición, con líneas de puntos las funciones Gaussianas, y mediante línea negra discontinua, la suma de todas las funciones que, tal y como puede observarse, es muy parecido al espectro original.

Hemos observado que el área de la banda a $\sim 1178 \text{ cm}^{-1}$ (SO_3^- (asim)) es aproximadamente el doble que la correspondiente a las bandas a $\sim 1037 \text{ cm}^{-1}$ (SO_3^- (sim)) y $\sim 1126 \text{ cm}^{-1}$ (SO_3^- (asim)), para cualquier espectro analizado.

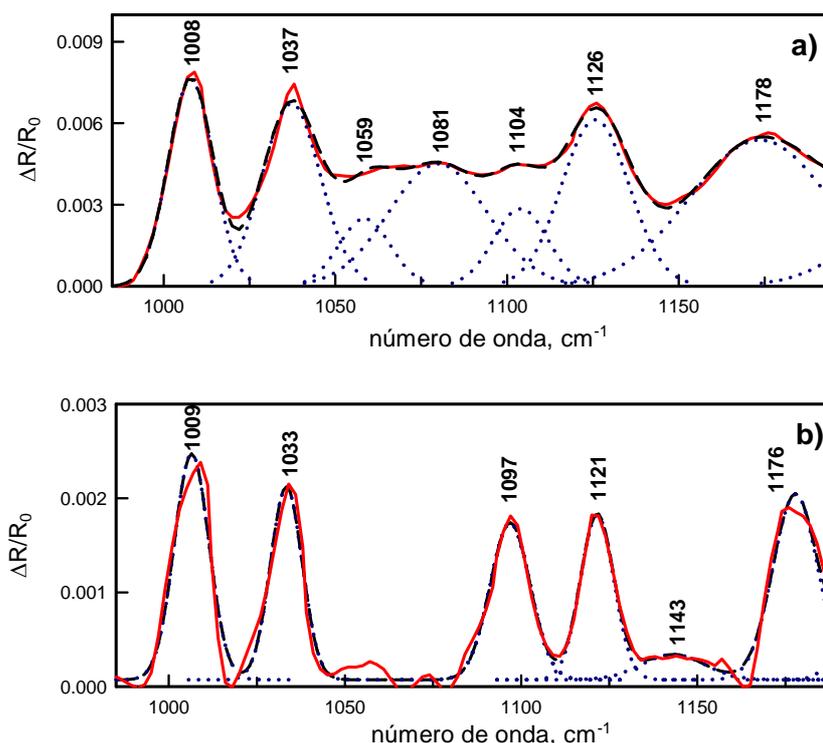


Figura 7. Ajuste a funciones Gausianas (líneas de puntos) de los espectros de reflexión ($\Delta R/R_0$, en rojo) bajo un ángulo de incidencia 70° y luz p polarizada de: a) una película NiTSPP-EIM (50 ciclos) y b) una película LB NiTSPP/DOMA, en la región de vibración de los grupos sulfonato. Con línea negra discontinua se muestra la suma total de las funciones Gausianas.

Considerando que los grupos sulfonato se orientan al azar en ambas películas, NiTSPP-EIM y película LB NiTSPP/DOMA, y como los espectros de reflexión de ambas películas se han realizado bajo las mismas condiciones experimentales, las relaciones de área entre la misma banda del grupo sulfonato para cada película debería ser aproximadamente proporcional a la relación de las concentraciones superficiales de ambas películas. Así, aunque la altura de las bandas en el espectro,

(en la región correspondiente a las bandas de los grupos sulfonato $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), de la película NiTSPP-EIM sean sólo 5-6 veces mayores que en el espectro de la película LB NiTSPP/DOMA (ver Figura 6), las áreas de las bandas de los grupos sulfonato son alrededor de 10 veces mayores, en concreto 9.4 veces para la banda $\sim 1037\text{ cm}^{-1}$, 10.9 veces para la banda $\sim 1126\text{ cm}^{-1}$ y 10.6 veces para la banda $\sim 1178\text{ cm}^{-1}$. De esta forma, la concentración superficial de NiTSPP en la película NiTSPP-EIM (50 ciclos) (hallada mediante la concentración de grupos sulfonato) debería ser $\Gamma \sim 1.5 \times 10^{-8}\text{ mol/cm}^2$, es decir, 10 veces mayor que en la película LB NiTSPP/DOMA, lo cual concuerda satisfactoriamente con el valor obtenido haciendo uso del método electroquímico ($\Gamma = 1.7 \times 10^{-8}\text{ mol/cm}^2$).

Las relaciones de área se calcularon también para las bandas relacionadas al anillo de porfirina, por ejemplo para la banda a 1008 cm^{-1} , aunque se encontró una relación pequeña (alrededor de 6 veces mayor en la película NiTSPP-EIM que en la película LB). Este descenso puede deberse a la diferente orientación de los anillos de porfirina en cada película, así como a la diferente absorptividad molar del modo de vibración de la porfirina y su catión radical.

3.4 Sobre la naturaleza de la película NiTSPP-EIM. Mediante espectroscopía FTIR se ha obtenido que la concentración superficial de porfirina en la película NiTSPP-EIM es de similar orden de magnitud que la correspondiente a Ni(II), calculada esta última a partir de la integración del pico voltamétrico. Este hecho indica una estequiometría 1:1 para Ni:porfirina en la película electrodepositada. Basándonos en la banda a 1263 cm^{-1} en espectroscopía IR, junto con la baja absorptividad molar en la espectroscopía UV-visible, proponemos que las moléculas de porfirina se encuentran en su mayor parte como radical catión en la película NiTSPP-EIM.

Por otro lado, la detección mediante IR del grupo Ni-OH (bandas a 472 y 492 cm^{-1} , y 3600 cm^{-1}), y de NiOOH mediante espectroscopía UV-visible (ver Figura 3), correspondiente a las formas reducida y oxidada respectivamente, nos permite proponer la formación de una sal conductora durante la electrodeposición anódica

de NiTSPP en medio básico. Esta sal conductora poseería una estequiometría $\text{Na}[\text{TSPP-Ni(II)-(OH)}_2]$ y $\text{Na}[\text{TSPP-Ni(III)-OOH}]$, estando el anillo de porfirina como radical catión en ambos estados de oxidación, y donde los cuatro contraiones Na^+ de los grupos sulfonato no están especificados. La estequiometría anteriormente propuesta parece ser la más probable ya que, por un lado, la electrodeposición de complejos tetraazamacrocíclicos de níquel con sustituyentes que impidan la formación de complejos hexacoordinados no es posible,¹⁵ y por otro lado, mediante electrocristalización oxidativa de $\text{Na}[\text{PcCo(CN)}_2]$ en acetona (donde Pc = ftalocianina y compuestos relacionados), Behnisch y colaboradores²⁶ sintetizan $[\text{PcCo(CN)}_2]$, donde el macrociclo de ftalocianina se encuentra como radical catión,²⁶ lo que concuerda con los resultados expuestos en esta Memoria. Además, los resultados obtenidos por estos autores sugieren que unidades monoméricas pueden estar incluidas en la estructura cristalina de los productos de electrocristalización.²⁶

Conclusiones

La estructura de la porfirina NiTSPP en una película obtenida mediante electrodeposición anódica (NiTSPP-EIM) ha sido analizada mediante espectroscopías UV-visible y FTIR de reflexión.

Las espectroscopías IR y UV-visible detectan la presencia de grupos Ni-OH y NiOOH que corresponden a las formas reducida y oxidada de la película NiTSPP-EIM, respectivamente, descartando la existencia de puentes Ni-O-Ni entre las moléculas de porfirina. Este hecho nos impide hablar de una polimerización efectiva, siendo quizás más adecuado considerar este proceso como la electrocristalización anódica de una sal insoluble.

En la película NiTSPP-EIM, la presencia del catión radical de la porfirina explica la baja intensidad de la banda Soret en espectroscopía UV-visible, y el efecto nulo que produce sobre esta banda el cambio de estado de oxidación del Ni. La concentración superficial de moléculas de porfirina en la película NiTSPP-EIM

1. Electrodeposición anódica de NiTSPP en medio acuoso básico

ha sido estimada a partir del área de las bandas de vibración correspondientes al grupo sulfonato, tomando como referencia una película LB cuya concentración superficial de NiTSPP es conocida.

Los resultados expuestos anteriormente nos animan a proponer la formación de una sal conductora mediante la electrodeposición anódica de NiTSPP en medio básico acuoso. Esta sal conductora posee una estequiometría $\text{Na}[\text{TSPP-Ni(II)}(\text{OH})_2]$ y $\text{Na}[\text{TSPP-Ni(III)-OOH}]$, (donde los cuatro contraiones Na^+ de los grupos sulfonato no se especifican), para las formas reducida y oxidada, respectivamente, y en la cual el anillo de porfirina se encuentra como radical catión.

En nuestra opinión, la formación de una sal conductora durante la electrodeposición anódica de NiTSPP en medio básico acuoso puede generalizarse para otras Ni-porfirinas, Ni-ftalocianinas y, posiblemente para otros complejos macrocíclicos de níquel diferentes. Además, el comportamiento anómalo en espectroscopía UV-visible descrito para algunas películas electrodepositadas de Co-porfirinas³⁸ y Co-ftalocianina,^{56,57} parece ser similar al analizado en esta Memoria para NiTSPP.

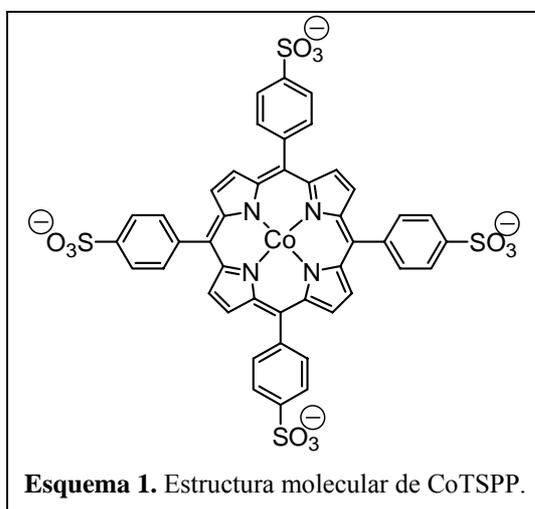
Las excelentes propiedades de electrodos modificados con complejos macrocíclicos de Ni(II) como electrocatalizadores,^{8,19-23} y sensores,^{10-13,24} o el comportamiento como conductor electrónico de los electrodos modificados con Co-ftalocianina,^{26,58} hacen que sea de gran interés el conocimiento de la estructura de estos materiales.

ELECTRODEPOSICIÓN ANÓDICA DE CoTSPP EN MEDIO ACUOSO BÁSICO

Introducción

Metalo-porfirinas y metalo-ftalocianinas son objeto de numerosos estudios, entre otras razones, por su actividad electrocatalítica en reacciones como la reducción del oxígeno,^{59,60} la oxidación de hidracina,⁶¹ tioles,^{62,63} etc. Un método ampliamente utilizado para inmovilizar estos macrociclos sobre electrodos consiste en su electropolimerización, lo que con frecuencia aumenta la estabilidad del electrodo modificado y mejora su actividad catalítica.⁶⁴

Son numerosas las publicaciones en las que se electropolimerizan Co-ftalocianinas,^{56-58,65-68} y Co-porfirinas,^{19,38,66,69} sobre diferentes tipos de electrodos, analizándose sus propiedades catalíticas. En todos estos estudios, la electropolimerización se lleva a cabo en medio orgánico, no existiendo estudios pormenorizados sobre la naturaleza del polímero formado.



En este trabajo se estudia la deposición electro-oxidativa de tetra-(4-sulfonatofenil) Co(II) porfirina (CoTSPP, ver Esquema 1) siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado con NiTSPP por Bedioui y colaboradores,⁷ el cual

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

consiste en aplicar sucesivos barridos de potencial entre 0 y +1V en disolución acuosa de NaOH 0.1M y utilizando un electrodo ITO. La naturaleza del electrodepósito formado se estudia mediante voltametría cíclica (VC), espectroscopía UV-visible e IR, y electroquímica UV-visible.

Experimental

Materiales. Tetra-(4-sulfonatofenil) Co(II) porfirina (CoTSPP, Esquema 1) fue suministrada por Frontier Scientific Europe Ltd. y usada sin posterior purificación. Los disolventes orgánicos y el NaOH los suministró Panreac (España). El agua utilizada se obtuvo de una unidad Millipore Mill-Q, pretratada con un sistema de ósmosis inversa Millipore ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Los electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) (superficie de trabajo igual a 1.8 cm^2) fueron adquiridos a Merck.

Preparación del Electrodo. Los electrodos ITO modificados con CoTSPP (CoTSPP-EIM) se prepararon mediante la aplicación repetitiva de ciclos voltamétricos entre 0V y +1V a 0.1V/s utilizando disoluciones 2mM de CoTSPP en NaOH 0.1M. El equipo utilizado fue un potenciostato Autolab Pgstat 30. Todas las experiencias electroquímicas se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a 25°C. Como electrodo auxiliar y de referencia se usaron Pt y Ag/AgCl, respectivamente.

Espectroscopía UV-Visible. Se registraron los espectros electrónicos de absorción UV-visible de las películas CoTSPP-EIM sobre ITO (situando el electrodo directamente en el paso óptico) con un espectrofotómetro UV-visible Cary 100 Bio. Para realizar los espectros de absorción visible a la muestra situada en el interior de la célula electroquímica, se utilizó un espectrofotómetro de fibra óptica de la casa comercial Avantes, que incorpora un detector fotodiodo multicanal.

Espectroscopía FTIR. Las medidas FTIR se llevaron a cabo en un instrumento Mattson Research Series equipado con un detector DTGS. El espectro de referencia

se midió sobre un soporte limpio del mismo material. Para los espectros de transmisión, se prepararon pastillas mezclando KBr y una disolución acuosa de CoTSPP 2mM en NaOH 0.1M (P_{ac}-CoTSPP). Los detalles sobre la configuración experimental del espectrofotómetro IR pueden encontrarse en la Sección anterior.

Resultados y Discusión

1. Preparación del electrodo ITO modificado con CoTSPP (CoTSPP-EIM).

La electrodeposición de CoTSPP sobre electrodo ITO se ha llevado a cabo mediante un procedimiento similar al utilizado por Bedioui y col.⁷ para la electrodeposición de NiTSPP y NiTMPyP. En dicho procedimiento, y a partir de una disolución 2mM de porfirina en NaOH 0.1M, se efectúan ciclos sucesivos de potencial entre 0 y +1V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

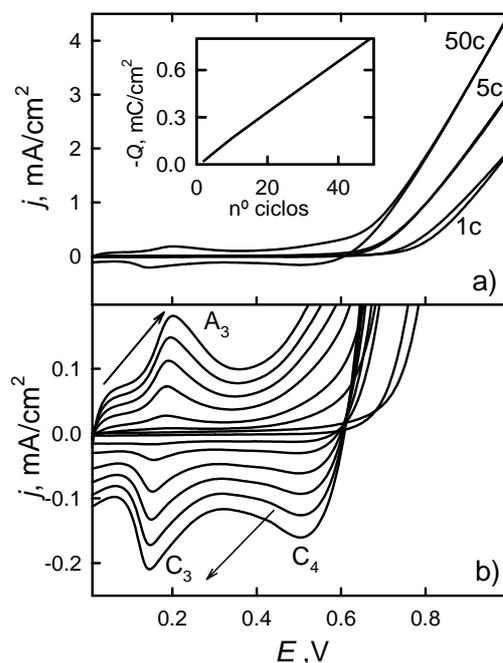


Figura 1. Voltagramas cíclicos de CoTSPP 2mM en una disolución de NaOH 0.1 M, en un electrodo ITO a $v = 0.1$ V/s: a) VC completos correspondientes a los ciclos 1, 5 y 50; b) ciclos 1, 5, 10, 20, 30, 40, y 50 en el rango 0-0.6V. En la figura insertada se muestra la carga intercambiada frente al número de ciclos para el pico de reducción.

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

En la Figura 1a se muestran los voltagramas cíclicos (VC) completos correspondientes a los ciclos 1, 5 y 50 obtenidos durante dicha electrodeposición, mientras que en la Figura 1b se muestran los voltagramas correspondientes a los ciclos 1, 5, 10, 20, 30, 40 y 50, ampliados en la región de potenciales comprendida entre 0 y 0.6 V.

En la Figura 2 se muestran los ciclos 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 y 450 correspondientes a una experiencia diferente a la anterior.

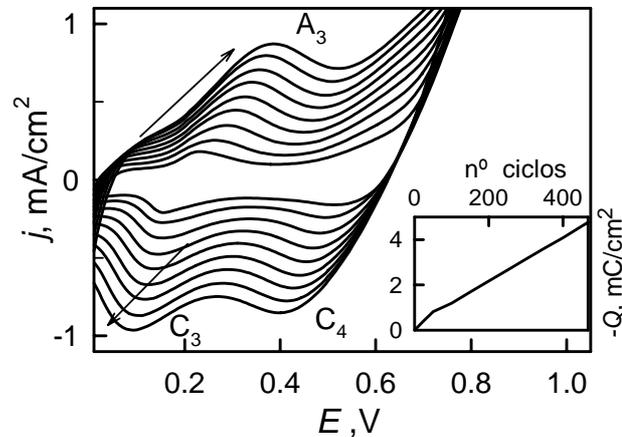


Figura 2. Voltagramas cíclicos de CoTSPP en las mismas condiciones que Fig. 1. Se muestran los VC correspondientes a los ciclos 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 y 450. En el interior se muestra la carga intercambiada frente al número de ciclos para el pico de reducción.

Como puede observarse, durante el primer VC (Figura 1), no se observa corriente significativa a potenciales inferiores a 0.6V, si bien en ciclos sucesivos comienzan a aparecer un par de picos redox (A_3/C_3) próximos 0.2V. El crecimiento de estos picos es indicativo de la acumulación de material sobre el electrodo. En el barrido catódico, se observa un segundo pico (C_4) a potenciales próximos a 0.5V. Conforme el número de ciclos aumenta, los picos de oxidación y reducción aumentan paulatinamente de tamaño y se desplazan hacia potenciales positivos y negativos, respectivamente, indicando una transferencia eléctrica lenta a través del

electrodeposición formado. En la Figura 3 se representan los potenciales de pico correspondientes a los picos A₃ y C₃ frente al número de ciclos realizados.

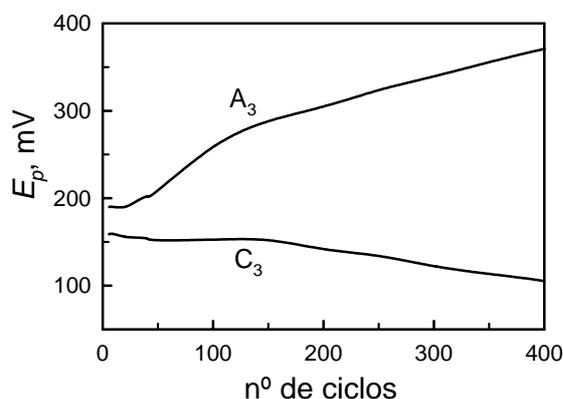


Figura 3. Potenciales de pico de los procesos electroquímicos A₃ y C₃ en función del número de ciclos.

Durante los ciclos iniciales la separación entre los potenciales de pico correspondientes a los procesos A₃ y C₃, es del orden de 40mV, aumentando paulatinamente dicha separación a medida que aumenta los ciclos efectuados. Para un número de ciclos superiores a 100, los potenciales de pico varían de forma aproximadamente lineal, obteniéndose pendientes 0.33mV por ciclo para el pico A₃ y de 0.185mV por ciclo para el pico C₃.

Otro fenómeno reseñable que puede observarse en las Figuras 1 y 2 es el desplazamiento hacia potenciales cada vez menos positivos de la descarga del electrolito soporte (reacción de evolución del oxígeno), lo que indica la acción catalítica de la película formada sobre este proceso.

La carga intercambiada a lo largo del proceso A₃ no puede ser determinada con precisión, dado que dicho pico no posee una forma bien delimitada. En efecto, como puede observarse en las Figuras 1 y 2, junto a dicho pico crece la corriente de todo el voltograma, en un fenómeno similar al que tiene lugar en los voltogramas obtenidos para polímeros conductores. En estos casos, se suele obtener la carga total integrando el voltograma completo. Sin embargo, este procedimiento

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

implicaría un gran error para el barrido anódico, dado el solapamiento que existe entre los picos obtenidos y la reacción de evolución del oxígeno. Por dicha razón se ha optado por obtener la carga intercambiada durante el proceso de reducción integrando sólo la corriente negativa de cada voltograma cíclico, sin restar la corriente de carga. La carga así obtenida, en función del número de ciclos efectuados, se muestra en las figuras insertadas en las Figuras 1 y 2. Como puede observarse, la variación de dicha carga con el número de ciclos muestra dos tramos lineales, el primero hasta unos 50 ciclos aproximadamente, y el segundo desde 50 ciclos en adelante, siendo las pendientes de estos tramos de $16.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ por ciclo y $9.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ por ciclo, respectivamente.

A diferencia de las películas electrodepositadas de Ni-porfirinas, el comportamiento electroquímico de las películas de CoTSPP sobre ITO inmersos en disoluciones sin porfirina, aportan valiosa información sobre la naturaleza de la película depositada. Los electrodos ITO modificados por CoTSPP (CoTSPP-EIM) son extraídos de la disolución en la que se ha realizado la electrodeposición, secados con aire comprimido, e inmersos en una nueva disolución de NaOH 0.1M ó KClO_4 0.1M, en ausencia de porfirina. No obstante hay que indicar, que la posición y morfología de los picos obtenidos dependen fuertemente de los experimentos previos a que ha sido sometido el electrodeposito en concreto. A continuación se describe el comportamiento electroquímico de dichos electrodos modificados en ambos medios.

2. Comportamiento electroquímico de CoTSPP-EIM en NaOH 0.1 M.

Como se ha indicado, el electrodo modificado con la película electrodepositada de CoTSPP, se extrae de la disolución donde es preparado y tras ser lavado y secado, se introduce en una disolución de NaOH 0.1M en la que previamente se ha eliminado el O_2 haciendo burbujear N_2 durante 15 minutos. Todas las experiencias mostradas han sido realizadas a una velocidad de barrido $v = 0.1\text{V}/\text{s}$, por lo que no será indicada de aquí en adelante. Asimismo, con objeto de describir lo más concisamente las condiciones de cada experiencia, se indicarán de cada voltograma

cíclico sus potenciales inicial (E_i), más negativo (E_c , catódico) y más positivo (E_a , anódico), no indicándose el potencial final, dado que siempre coincide con el inicial. Cuando E_i no coincida con E_c o con E_a , es necesario especificar si el sentido del barrido de potenciales inicial es hacia potenciales positivos (SBI+), o negativos (SBI-).

En la Figura 4 se muestra el primer VC obtenido para un CoTSPP-EIM (537 ciclos), siendo $E_i = E_c = -0.25V$, $E_a = 0.8V$. Las flechas indican el sentido del barrido de potenciales. Como referencia, se ha representado en rojo el último VC obtenido durante su electrodeposición.

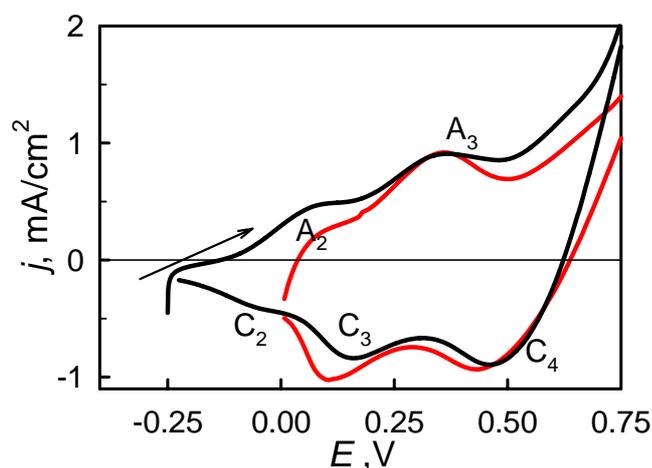


Figura 4. VC realizados a CoTSPP-EIM (537 ciclos) en NaOH 0.1M. Línea negra: $E_i = E_c = -0.25V$, $E_a = 0.8V$; línea roja: último VC de la electrodeposición.

Como puede apreciarse, los picos A_3 , C_3 , y C_4 aparecen a potenciales muy próximos a los observados durante la electrodeposición. Además, en el voltograma aparecen un nuevo par de picos redox (A_2/C_2) próximos a 0V. Hay que resaltar el valor de corriente negativa (reducción) de la que parte inicialmente el voltograma. A este respecto hay que indicar que los voltogramas se realizan sin tiempo de espera al potencial inicial E_i . La posibilidad de que dicha corriente sea de tipo capacitativa debe excluirse dado que perdura como corriente negativa hasta

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

potenciales de -0.13V . Dicha corriente negativa debe atribuirse a que inicialmente el electrodepósito se encuentra parcialmente oxidado, probablemente formando Co(III) bajo la acción del oxígeno atmosférico. La aplicación del potencial inicial, al que la forma estable es Co(II), provoca la reducción de la película con la consiguiente aparición de esta corriente negativa.

Tras el voltagrama anterior y sobre el mismo electrodo, se realizan dos VC de forma consecutiva, siendo $E_i = -0.25\text{ V}$, $E_c = -1.2\text{ V}$, $E_a = +0.8\text{ V}$ y SBI+, los cuales se muestran en la Figura 5. La línea negra representa el primer ciclo, mientras que la línea verde el segundo. Asimismo, como referencia se representa en rojo el último VC obtenido durante la electrodeposición.

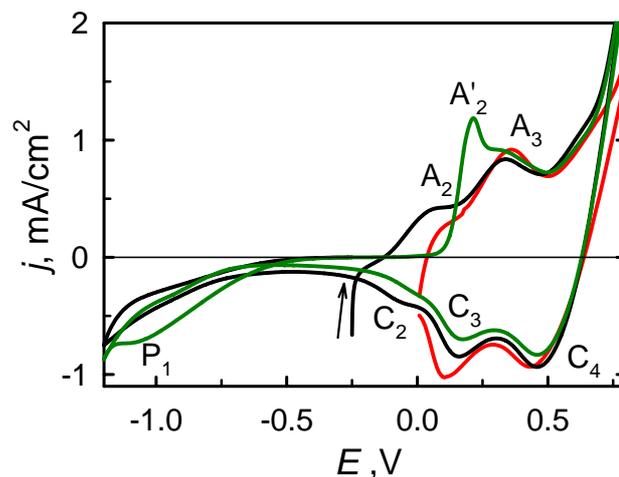


Figura 5. VC realizados a la película de CoTSPP-EIM (537 ciclos) anterior en NaOH 0.1M. Dos VC consecutivos $E_i = -0.25\text{V}$, $E_c = -1.2\text{V}$, $E_a = 0.8\text{V}$ y SBI+ (en negro y verde); en rojo se muestra el último VC de la electrodeposición.

Como puede observarse, el primer ciclo anódico (línea negra) coincide aproximadamente con el mostrado en la Figura 4, incluida la corriente negativa inicial. Como se ha indicado con anterioridad dicha corriente negativa debe atribuirse a la reducción de la película previamente oxidada por oxígeno. En este caso, y dado que la película no ha entrado en contacto con aire, su oxidación tiene lugar entre el lapso de tiempo transcurrido entre experimento (Figura 4) y

experimento (Figura 5) y el oxígeno necesario para dicha oxidación procede de la reacción de evolución del oxígeno.

Durante el segundo ciclo (Figura 5, línea verde) la morfología del pico A_2 se modifica sustancialmente, observándose un pico puntiagudo que aparece a potenciales más positivos que el observado en el primer ciclo. Este pico será denominado A'_2 , y dado que su aparición no implica la aparición de nuevos picos de oxidación es obvio que debe estar estrechamente relacionado con el pico A_2 . Simultáneamente se observa un nuevo pico catódico a potenciales próximos a 1V (pico P_1). Este último pico crece a medida que se efectúan más ciclos voltamétricos, así como cuando se desplaza el potencial más anódico hacia valores más positivos. Dicho pico, P_1 , debe relacionarse con la reducción del O_2 formado a potenciales positivos. La adición de oxígeno atmosférico a la disolución conduce a un aumento progresivo de este pico, lo que confirma su asignación.

El aumento de la corriente anódica para potenciales superiores a 0.6V, indica la formación de O_2 . Es sin embargo para potenciales próximos a +1V, cuando el oxígeno se forma abundantemente. Este fenómeno se aprecia claramente en la Figura 6, en la que se muestran dos VC realizados sobre un CoTSPP-EIM (25 ciclos). En el primero $E_i = E_a = +0.5V$ y $E_c = -1.2V$ (en negro) y en el segundo $E_i = E_a = +1V$ y $E_c = -1.2V$ (en rojo). En ambos casos la disolución se ha desoxigenado.

El primer VC (línea negra) se realiza tras una experiencia en la que el potencial final es -1.2V, lo que minimiza la presencia de O_2 en la película. Se registra el voltagrama partiendo de $E_i = +0.5V$ (línea negra), no observándose el pico de reducción del O_2 (P_1). A continuación se registra el segundo voltagrama partiendo de $E_i = +1V$ (línea roja), observándose en este caso el pico P_1 , que alcanza una considerable altura. En el barrido anódico, y cuando $E_i = +0.5V$ (línea negra) se observa el pico A'_2 , mientras que cuando $E_i = +1V$ la forma y potencial de aparición del pico es intermedia a la observada para los picos A_2 y A'_2 , descritos con anterioridad. La aplicación de potenciales próximos a +1V en medio NaOH permite visualizar a simple vista la formación de O_2 , el cual se desprende como

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

burbujas del electrodo ITO, lo que origina a la larga el desprendimiento de la película.

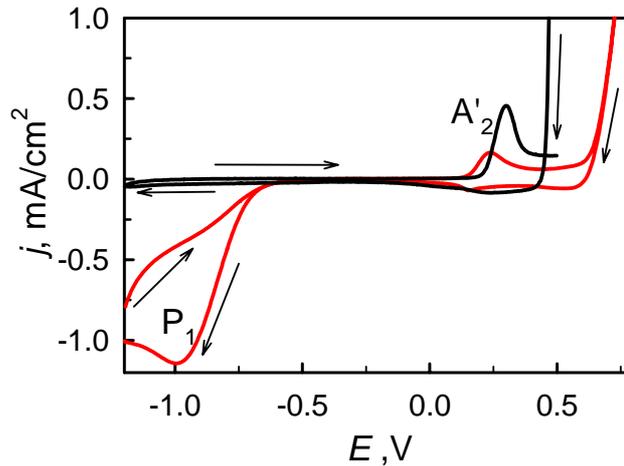
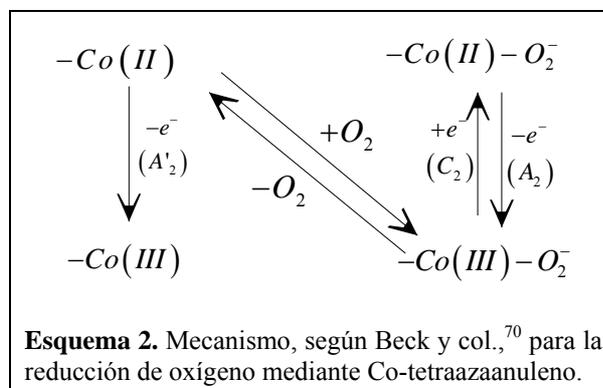


Figura 6. VC consecutivos realizados a CoTSPP-EIM (25 ciclos) en NaOH 0.1M. Línea negra: $E_i = E_a = 0.5V$, $E_c = -1.2V$; línea roja: $E_i = E_a = 1V$, $E_c = -1.2V$.

La forma y posición del primer pico de oxidación, A_2 o A'_2 , parece estar relacionada con la presencia o no de oxígeno en el electrodepósito. En efecto, cuando existe oxígeno en la película, sea cual sea su procedencia, aparece el pico A_2 (Figuras 4 y 5), mientras que cuando el oxígeno es eliminado electroquímicamente (ver segundo ciclo en Figura 5, o línea negra en Figura 6), aparece el pico A'_2 . Cuando se forma gran cantidad de oxígeno a un potencial de +1V, éste difunde hacia el exterior y no puede ser completamente reducido en el barrido catódico, lo que da lugar a situaciones intermedias (línea roja en Figura 6).

Una hipótesis razonable para el comportamiento descrito con anterioridad se muestra en el Esquema 2. Este esquema está basado en el mecanismo propuesto por Beck⁷⁰ y col. para la reducción de oxígeno mediante Co-tetrazaanuleno, aplicado con posterioridad a Co-ftalocianinas.^{67,71}



Según este esquema, inicialmente el O_2 oxida parcialmente la película electrodepositada, obteniéndose un estado de valencia mixto Co(II)/Co(III). La aplicación de un potencial de $-0.25V$, conduce a la reducción del exceso de Co(III) de la película (proceso C_2), siendo éste el origen de la corriente negativa observada en las Figuras 4 y 5. A continuación, y a medida que el potencial se desplaza hacia potenciales positivos, se observa la oxidación de las especies $-Co(II)-O_2^-$ (pico A_2) o Co(II) (pico A'_2).

3. Comportamiento electroquímico de CoTSPP-EIM en $KClO_4$ 0.1 M.

El comportamiento electroquímico de CoTSPP-EIM en medio $KClO_4$ es muy similar al observado en medio NaOH, si bien los picos de oxidación descritos en este medio aparecen desplazados hacia potenciales positivos. Asimismo, en medio perclorato y a potenciales de $+1V$, la reacción de evolución del oxígeno tiene lugar en bastante menor extensión, lo que permite estudiar el comportamiento electroquímico de la película en un mayor rango de potenciales, en total ausencia de oxígeno producido en dicha reacción.

En la Figura 7 se muestran los primeros VC realizados, tras desoxigenación de la disolución, sobre tres muestras diferentes de CoTSPP-EIM (30 ciclos) inmersos en medio perclorato 0.1M. Como referencia, se muestra con línea verde tanto en la Figura 7a como en 7b, un VC realizado con un ITO limpio inmerso en

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

la misma disolución, y mediante línea roja en la Figura 7b, se muestra el último VC obtenido tras una de las electrodeposiciones en medio NaOH.

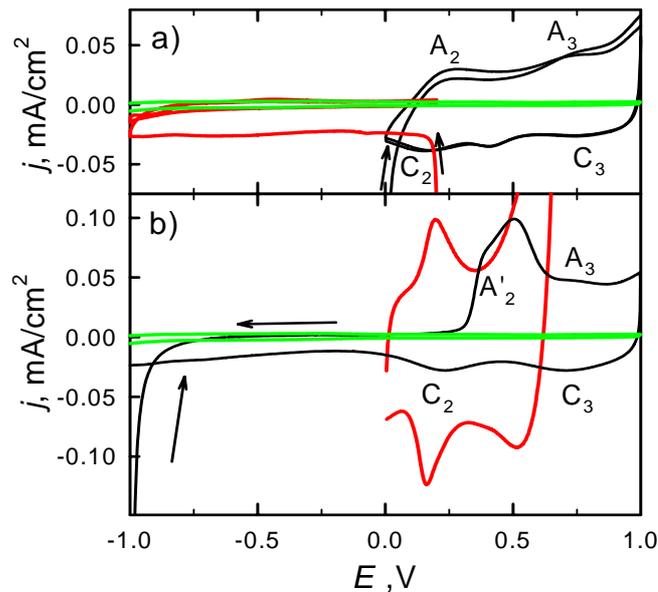


Figura 7. VC realizados a CoTSPP-EIM (30 ciclos) en KClO₄ 0.1M desoxigenado. 7a) En negro: dos VC consecutivos $E_i = E_c = 0V$, $E_a = 1V$; en rojo: dos VC consecutivos $E_i = E_a = 0.2V$, $E_c = -1V$. 7b) En negro: VC con $E_i = E_c = -1V$, $E_a = 1V$; en rojo: último VC obtenido tras la electrodeposición. La línea verde en a) y b) representa un VC de un ITO limpio en la misma disolución.

La línea negra en la Figura 7a corresponde a los dos primeros VC realizados de forma consecutiva a un CoTSPP-EIM (30 ciclos) para $E_i = E_c = 0V$ y $E_a = +1V$. Estos voltogramas son similares a los mostrados en la Figura 4 y 5 en medio NaOH. Así, puede apreciarse inicialmente la existencia de una corriente negativa distinguiéndose los picos A_2 y A_3 dentro de una región de corriente elevada y casi constante. Los potenciales de pico de estos procesos aparecen desplazados hacia valores positivos, con respecto a los observados en medio NaOH.

La línea roja de la Figura 7a corresponde a los dos primeros VC realizados de forma consecutiva a otra muestra entre $E_i = E_a = +0.2 V$ y $E_c = -1V$. Como puede observarse, de nuevo la corriente inicialmente es negativa y se mantiene

aproximadamente constante hasta +1V. Asimismo, durante el barrido de vuelta y durante el siguiente ciclo, la corriente coincide aproximadamente con la del electrolito soporte. La corriente de reducción observada durante el primer ciclo debe relacionarse con la reducción de las especies $-\text{Co(III)-O}_2^-$, y $-\text{Co(II)-O}_2^-$, hasta agua oxigenada y/o agua.

En la Figura 7b, con línea negra, se representa un VC realizado a otro CoTSPP-EIM (30 ciclos), siendo $E_i = E_c = -1\text{V}$ y $E_a = +1\text{V}$. En este voltograma, con respecto a los anteriores, se observa la aparición del pico A'_2 , de forma similar a lo descrito en la Figura 5 en medio NaOH. Sin embargo, el pico observado en la Figura 7b tiene la apariencia de deberse en realidad a dos procesos muy próximos. Asimismo, se aprecia la existencia de una corriente negativa en los momentos iniciales del voltograma, si bien a continuación la corriente coincide con la del electrolito soporte. Durante el barrido catódico se observa que a potenciales más negativos que los correspondientes al pico C_2 , la corriente no coincide con la del electrolito soporte, mostrando un valor negativo, casi constante, de forma similar a lo que sucedía en el voltograma con línea roja de la Figura 7a. La existencia de esta corriente negativa indica la formación de oxígeno a potenciales anódicos (reacción de evolución del oxígeno). Pese a que la reacción de evolución del oxígeno no es tan rápida como en medio NaOH, es obvio que dicho gas se produce a potenciales próximos a +1V en medio perclorato.

En la Figura 8 se muestran diferentes VC realizados sobre un CoTSPP-EIM (30 ciclos) en medio perclorato. La línea negra de la Figura 8a representa el primer VC realizado sobre el electrodo, siendo $E_i = E_c = -1.2\text{V}$ y $E_a = +1\text{V}$. Si se compara este voltograma con el mostrado en la Figura 7b (línea negra, en el que $E_i = E_c = -1\text{V}$), se observa la aparición de un nuevo pico (A_1), y una inflexión en la corriente (C_1) durante el barrido anódico. Estos picos no se observan durante el barrido catódico, si bien, como en el caso anterior, se observa corriente de reducción en todo el rango de potenciales negativos.

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

Inmediatamente después de que el anterior voltograma ha finalizado al potencial -1.2V (y por lo tanto debe existir una cantidad de oxígeno libre mínima en el electrodeósito), se realizan dos VC consecutivos siendo $E_i = E_c = 0\text{V}$ y $E_a = +1\text{V}$, los cuales se muestran como líneas rojas en la Figura 8a, indicándose con 1c y 2c el primer y segundo ciclo respectivamente. En el primer ciclo, se observa la aparición del pico A'_2 , si bien de menor tamaño que en el barrido anterior. Sin embargo, en el segundo ciclo aparece el pico A_2 . Como ya se ha indicado este pico se relaciona con la presencia de oxígeno en el electrodeósito, el cual se ha formado potenciales próximos a $+1\text{V}$ en el ciclo anterior. Ciclos sucesivos conducen a voltogramas casi idénticos al observado en el segundo ciclo.

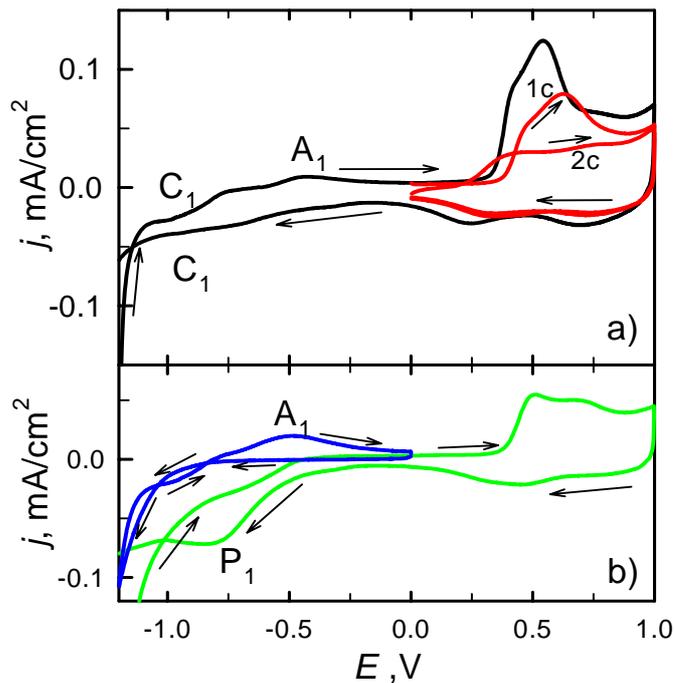
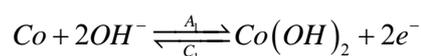


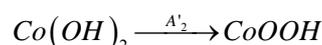
Figura 8. VC realizados consecutivamente sobre CoTSPP-EIM (30 ciclos) en KClO_4 0.1M desoxigenado. 8a) En negro: VC con $E_i = E_c = -1.2\text{V}$, $E_a = 1\text{V}$; en rojo: dos VC consecutivos al negro con $E_i = E_c = 0\text{V}$, $E_a = 1\text{V}$. 8b) En azul: VC sucesivo a los anteriores siendo $E_i = E_a = 0\text{V}$, $E_c = -1.2\text{V}$; en verde: $E_i = E_c = -1.2\text{V}$, $E_a = 1\text{V}$ tras oxigenar la disolución.

En la Figura 8b con línea azul se muestra un VC realizado con posterioridad a los barridos anteriores siendo $E_i = E_a = 0V$, y $E_c = -1.2V$. El voltograma mostrado corresponde al segundo ciclo de esta experiencia, y se muestra con objeto de apreciar claramente los picos A_1 y C_1 . Por último, con línea verde se muestra un VC realizado sobre el anterior electrodo, tras permitir que oxígeno atmosférico penetre en la disolución, siendo $E_i = E_c = -1.2V$ y $E_a = +1V$. La presencia de oxígeno origina el aumento del pico P_1 , el cual aparece a potenciales próximos a $-0.8V$. Como se observa claramente, la presencia de oxígeno inhibe la aparición de los picos A_1 y C_1 .

La forma y posición de los picos A_1 y C_1 , incluido el entrecruzamiento observado para el pico C_1 , así como la forma general del voltograma completo de la película mostrado en la Figura 7a con línea negra, se asemejan bastante a los voltogramas observados por diferentes autores,⁷²⁻⁷⁴ cuando estudian la formación de óxidos de Cobalto sobre un electrodo de Co inmerso en una disolución de NaOH. En general, dichos voltogramas son prácticamente idénticos a los obtenidos para las películas CoTSPP-EIM en ausencia de oxígeno. La nomenclatura utilizada en esta memoria coincide aproximadamente con la utilizada por Conway y col.⁷⁴ En estos trabajos, los picos A_1 y C_1 son asignados a los procesos:



mientras que el pico A_2 se asigna a:



Los picos A_3/C_3 , así como la región de corriente elevada que se observa en los voltogramas (tanto en medio NaOH como perclorato), se relacionan con una serie de picos solapados que corresponden a una mezcla de diferentes estados de oxidación del Co que incluyen diferentes óxidos e hidróxidos de Co(II), Co(III) y Co(IV), previos a la reacción de evolución del oxígeno.⁷³

Es decir, el comportamiento electroquímico de CoTSPP-EIM en ausencia de oxígeno indica claramente la presencia de hidróxido de cobalto. Sin embargo, las propiedades de las películas de CoTSPP-EIM no son idénticas a las de las películas

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

de hidróxido de cobalto. En efecto, a diferencia de éstas, las películas de CoTSPP-EIM catalizan la reacción de evolución del oxígeno, y lo que es más reseñable, son capaces de absorber oxígeno atmosférico oxidándose parcialmente, tal como se describe en el Esquema 2. La facultad de absorber oxígeno ha sido descrita previamente para el óxido de cobalto Co_3O_4 ,⁷⁵ aunque no ha sido descrita para la forma estable del hidróxido de cobalto.

La corriente catódica observada en experimentos como el que se muestra en la Figura 7a (línea roja), debe relacionarse con la reducción de las especies $-\text{Co(III)}-\text{O}_2^-$. En pH ácido, esta especie puede reducirse mediante el mecanismo⁶⁷



siendo, probablemente, la especie $-\text{Co(II)}-\text{O}_2^-$ un intermediato del proceso. La reducción de O_2 catalizada por complejos de cobalto siempre conduce a la producción, prácticamente cuantitativa, de peróxido de hidrógeno vía el mecanismo de 2-electrones. Existe sin embargo una excepción, observada por Anson,^{76,77} en determinados complejos dímeros cofaciales, capaces de reducir al oxígeno hasta agua en un mecanismo de 4 electrones.

En nuestras condiciones, medios neutro y básico, la reducción puede transcurrir mediante un mecanismo similar:



Sin embargo, si en el medio existe abundante oxígeno que difunde hacia el electrodo, éste puede reaccionar con el Co(II) que se desprende, formando de nuevo $-\text{Co(III)}-\text{O}_2^-$, que continúa reduciéndose mediante el mecanismo anterior. Este ciclo inhibe la reducción del Co(II) y por lo tanto la aparición del pico C_1 , y consiguientemente del pico A_1 , tal como se observa experimentalmente.

4. Espectroscopía UV-visible de CoTSPP-EIM.

En la Figura 9 se muestran los espectros de transmisión correspondientes a diferentes CoTSPP-EIM mediante 30, 70, 250 y 465 ciclos (líneas negras). Como referencia se muestra en rojo el espectro de absorción de una disolución de

CoTSPP $1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ en NaOH 0.1 M ($\lambda_{\text{máx}} = 429 \text{ nm}$, $\varepsilon = 1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, fuerza del oscilador, $f = 1.36$). Hay que indicar que se han realizado los espectros de absorción de CoTSPP en NaOH 0.1 M , en el rango de concentraciones de la porfirina comprendido entre 2×10^{-5} y $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, encontrándose que $\lambda_{\text{máx}} = 429 \text{ nm}$ para todas las experiencias, y que la absorbancia varía de forma lineal con la concentración, lo que excluye la agregación de la porfirina en dichas condiciones.

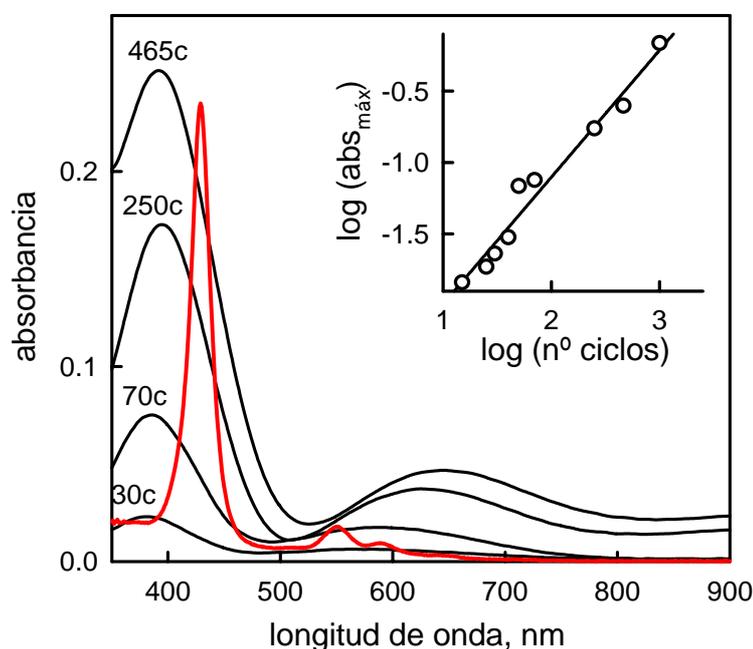


Figura 9. Espectros de transmisión de películas CoTSPP-EIM (30, 70, 250 y 465 ciclos, en negro) y de absorción de CoTSPP $1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ en NaOH 0.1 M (en rojo).

Los espectros de los CoTSPP-EIM muestran dos máximos, siendo sus longitudes de onda: 382 nm y 574 nm, para 30 ciclos, 386 nm y 591 nm para 70 ciclos, 392 nm y 625 nm, para 250 ciclos y 392 nm y 645 nm para 465 ciclos. Como puede apreciarse, ambos picos se desplazan hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta el número de ciclos de electrodeposición, si bien el pico menos energético lo hace de forma mucho más marcada. En la Figura 9 se ha insertado la representación de la absorbancia máxima del pico más intenso frente al

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

número de ciclos, en escala doblemente logarítmica. Dicha representación es lineal y de pendiente próxima a la unidad, lo que indica que la absorción, y por lo tanto el espesor de la película aumenta de forma aproximadamente lineal con el número de ciclos voltamétricos realizados durante la electrodeposición.

Como queda claro de la Figura 9, y tal como sucedía con NiTSPP-EIM, los espectros de CoTSPP-EIM no muestran la presencia de la banda Soret de la porfirina. La presencia de ésta en el electrodepósito será demostrada más adelante mediante espectroelectroquímica y espectroscopía IR. La porfirina, por lo tanto, debe encontrarse en un modo óptimamente inactivo, como por ejemplo su radical catión.

Los espectros de la Figura 9 no coinciden con los de Co(OH)_2 descritos en la bibliografía.^{78,79} En efecto, las formas α y β del hidróxido de cobalto muestran espectros con una alta absorción en todo el rango del visible, lo que no es nuestro caso. Además, $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ muestra una banda sobre 620 nm, mientras que $\beta\text{-Co(OH)}_2$ la muestra alrededor de 470 nm.⁷⁸ De estos hidróxidos, la única forma estable es la β , la cual posee una coloración rosa.

Los espectros de Co_3O_4 , sin embargo, muestran cierto parecido con los de CoTSPP-EIM, si bien la coincidencia no es completa.^{78,79} En efecto, los espectros visibles de Co_3O_4 muestran dos bandas centradas alrededor de 428 y 720 nm, siendo más intensa la de 428 nm.

El desplazamiento de las bandas hacia mayores longitudes de onda tiene su paralelismo en el efecto cuántico del desplazamiento de bandas observado en nanopartículas de semiconductores conforme aumenta el tamaño de los cristales formados.⁸⁰ En esta memoria se propone que el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de ambas bandas, a medida que aumenta el número de ciclos de electrodeposición de las películas de CoTSPP-EIM, indica el aumento progresivo del tamaño de los cristales formados.

5. Espectroelectroquímica.

En la Figura 10a se muestran diferentes espectros de transmisión realizados sobre un CoTSPP-EIM (40 ciclos), inmerso en NaOH 0.1M. Como referencia, con línea verde se muestra el espectro obtenido para dicha película antes de su inmersión en NaOH.

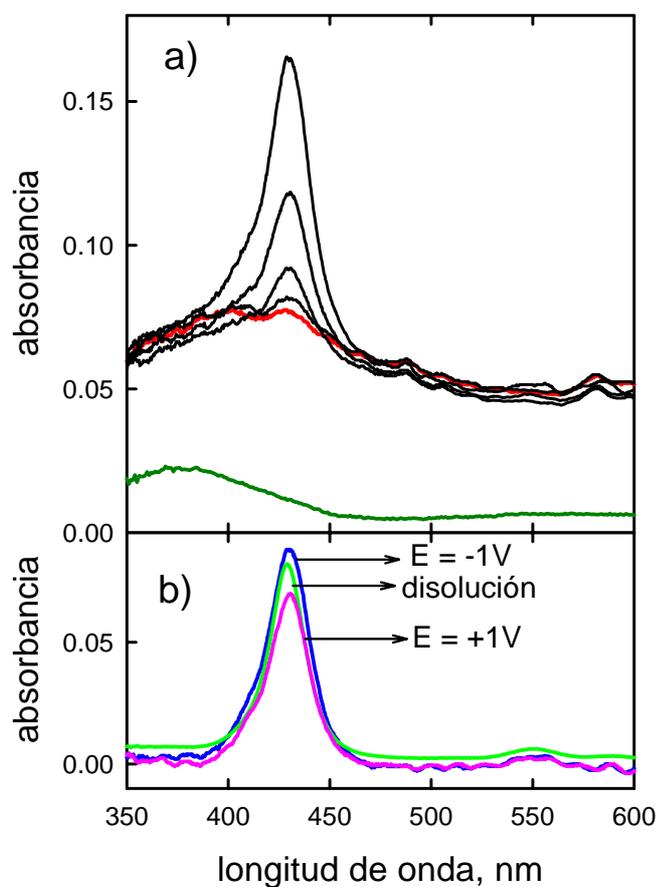


Figura 10. a) Espectros de transmisión de una película CoTSPP-EIM (40 ciclos) antes (en verde) y después de su inmersión en NaOH 0.1M (en negro). En rojo, espectro obtenido durante VC con $E_i = E_c = 0V$, $E_a = 1V$. b) En verde: espectro de absorción de CoTSPP 1.2×10^{-6} M en NaOH 0.1M; espectros en azul y rosa: ver detalles en el texto.

Inicialmente se efectúan tres barridos de potencial entre $E_i = E_c = 0V$ y $E_a = +1V$, a $\nu = 0.1V/s$, no observándose ningún cambio en el espectro. Los espectros

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

obtenidos durante estos VC son idénticos al representado con línea roja en dicha Figura 10a. Dichos espectros son similares a los obtenidos antes de sumergir el electrodo en la disolución, si bien aparecen desplazados unas 0.04 unidades en el eje de absorbancia. Este fenómeno no es entendido completamente y podría deberse a una combinación de reflexión e hidratación de la película. En cualquier caso, si el electrodo es extraído de la disolución y secado de nuevo, se puede observar el espectro inicial (línea verde). La ausencia de cambios en los espectros, durante estos ciclos de potenciales, pese a la existencia de señal electroquímica, implica que los cambios en el estado de oxidación de la película afecta sólo a una pequeña fracción de ésta.

Tras los voltagramas anteriores, se efectúan varios VC siendo $E_i = 0V$, $E_c = -1V$ y $E_a = +1V$, con SBI-, observándose el crecimiento de una banda a $\lambda_{\text{máx}} = 429$ nm. Esta banda alcanza su altura máxima cuando el potencial aplicado al electrodo es de $-1V$, si bien cuando se invierte el sentido en el barrido de potenciales no desaparece, disminuyendo su altura sólo ligeramente cuando se alcanzan los potenciales más positivos, volviendo a aumentar a potenciales negativos.

En la Figura 10b, con línea azul, se muestra el espectro diferencia entre el espectro obtenido a $E = -1V$ (el más intenso de los mostrados en la Figura 10a), y el espectro de referencia que se obtiene antes de que la banda de 429 nm comience a crecer (espectro representado con línea roja en la Figura 10a). Con línea rosa se muestra el espectro diferencia entre el espectro obtenido para $E = +1V$, y el mismo espectro de referencia que en el caso anterior. Como comparación, con línea verde claro se muestra el espectro de absorción de una disolución de CoTSPP 1.2×10^{-6} M en NaOH 0.1M, (espectro mostrado con anterioridad en la Figura 9), multiplicado por un factor de 0.35. Como puede observarse, la coincidencia entre estos espectros es casi total, lo que indica la formación de CoTSPP.

La aparición de la banda a 429nm descrita en la Figura 10, sin que desaparezca banda alguna, nos confirma que las bandas iniciales del espectro (ver Figura 9) no se deben a la porfirina, encontrándose ésta en un modo ópticamente

inactivo, probablemente como radical catión. La formación del radical catión del macrociclo ha sido propuesta para la electrodeposición de otras Co-porfirinas y Co-ftalocianinas.^{26,37,38}

La aparición de la banda Soret de la porfirina (ver Figura 10) tiene lugar cuando se efectúa el primer barrido hacia potenciales catódicos (-1V), observándose simultáneamente la aparición de corriente catódica (ver por ejemplo, Figura 7a, línea roja), que ha sido relacionada con la reducción del oxígeno unido al Co. Para relacionar estos fenómenos y cuantificarlos se ha diseñado un experimento de espectroelectroquímica en el que se efectúan varios VC sobre un CoTSPP-EIM (40 ciclos) inmerso en KClO₄ 0.1M, siendo $E_i = +0.4V$, $E_c = -1V$, $E_a = +0.8V$ y SBI-. El empleo de perclorato como electrolito soporte tiene como objetivo minimizar la producción de oxígeno durante el barrido anódico. En la Figura 11 se muestra con línea continua el primer VC y con línea discontinua el segundo VC de dicho experimento. Ciclos posteriores dan lugar a la misma señal que el segundo ciclo, al menos en lo que respecta al barrido catódico.

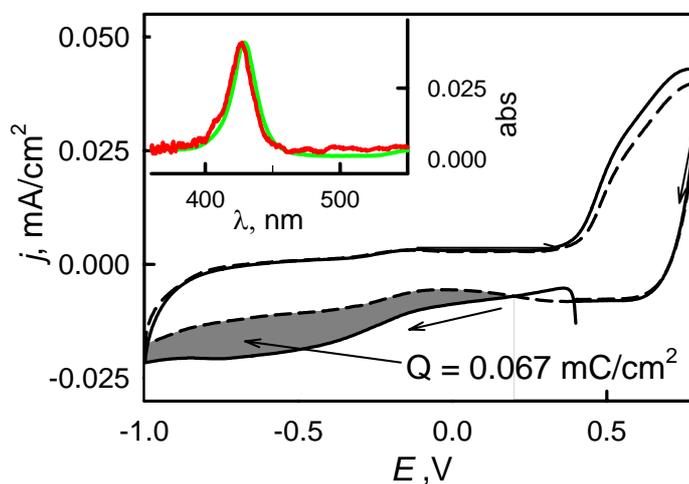


Figura 11. Dos VC consecutivos sobre CoTSPP-EIM (40 ciclos) en KClO₄ 0.1M desoxigenado, siendo $E_i = 0.4V$, $E_c = -1V$, $E_a = 0.8V$ y SBI- (línea continua y discontinua, primer y segundo ciclo). Figura insertada: espectro de absorción de CoTSPP 1.2×10^{-6} M en NaOH 0.1M (en verde); espectro en rojo, ver detalles en el texto.

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

Como en los ejemplos descritos con anterioridad, en el primer barrido catódico (línea continua de la Figura 11) se observa una cierta cantidad de corriente de reducción que desaparece en el segundo ciclo y siguientes (línea discontinua). Si el exceso de corriente de reducción observada durante el primer ciclo se debe a la reducción del oxígeno unido al cobalto, la diferencia entre las áreas de ambos voltogramas (región sombreada en la Figura 11), debe ser proporcional a la cantidad de oxígeno reducido. La determinación de esta área nos ha permitido calcular la cantidad de carga intercambiada en dicho proceso $Q = nF\Gamma_{O_2} = 0.067 \text{ mC/cm}^2$, donde F es el Faraday, Γ_{O_2} la concentración superficial de oxígeno reducido, y n el número de electrones intercambiado por molécula, que será 2 si el producto final de la reducción es agua oxigenada.

Simultáneamente a la realización de los anteriores VC se registraron los espectros UV-visible, encontrándose que el espectro inicial, en el que no se detecta la banda de 429 nm, evoluciona rápidamente de forma similar a lo descrito en la Figura 10a. Una vez que se alcanza el potencial de -1V, la banda situada a 429 nm alcanza su altura máxima, no observándose variaciones significativas en la altura de dicha banda en los siguientes ciclos voltamétricos. Insertada en la Figura 11, se muestra en rojo el espectro diferencia entre el del estado final (máxima altura de la banda) y el inicial (antes de la aplicación del potencial). Como comparación se muestra con línea verde el espectro de CoTSPP $1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ en NaOH 0.1M, (espectro mostrado con anterioridad en la Figura 9), multiplicado por un factor de 0.175. La absorbancia máxima que se obtiene en medio perclorato es inferior a la obtenida en medio NaOH.

Para un soporte transparente, con incidencia normal de la radiación y despreciando la reflexión de la película, es posible determinar la concentración superficial de porfirina, Γ_{CoTSPP} , a partir de su absorbancia, *Abs*, a través de la relación:³¹

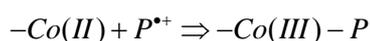
$$Abs = 10^3 \cdot f_{orient} \cdot \varepsilon \cdot \Gamma_{CoTSPP} = 0.041 \quad (1)$$

donde ε es la absortividad molar, expresada en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y f_{orient} es un factor numérico que tiene en cuenta la diferente orientación de la porfirina en el electrodepósito con respecto a una orientación al azar. Para un caso general, el factor de orientación viene dado por:³²

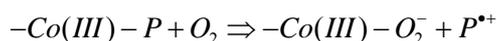
$$f_{orient} = \frac{3}{4} [1 + \langle \text{sen}^2(\theta) \rangle] \quad (2)$$

donde θ es el ángulo entre el dipolo de transición de la molécula, que en nuestro caso coincide con el plano de la porfirina, con respecto a la perpendicular a la superficie, y el símbolo $\langle \rangle$ indica valores promedios. f_{orient} toma valores comprendidos entre 1.5 para una orientación plana con respecto al soporte y 0.75 para una orientación perpendicular. Dado que la posición y forma de la banda Soret en la película es casi idéntica a la obtenida en disolución, es posible utilizar las ecuaciones anteriores para determinar la concentración superficial de la porfirina, sin necesidad de recurrir a la fuerza del oscilador de la banda, como se hizo en el caso de la película de NiTSPP electrodepositada.

Una hipótesis razonable que explicaría la aparición de la banda Soret de la porfirina consiste en suponer que todo el Co(II) liberado tras la reducción del oxígeno reacciona con el radical catión de la porfirina para dar



que es la especie responsable de la banda de absorción a 429 nm. Si esta afirmación es correcta, la concentración de porfirina formada debe coincidir con la de oxígeno reducido ($\Gamma_{O_2} \approx \Gamma_{CoTSPP}$). Un hecho que apoya esta hipótesis es que, una vez se extrae el CoTSPP-EIM de la disolución y se pone en contacto con el aire, la banda Soret de la porfirina desaparece, debido a que la porfirina es de nuevo sustituida por el oxígeno



2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

Si se utiliza el valor de absorbancia obtenido en el espectro diferencia, mostrado en la Figura 11, $Abs = 0.041$, y la absorptividad molar obtenida en disolución, se obtiene a partir de los anteriores razonamientos que:

$$\Gamma_{O_2} = \Gamma_{CoTSPP} = \frac{Abs}{f_{orient} \cdot \epsilon} 10^{-3} = \frac{Q}{nF} \Rightarrow \frac{n}{f_{orient}} = \frac{Q \cdot \epsilon}{F \cdot A} 10^3 \approx 3 \quad (3)$$

Si bien este resultado hay que tomarlo con ciertas reservas, dado los errores experimentales que pueden irse acumulado, es interesante hacer notar que para una orientación plana de la porfirina, $f_{orient} = 1.5$, la anterior expresión predice que el número de electrones intercambiado por molécula de oxígeno es de aproximadamente 4 ($3 \cdot 1.5 = 4.5$), mientras que si la porfirina se sitúa perpendicular con respecto al soporte, $f_{orient} = 0.75$, se obtiene que el número de electrones intercambiado por molécula de oxígeno es de aproximadamente 2 ($3 \cdot 0.75 = 2.25$). Dado que el número de electrones intercambiados por molécula de oxígeno debe ser 2, el resultado anterior parece implicar una orientación perpendicular de la porfirina en el depósito formado, si bien no puede descartarse una orientación al azar, en función de la magnitud del error experimental de medida. En cualquier caso, lo relevante del cálculo anterior estriba, no en los valores absolutos de concentraciones obtenidos, sino en el hecho de que las concentraciones superficiales son del mismo orden de magnitud, y por lo tanto corroboran la hipótesis de que la cantidad de porfirina formada es proporcional a la cantidad de oxígeno reducido en la película.

6. Espectroscopía FTIR.

En la Figura 12a se muestra, en rojo, el espectro IR de absorción de CoTSPP en pastilla de KBr, P_{ac} -CoTSPP, correspondiente a la región de $400-1300 \text{ cm}^{-1}$. Para formar la pastilla, se mezcló el KBr con una disolución de la porfirina 2mM en NaOH 0.1M. En la Figura 12b, se muestran los espectros de reflexión ($\Delta R/R_0$) de un CoTSPP-EIM (465 ciclos) para ángulos de incidencia de 70° (línea continua) y 40° (línea discontinua) y luz p-polarizada. Las posiciones de las bandas principales y su asignación se detallan en la Tabla 1.

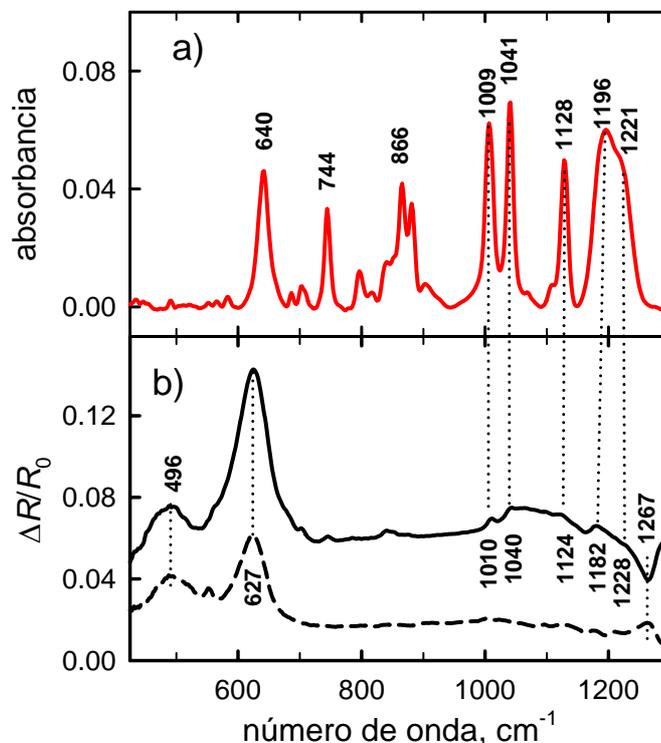


Figura 12. a) Espectro IR de absorción de P_{ac} -CoTSPP. b) Espectros IR de reflexión ($\Delta R/R_0$) de CoTSPP-EIM (465 ciclos) bajo 70° (línea continua) y 40° (línea discontinua) y luz p-polarizada.

El espectro de CoTSPP en pastilla de KBr (Figura 12a) es muy similar a los de TSPP,⁴¹ y Mn-TSPP,⁴⁵ publicados con anterioridad, así como al de NiTSPP, analizado previamente en esta Memoria. Por el contrario, los espectros de CoTSPP-EIM (Figura 12b) muestran dos bandas intensas a 496 cm^{-1} y 627 cm^{-1} , no observadas en P_{ac} -CoTSPP. En comparación con estas bandas, las restantes bandas son pequeñas, si bien pueden ser detectadas, preferentemente a grandes ángulos de incidencia (70°). Un fenómeno novedoso en estos espectros es la aparición, para ángulo de incidencia de 70° , de una banda negativa a 1267 cm^{-1} , que se transforma en positiva cuando el ángulo de incidencia es de 40° . La aparición de bandas negativas es un fenómeno complejo que tiene lugar únicamente sobre soportes semitransparentes, en función del espesor de la película y su anisotropía.

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

Físicamente, este fenómeno tiene lugar cuando la reflexión de la muestra y el sustrato (ITO) son del mismo orden de magnitud, e implica un cambio de signo en ΔR , a consecuencia de que dichas reflexiones se modifican de forma compleja en función del ángulo de incidencia.^{81,82}

CoTSPP-EIM	P _{ac} -CoTSPP	Asignación
496	--	Co(OH) ₂
627	--	Co(III)-O ₂ ⁻
--	640	ϕ_9 '' Fenil en el plano ^{41,42}
--	744	π_3 '' Fenil fuera del plano ⁴²
--	866	$\nu_{46} E_u$ (Pirrol) _{asim} ⁴²
1010	1009	$\nu_{44} E_u$ (medio anillo del Pirrol) _{asim} ⁴²
1040	1041	SO ₃ ⁻ (sim) ^{41,43}
1124	1128	SO ₃ ⁻ (asim) ⁴¹
1182	1196	SO ₃ ⁻ (asim) ^{41,43}
1228	1221	$\nu_{52}, E_u \delta(C_{\beta}-H)$ _{asim} ⁴²
1267	--	$\nu_{27}, B_{2g} \nu(C_m-H)$ ^{42,44}

Tabla 1. Posiciones de las principales bandas y sus correspondientes asignaciones.

6.1 Vibraciones de hidróxidos y óxidos de cobalto. Las bandas de 496 cm⁻¹ y 627 cm⁻¹ son propias del material depositado y dada su posición pueden estar relacionadas con los modos de vibración del hidróxido y/u óxidos de cobalto. Sin embargo, la asignación de estas bandas es compleja, ya que sus posiciones no coinciden exactamente con ninguna de las bandas descritas en la bibliografía. Junto a las anteriores bandas, la presencia de grupos Co-OH puede ser detectada también en la región de 3000-3700 cm⁻¹. En la Figura 13 se muestra con línea negra el espectro de reflexión de CoTSPP-EIM (465 ciclos, 70° y polarización p) y en rojo

el de transmisión de CoTSPP en pastilla de KBr (P_{ac} -CoTSPP) en la región de 2500-3800 cm^{-1} .

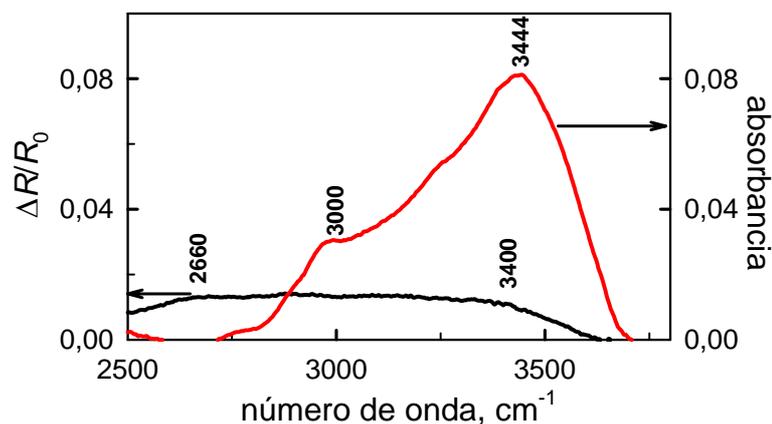


Figura 13. Espectro IR de reflexión CoTSPP-EIM (465 ciclos, 70° y luz p) (línea negra), y de transmisión de P_{ac} -CoTSPP (línea roja).

Para el espectro de reflexión se observa una banda enormemente ancha que abarca la región 2660-3400 cm^{-1} , indicativa de la vibración de grupos OH que forman puentes de hidrógeno en una gran diversidad de situaciones energéticas. Para el espectro de P_{ac} -CoTSPP, se observa también una banda muy ancha con un máximo alrededor de 3444 cm^{-1} y un hombro a 3000 cm^{-1} , indicativa asimismo de la existencia de agua intersticial asociada a CoTSPP.⁴⁷

El hidróxido de cobalto es isoestructural con la brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, estructura que también es denominada β . Esta estructura es frecuente en otros hidróxidos de metales divalentes como el Ni. El β -Co(OH)₂ muestra bandas en IR alrededor de 495-485 cm^{-1} y 435-425 cm^{-1} .^{78,83,84} Cuando este hidróxido cristaliza sin defectos, no permite la formación de puentes de hidrógeno, por lo que puede observarse también una banda muy estrecha e intensa sobre 3600 cm^{-1} , debida a la vibración de los OH libres.

El hidróxido de Ni puede estabilizarse en diferentes formas polimórficas, siendo la más importante la forma α . El α -hidróxido es un compuesto deficiente en

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico

grupos hidroxilos y lo forman una serie de capas apiladas cargadas positivamente de composición $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$, que intercala aniones y moléculas de agua en la región entre capas para restablecer la neutralidad. Consecuentemente los α -hidróxidos tienen una gran distancia interlamina, en comparación con los β -hidróxidos como la brucita. Aunque menos conocida,^{85,86} la forma α del hidróxido de cobalto puede ser estabilizada mediante la incorporación de aniones de intercalación. En este caso aparecen bandas a $650\text{-}642\text{ cm}^{-1}$, y a $560\text{-}526\text{ cm}^{-1}$.^{78,85} Debido a la estructura espacial de este hidróxido, es posible la formación de puentes de hidrógeno, lo que queda patente por la aparición de una banda ancha cercana a 3440 cm^{-1} que indica la existencia de grupos OH asociados.

La oxidación electroquímica del hidróxido de cobalto origina en primer lugar CoOOH , que muestra una banda en la región de $570\text{-}580\text{ cm}^{-1}$,^{84,87} y un pico ancho y de baja intensidad en la región de $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Un estado de oxidación intermedio del cobalto aparece en el óxido Co_3O_4 , compuesto que representa una mezcla de Co(II) (CoO) y Co(III) (Co_2O_3). Este óxido se forma mediante calcinación del hidróxido y cuando muestra un estado altamente cristalino da lugar en espectroscopía IR a dos bandas muy estrechas e intensas a $670\text{-}664\text{ cm}^{-1}$ y $580\text{-}571\text{ cm}^{-1}$.^{79,88}

Como queda patente de la anterior descripción, no es posible efectuar una asignación directa de las bandas situadas a 496 cm^{-1} y 627 cm^{-1} . Sin embargo, la realización de espectros de reflexión sobre soportes semitransparentes puede exaltar o minimizar determinadas bandas en función de la orientación de los grupos que vibran. En la Figura 14 se muestran los espectros de reflexión para CoTSPP-EIM (1000 ciclos) realizados a diferentes ángulos de incidencia, con luz polarizada, en la región de $425\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

Como puede observarse, para ángulos de incidencia inferiores al ángulo Brewster del soporte (53° aproximadamente), el espectro muestra una estructura ligeramente diferente, observándose bandas y/u hombros para 484 cm^{-1} , 526 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 627 cm^{-1} y 644 cm^{-1} . La gran intensidad de la banda de 627 cm^{-1} parece

enmascarar algunas de estas bandas para grandes ángulos de incidencia. La banda de 484 cm^{-1} puede asignarse a $\beta\text{-Co(OH)}_2$, mientras que las bandas de 526 cm^{-1} y 644 cm^{-1} a $\alpha\text{-Co(OH)}_2$. Es decir, en el electrodepósito parece existir una mezcla de diferentes hidróxidos de Co. No hay que olvidar, sin embargo, que la forma $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ sólo es estable en presencia de aniones. La banda enormemente ancha y poco intensa que aparece en la región de $3400\text{-}2660\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 13) indica un alto grado de asociación de los grupos OH, incluso para la fracción de hidróxido β de la muestra, lo que indica el carácter amorfo del electrodepósito. Este carácter amorfo se concluye asimismo de los espectros de rayos X realizados sobre diferentes CoTSPP-EIM, ya que en ninguna de las muestras analizadas se obtuvieron picos que indicaran cierto grado de orden.

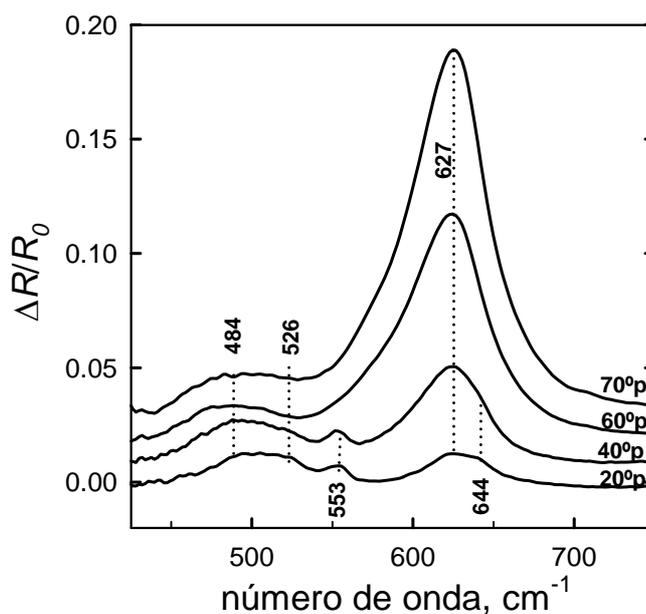


Figura 14. Espectros IR de reflexión de una película CoTSPP-EIM (1000 ciclos), bajo diferentes ángulos de incidencia y con luz p-polarizada.

Las asignaciones anteriores indican la presencia de Co(II) en el depósito. No obstante, a pesar de que la presencia de Co(III) ha sido comprobada mediante los datos electroquímicos aportados anteriormente, en el espectro IR no existe ninguna

banda que pueda relacionarse con las especies CoOOH o Co₃O₄. En nuestra opinión, la banda de 627 cm⁻¹, y posiblemente la de 553 cm⁻¹, se deben relacionar con la vibración del enlace Co-O en la especie Co(III)-O₂⁻.

6.2 Modos de vibración correspondientes a la porfirina. La asignación de bandas correspondiente al esqueleto de la porfirina se ha efectuado de acuerdo a los trabajos de Spiro y colaboradores,⁴² que suponen una simetría molecular D_{4h}, siendo los modos E_u los únicos que dan lugar a transiciones permitidas en IR, tal como se describió con anterioridad para el caso de la NiTSPP. Dicha asignación se detalla en la Tabla 1. Por el contrario, la banda de 1267 cm⁻¹ debe ser asignada al modo ν_{27} - B_{2g}, que en principio debe ser inactivo en IR. La presencia de esta banda ha sido relacionada con la formación del radical catión de la porfirina,^{44,50,51} y parece ser debida a la distorsión que sufre el anillo de la porfirina en su forma radical catión, lo que permite que los modos de vibración en el plano B_{2g}, sean activos en IR.^{44,48,49} Este fenómeno ha sido descrito más extensamente para el caso de NiTSPP-EIM.

6.3 Modos de vibración de SO₃⁻. Cuando el grupo sulfonato está neutralizado por un catión, su tensión asimétrica sufre un desdoblamiento en dos bandas que aparecen en las proximidades de 1200 cm⁻¹, mientras que su tensión simétrica aparece sobre 1040 cm⁻¹.⁵³ Para la película de CoTSPP-EIM las tensiones asimétricas se observan a 1122 y 1182 cm⁻¹, mientras que la tensión simétrica aparece a 1040 cm⁻¹ (ver Figura 12 y Tabla 1). El desplazamiento de estas bandas hacia menor número de onda se debe a la mayor separación entre el grupo sulfonato y su contraión, así como a la cercanía de otros grupos sulfonatos.^{43,54,55}

Conclusiones

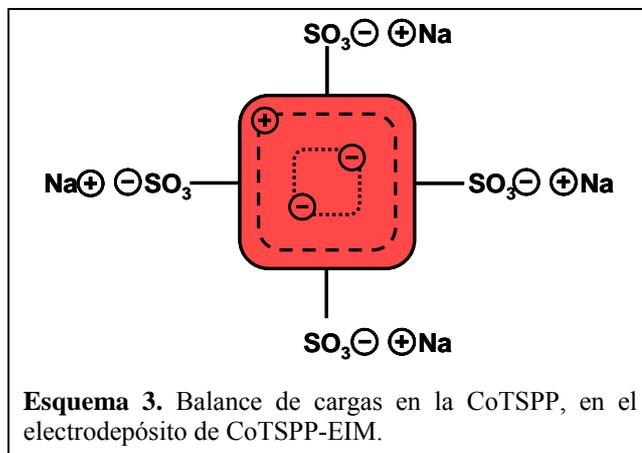
La electrodeposición oxidativa de la porfirina aniónica CoTSPP da lugar a un producto de naturaleza compleja. Nuestros datos experimentales sugieren la

existencia de un estado de valencia mixto Co(II)/Co(III), de proporciones desconocidas. Esto se deduce a partir de la información combinada procedente de la técnica de espectroscopía IR, donde se detecta la existencia de hidróxido de Co(II), y de la técnica de voltametría cíclica, donde se detecta la presencia de Co(III). Asimismo, la presencia de la porfirina en la película es detectada mediante espectroscopía IR, advirtiéndose que su anillo central se encuentra como radical catión. Sin embargo, y a diferencia con las películas de NiTSPP-EIM, no ha sido posible cuantificar la cantidad de material electrodepositado, lo que nos ha impedido proponer una estequiometría adecuada para dicho material. En efecto, y en nuestra opinión, la señal obtenida en los registros electroquímicos corresponde sólo a una fracción desconocida del electrodepósito total.

El hidróxido de Co detectado parece ser una mezcla polidispersa en sus formas α y β . Como ya se ha comentado, la forma α del hidróxido necesita aniones para su estabilización,^{85,86} papel que podría desempeñar la porfirina. Sin embargo, este hecho puede en principio parecer un contrasentido, ya que el anillo central de ésta se encuentra como radical catión. Pese a esto, y obviando las cargas negativas de los grupos sulfonatos, la porfirina se encuentra como anión, ya que al romperse la unión Co-porfirina, esta última queda con dos cargas negativas no compensadas, localizadas en la parte interna del anillo (ver Esquema 3), lo que en total conduce a que la porfirina posee una carga negativa y puede actuar sustituyendo a los grupos OH⁻ de los que el hidróxido α es deficitario.

El estado de valencia mixto en la película es provocado por la acción del oxígeno atmosférico, lo que origina la formación de la especie -Co(III)-O₂⁻. Esta especie no puede formarse en la forma estable del hidróxido (la forma β) y en nuestra opinión, su formación se debe en nuestro caso al carácter altamente deficitario en grupos hidroxilos que posee la forma α . En ausencia de oxígeno, revierte Co(II) a la película, pero éste intentará de nuevo estabilizarse como Co(III) para volver a formar CoTSPP. En esta especie en disolución acuosa, el Co se encuentra como Co(III).³⁷

2. Electrodeposición anódica de CoTSPP en medio acuoso básico



El carácter de estado de valencia mixto que posee CoTSPP-EIM le dota de propiedades semiconductoras, como se deduce de los espectros UV-visible, y pueden hacer de este material un excelente mediador y/o catalizador electroquímico. Este comportamiento será analizado en trabajos futuros.

EFEECTO MEDIADOR Y CATALÍTICO DE PELÍCULAS DE METALO-PORFIRINAS ELECTRODEPOSITADAS SOBRE ITO**Introducción**

Los electrodos modificados mediante metalo-porfirinas y metalo-ftalocianinas, ya sea mediante adsorción o mediante electrodeposición, han sido utilizados con frecuencia como catalizadores de diferentes reacciones electroquímicas,⁸⁹⁻⁹² como la reducción de NO^{7,10,11,93} y O₂,^{38,66,67,93} y la oxidación de tioles,^{19,94,95} alcoholes,^{8,20,22} y aldehídos.²¹

Se ha observado además, que las películas formadas por electrodeposición de estos materiales muestran excelentes propiedades como mediadores de diferentes procesos redox,^{34,58} lo que ha permitido, en situaciones ideales, el cálculo del coeficiente de difusión de transferencia a través del material depositado.³⁴ Asimismo, ha sido mencionado en la bibliografía, que la morfología y propiedades de los picos voltamétricos obtenidos en determinadas electrodeposiciones son similares a las que se obtienen con electrodos modificados por polímeros conductores.⁹⁶ Dicha similitud ha sido también observada en esta Memoria, con respecto a las electrodeposiciones de porfirinas de Ni y Co.

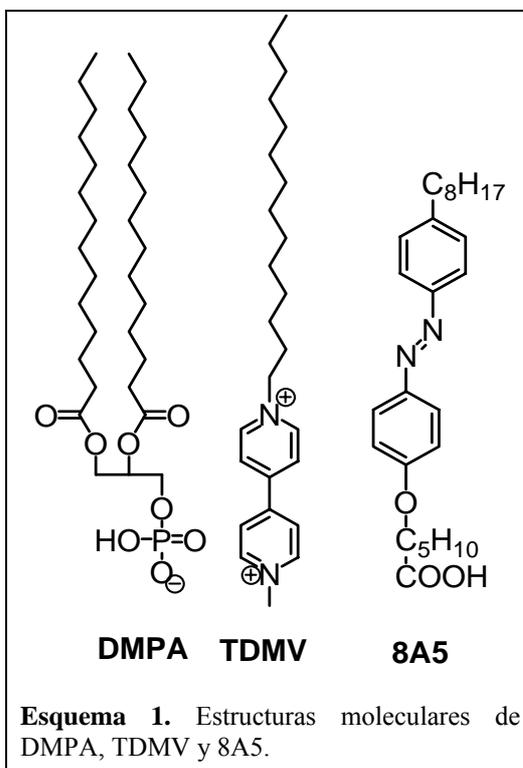
Con objeto de analizar las propiedades mediadoras y/o catalíticas de los electrodos ITO modificados (EIM) mediante electrodeposición de Ni- y Co-porfirinas, se han transferido sobre dicho depósito, empleando la técnica de LB, monocapas de viológeno y de azobenceno, comparándose la oxido-reducción de estos compuestos con las obtenidas en las transferencias sobre electrodos ITO limpios.

Las sales bipyridínicas bis-alquiladas, también llamadas viológenos, son buenas aceptoras de electrones.⁹⁷ Estos compuestos tienen tres estados de oxidación y muestran un comportamiento electroquímico altamente reversible. En este Memoria se ha utilizado el N-tetradecil-N'-metil viológeno (TDMV) junto a un

3. Efecto mediador y catalítico de M-Porfirina-EIM

anfifílico, ácido dimiristoilfosfatídico (DMPA, ver Esquema 1), que actúa de anclaje, dado el carácter soluble en agua del viológeno.

Por otro lado, el grupo azobenceno (ver Esquema 1) ha sido extensamente estudiado debido a sus propiedades fotocromáticas.⁹⁸ El isómero trans de este grupo es la forma estable, que es reducida electroquímicamente a hidrobenceno, mediante un proceso cuasi-reversible.^{99,100} El derivado utilizado ha sido el 4-octil-4'-(5-carboxi-pentametileneoxi) azobenceno (8A5, ver Esquema 1), sustancia que posee buenas propiedades anfifílicas y forma monocapas estables en la interfase aire-agua.¹⁰¹⁻¹⁰³



Experimental

Materiales. El N-tetradecil-N'-metil viológeno (TDMV) fue suministrado por Fluka, y el ácido dimiristoilfosfatídico (DMPA) por Sigma Chemical Co. El 4-octil-4'-(5-carboxi-pentametileneoxi) azobenceno (8A5) fue adquirido a Dojindo Laboratories. Las porfirinas Ni- y Co-tetra-(4-sulfonatofenil) porfirina (NiTSPP y CoTSPP, respectivamente) fueron suministradas por Frontier Scientific Europe Ltd. y usadas sin posterior purificación. Por otro lado, las porfirinas catiónicas Ni- y Co-tetra-(4-metilpiridil) porfirina (NiTMPyP y CoTMPyP, respectivamente) fueron adquiridas a Porphyrin Products. Los disolventes orgánicos, la sal KClO_4 y el NaOH los suministró Panreac (España). Los electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) fueron adquiridos a Merck.

Preparación del Electrodo. Los electrodos ITO modificados con metalo-porfirinas (M-Porfirina-EIM) se prepararon mediante la aplicación repetitiva de ciclos voltamétricos entre 0V y +1V a 0.1V/s, empleando disoluciones 2mM de M-porfirina en NaOH 0.1M. El equipo utilizado fue un potenciostato Autolab Pgstat 30. Todas las experiencias electroquímicas se llevaron a cabo en una disolución de KClO₄ 0.1M, y en atmósfera de nitrógeno a 25°C. Como electrodo auxiliar y de referencia se usaron Pt y Ag/AgCl, respectivamente.

Preparación de películas de Langmuir-Blodgett (LB). La monocapa mixta TDMV:DMPA, en relación molar 1:2, se preparó mediante coesparcimiento de la disolución en Cl₃CH:CH₃OH=3:1 (v/v), sobre una subfase de agua pura a 21°C, en una balanza de Langmuir Nima 611D.²⁷ La monocapa mixta se comprimió hasta 40 mN/m (1.02 nm²/molécula de TDMV) y se transfirió sobre ITO a una velocidad de 5 mm/min. Por otro lado, las monocapas de 8A5 se prepararon en la interfase aire-agua a partir de una disolución en una mezcla Cl₃CH:CH₃OH=3:1 (v/v), y fueron transferidas a 19 mN/m mediante el método LB.

Resultados y discusión

1. Comportamiento electroquímico del sistema TDMV:DMPA / M-Porfirina-EIM.

Para formar la monocapa en la interfase aire-agua, se ha mezclado el viológeno con el anfílico DMPA en una relación molar TDMV/DMPA = 1:2, lo que permite la formación de películas eléctricamente neutras, es decir, las dos cargas positivas del TDMV son compensadas mediante la carga negativa de dos moléculas de DMPA. De esta forma, pese al carácter soluble del TDMV, éste queda completamente retenido en la monocapa. Las mezclas de TMV/DMPA = 1:2 fueron esparcidas sobre la interfase aire-agua y transferidas a la presión constante de 40 mN/m, mediante el método de Langmuir-Blodgett (LB), sobre electrodos modificados con porfirina (M-Porfirina-EIM), y sobre electrodos ITO limpios (como referencia).

Los detalles sobre la preparación y transferencia de la monocapa, estructura de la película mixta, y su comportamiento electroquímico, han sido publicados con anterioridad.^{104,105} La relación de transferencia fue uno en todos los casos, siendo el área superficial en el momento de la transferencia de 1.02 nm^2 por molécula de TDMV, equivalente a una concentración superficial de $1.63 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$.

Los electrodos M-Porfirina-EIM e ITO, modificados con una monocapa de TDMV/DMPA=1:2, se utilizaron como electrodos de trabajo en una célula electrolítica convencional, inmersos en una disolución de KClO_4 0.1M y utilizando electrodos de Pt y Ag/AgCl como contraelectrodo y referencia, respectivamente.

1.1 Comportamiento electroquímico de una película LB de TDMV:DMPA sobre ITO.

En la Figura 1 se muestran los dos primeros voltagramas cíclicos (VC) correspondientes a un electrodo ITO limpio modificado por una monocapa de TDMV:DMPA = 1:2.

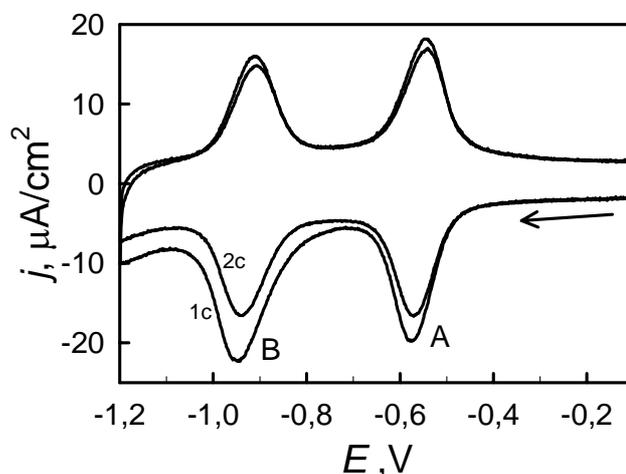
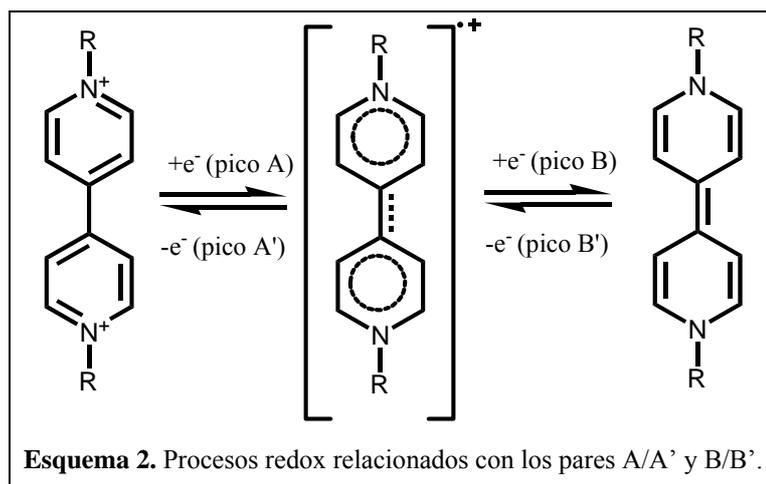


Figura 1. VC consecutivos (1c y 2c) de una monocapa de TDMV:DMPA=1:2, transferida a 40 mN/m desde la interfase aire-agua sobre ITO. Velocidad de barrido $v = 0.1 \text{ V/s}$ en KClO_4 0.1M, $t = 21^\circ\text{C}$ y desoxigenando previamente la disolución durante 15 minutos. La flecha indica la dirección del barrido de potencial.

Los VCs muestran dos picos bien definidos, relacionados con dos procesos monoelectrónicos consecutivos sobre el dicatión viológeno. La asignación de estos picos se muestra en el Esquema 2.⁹⁷



La corriente de los picos observados, A/A' y B/B', es proporcional a la velocidad de barrido, v . Asimismo, como puede observarse en la Figura 1, la corriente de los picos de reducción A y B es mayor durante el primer ciclo que durante el segundo. Este fenómeno apenas se observa en los picos de oxidación. A partir del segundo ciclo la corriente, tanto de reducción como de oxidación, es prácticamente constante, no observándose tampoco desplazamientos de los potenciales de pico con respecto a ciclos sucesivos.

La integración de los picos voltamétricos, una vez eliminada la corriente de carga, permite determinar la carga total intercambiada. Para los picos A y B, durante el primer ciclo, se obtuvieron valores de carga de aproximadamente $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esta carga permite determinar la concentración superficial de viológeno, puesto que se intercambia un electrón en cada pico, obteniéndose que $\Gamma \approx 1.80 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$, concentración que es ligeramente superior a la teórica que existe en la interfase aire-agua en el momento de la transferencia ($1.63 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$). La diferencia entre la corriente de reducción del primer y segundo ciclo,

3. Efecto mediador y catalítico de *M*-Porfirina–EIM

y el aparente exceso de viológeno en la película con respecto al transferido, ha sido relacionado con la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno retenidas en la monocapa, el cual es reducido durante el primer ciclo.¹⁰⁴ Dicho oxígeno debe estar fuertemente retenido en la película LB, no pudiendo ser desplazado mediante la eliminación del oxígeno de la disolución.

La integración de los picos de oxidación y reducción, a partir del segundo ciclo, permite obtener valores de carga próximos a $15.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que equivale a una concentración superficial de viológeno de $\Gamma \approx 1.60 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$, lo que muestra una alta coincidencia con la concentración superficial en el momento de la transferencia ($1.63 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$).

Los picos A/A' y B/B' poseen características de procesos reversibles, como son que sus potenciales de pico y sus semianchuras (anchura en mV para la semialtura), no se modifican con la velocidad de barrido, v .¹⁰⁶ La semianchura de los picos, que oscila entre 100 y 110 mV, es ligeramente superior a la teórica (de 90 mV) correspondiente a un proceso monoelectrónico reversible en ausencia de interacciones moleculares. Dicho aumento debe relacionarse con que, o bien dominan las interacciones atractivas cruzadas entre moléculas de reactivos y productos, o bien dominan las interacciones de repulsión de las moléculas de reactivo entre sí, y/o de productos entre sí.¹⁰⁶

Pico	A	A'	B	B'
TDMV:DMPA-ITO	-575 mV	-543 mV	-948 mV	-910 mV
TDMV:DMPA(LB) – NiTSPP-EIM (25 ciclos)	-565 mV	-543 mV	-966 mV	-941 mV
TDMV:DMPA(LB) – CoTSPP-EIM (30 ciclos)	-543 mV	-517 mV	-944 mV	-902 mV
TDMV:DMPA(LB) – CoTMPyP-EIM (25 ciclos)	-552 mV	-508 mV	-959 mV	-910 mV
TDMV:DMPA(LB) – CoTMPyP-EIM (50 ciclos)	-552 mV	-505 mV	-950 mV	-895 mV

Tabla 1. Potenciales de pico (2º ciclo) de los procesos redox A/A' y B/B'.

En la Tabla 1 se muestran los potenciales de pico (correspondientes al 2º ciclo), de los procesos observados en la Figura 1.

En teoría, en la oxido-reducción reversible de una monocapa, los potenciales de pico de los procesos de reducción y oxidación deben coincidir.¹⁰⁶ Sin embargo, este comportamiento no se observa para los potenciales de pico de los pares A/A' y B/B'. Este fenómeno debe relacionarse con la diferente situación energética de reactivo y productos en el momento de la reducción y la oxidación (grado de hidratación, efectos de doble capa, etc.), lo que origina pequeñas diferencias en los potenciales redox de cada proceso en función del sentido del barrido de potenciales.

1.2 Comportamiento electroquímico de una película LB TDMV:DMPA depositada sobre NiTSPP-EIM.

En la Figura 2 se muestran los dos primeros voltagramas cíclicos (VC) correspondientes a una monocapa de TDMV:DMPA=1:2 transferida sobre NiTSPP-EIM (25 ciclos).

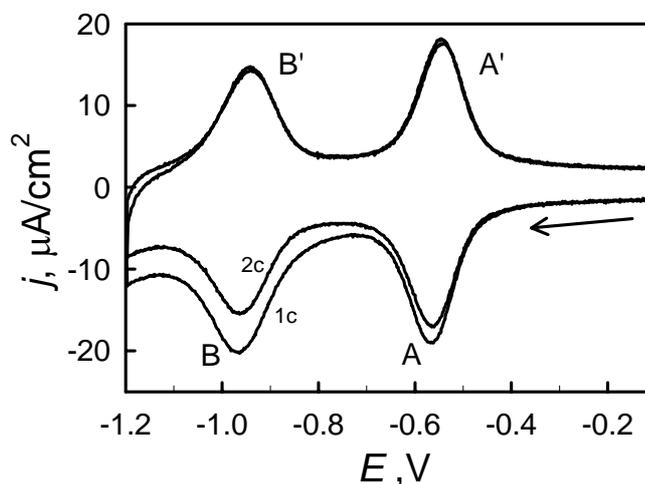


Figura 2. Voltagramas cíclicos consecutivos (1c y 2c) de una monocapa de TDMV:DMPA=1:2 transferida sobre NiTSPP-EIM (25 ciclos). El resto de las condiciones idénticas a las de la Figura 1.

3. Efecto mediador y catalítico de M-Porfirina-EIM

Como puede observarse, las características de los voltagramas son similares a las de la monocapa de TDMV:DMPA=1:2 transferida directamente sobre ITO, relacionándose el incremento de los picos de reducción del primer ciclo, como en el caso anterior, con la presencia de oxígeno retenido en la película. La integración de los picos de oxidación y reducción (segundo ciclo), conduce a valores de carga próximos a $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que coinciden con los obtenidos en ausencia de porfirina electrodepositada. En la Figura 3 se comparan los voltagramas correspondientes a los segundos ciclos de las películas TDMV:DMPA-ITO (en rojo) y TDMV:DMPA-NiTSPP-EIM (en negro). Asimismo, se muestran en la Tabla 1 los potenciales de pico correspondientes al segundo ciclo, para los 4 picos observados.

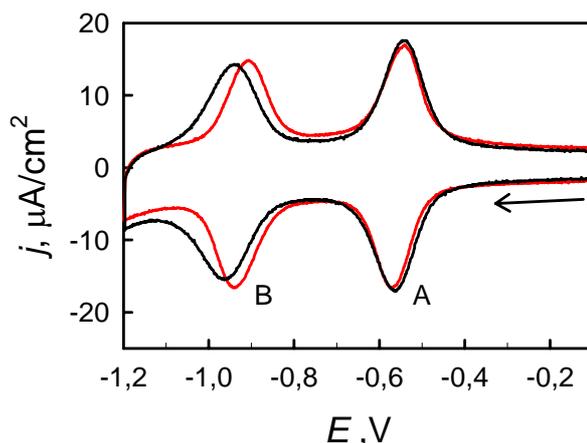


Figura 3. Comparación de los VC correspondientes a los segundos ciclos de las películas TDMV:DMPA-ITO (en rojo) y TDMV:DMPA-NiTSPP-EIM (25 ciclos, en negro).

Puede apreciarse en esta figura como la semianchura y morfología de los picos A y A' son prácticamente idénticas, coincidiendo además el potencial del pico A' (ver Tabla 1). La única diferencia apreciable estriba en que el potencial del pico A, para la película depositada sobre porfirina, aparece desplazado unos 10 mV hacia potenciales positivos (ver Tabla 1). Este comportamiento indica el excelente carácter mediador de la película de NiTSPP-EIM. Por el contrario, los potenciales

de los picos B y B' aparecen desplazados hacia potenciales negativos, entre 20-30 mV, en la película TDMV:DMPA-NiTSPP-EIM con respecto a la de TDMV:DMPA-ITO. Asimismo, la semianchura de dichos picos es también mayor para la monocapa depositada sobre NiTSPP que para la depositada directamente sobre ITO.

En la región de potenciales comprendida entre los potenciales de los picos A y B, la especie predominante sobre el electrodo es el radical catión del viológeno (ver Esquema 2). Como puede observarse en la Figura 3, la presencia de NiTSPP-EIM amplía dicha región de potenciales, es decir, incrementa la estabilidad del radical catión formado por el viológeno, posiblemente como consecuencia de interacciones específicas entre dicho radical y el electrodeósito de porfirina. El aumento en la semianchura del pico puede deberse a cambios en la energía de interacción entre el radical catión y la forma neutra del viológeno, debido a la existencia de nuevas interacciones con el material depositado.

1.3 Comportamiento electroquímico de una película LB TDMV:DMPA depositada sobre CoTSPP-EIM.

En la Figura 4 se muestran, en negro, los tres primeros VC correspondientes a una monocapa LB de TDMV:DMPA = 1:2 depositada sobre CoTSPP-EIM (30 ciclos), así como, con línea roja, un VC correspondiente a una monocapa de TDMV:DMPA= 1:2 transferida directamente sobre un ITO limpio (segundo ciclo).

Como se observa, la corriente de reducción, durante el primer ciclo, es sensiblemente superior a la de ciclos posteriores. Esta corriente se relaciona con la reducción de la especie $-\text{Co(III)-O}_2^-$ formada previamente, o bien durante la electrodeposición, o bien por la acción del oxígeno atmosférico. Por lo tanto, esta corriente posee el mismo origen que la corriente de reducción (negativa) observada en los primeros ciclos realizados sobre Co-TSPP-EIM, cuando el potencial inicial de barrido era próximo a 0 V (ver Figura 6 de la página IV-34).

A potenciales más positivos que los de aparición de los picos A y B (ver Figura 4), existe una corriente de reducción, de magnitud similar a la detectada en

3. Efecto mediador y catalítico de *M*-Porfirina-EIM

ausencia de la monocapa de viológeno. Cuando se alcanzan los potenciales correspondientes al proceso A, la corriente de reducción aumenta de forma significativa, incrementándose aún mucho más cuando se alcanzan los potenciales correspondientes al pico B. Este fenómeno puede visualizarse más claramente en la Figura 5, donde se representan, con línea continua, las corrientes correspondientes al primer y segundo ciclo completo de potenciales, en función del tiempo transcurrido durante cada ciclo, siendo el potencial inicial de 0 V ($v = 0.1\text{V/s}$). La línea de puntos vertical indica el punto en el que la dirección del barrido de potencial es invertida.

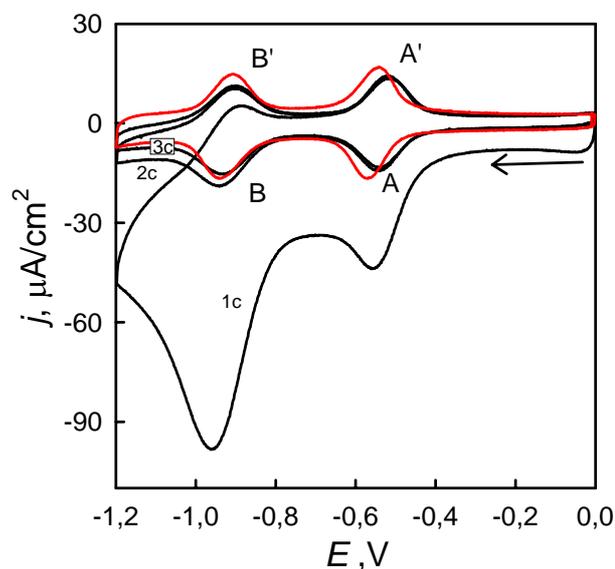


Figura 4. VC consecutivos (1c, 2c y 3c, en negro) de una monocapa TDMV:DMPA=1:2 transferida sobre CoTSPP-EIM (30 ciclos). Con línea roja el segundo ciclo correspondiente a TDMV:DMPA-ITO. El resto de las condiciones idénticas a las de la Figura 1.

En esta figura se muestra, con línea discontinua, la diferencia entre las corrientes correspondientes al primer y segundo ciclo de potenciales (1c y 2c en la figura). Con dicha diferencia se consigue anular la contribución del viológeno, y nos proporciona la reducción de la especie —Co(III)-O_2^- . La primera meseta de corriente que se observa en dicha curva para tiempos inferiores a 5s (línea

discontinua), corresponde a la reducción no catalizada de dicha especie. Tras la aparición del pico A, aparece una nueva meseta de corriente de mayor altura (en valor absoluto), lo que indica claramente el efecto catalítico del par $\text{TDMV}^{++}/\text{TDMV}^{*+}$ sobre la anterior reducción. Cuando comienza a aparecer el pico B, la corriente catalítica aumenta también, si bien a potenciales posteriores a este pico no se observa una meseta, sino una cola de difusión. Este comportamiento indica el agotamiento de la especie a catalizar ($-\text{Co(III)-O}_2^-$) y un control por difusión para dicho fenómeno.

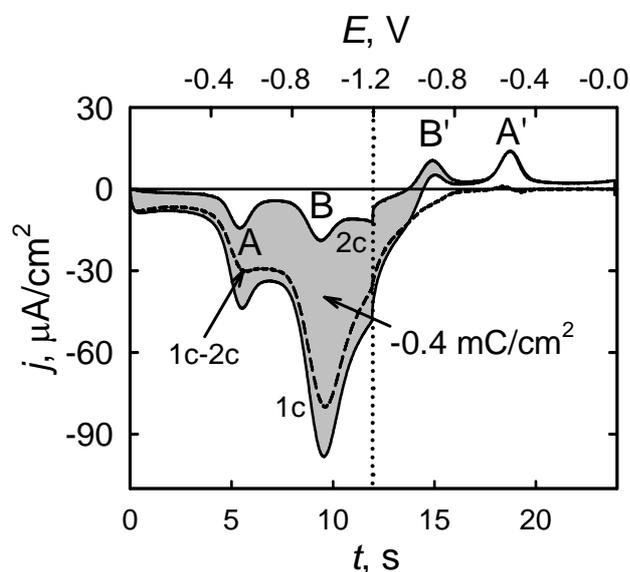


Figura 5. Representación de la corriente del 1º y 2º ciclo frente al tiempo transcurrido durante cada ciclo, de los VCs mostrados en la Figura 4 (en negro). La línea de puntos vertical indica el momento en el que la dirección del barrido de potencial es invertida. La línea discontinua es la diferencia entre las corrientes del 1º y 2º ciclo. El área de la región sombreada representa la carga intercambiada por la reducción del O_2 .

Si se supone que la especie $-\text{Co(III)-O}_2^-$ se reduce completamente durante el primer ciclo de potenciales, es posible determinar la cantidad de carga relacionada con su reducción, integrando cada voltograma en función del tiempo, y obteniendo la diferencia, en valor absoluto, entre las cargas correspondientes al primer y segundo ciclo (zona sombreada de la Figura 5). Dicha diferencia de cargas resultó

ser 0.4 mC/cm^2 . Hay que indicar que este valor es aproximado, ya que como se aprecia en la Figura 4, la electrocatálisis originada por el pico B subsiste en una pequeña magnitud durante el segundo ciclo (comparar este ciclo con el tercer ciclo). Además, la cantidad de oxígeno retenido en la película LB de viológeno ha sido también despreciada. En cualquier caso, la carga obtenida es del mismo orden de magnitud que la obtenida mediante la integración de los picos de reducción obtenidos durante la electrodeposición de CoTSPP, que resultó ser, para la película utilizada (30 ciclos), de 0.5 mC/cm^2 (ver Figura 1 en la página IV-27).

Los anteriores cálculos indican que el electrodepósito de CoTSPP es capaz de almacenar una gran cantidad de oxígeno mediante la formación del complejo —Co(III)-O_2^- , si bien, en ausencia de catalizador, únicamente una pequeña fracción de éste es reducido mediante aplicación de potencial, probablemente sólo la fracción más externa del depósito. Por el contrario, las formas reducidas del viológeno (radical catión y forma neutra), son capaces de catalizar en gran medida la reducción de todo el oxígeno existente en la película.

Como se aprecia en la Figura 4, y a partir del segundo ciclo de potenciales, el área de los picos A, A', B y B', es similar a la que se obtienen para la monocapa de TDMV:DMPA sobre ITO (línea roja). Asimismo, la semianchura de los picos no se modifica apreciablemente al depositar la monocapa sobre ITO o sobre NiTSPP-EIM. Únicamente es reseñable el desplazamiento, de unos 30mV hacia potenciales positivos, de los potenciales de pico de los procesos A y A' (ver Tabla 1). Como en el caso del sistema NiTSPP-EIM, este comportamiento indica un excelente carácter mediador de la película de CoTSPP-EIM. Asimismo, este fenómeno amplía la región de potenciales comprendida entre los picos A y B, lo que, como en el caso anterior, puede relacionarse con un aumento de la estabilidad del radical catión formado por el viológeno.

1.4 Comportamiento electroquímico de una película LB TDMV:DMPA depositada sobre CoTMPyP-EIM.

La electrodeposición de CoTMPyP se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en la Sección anterior para CoTSPP. En la Figura 6 se presenta un ejemplo de dicha electrodeposición, donde se muestran los ciclos 10, 15, 25, 35 y 50. Como se puede observar, conforme aumenta el número de ciclos, comienzan a crecer un pico de oxidación y dos de reducción, lo que indica la acumulación de material sobre el electrodo. La forma y posición de estos picos coinciden con lo observado en la electrodeposición de CoTSPP, por lo que no serán descritos en profundidad.

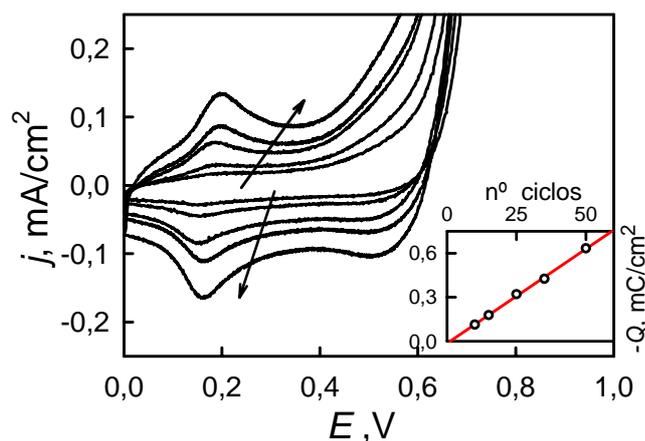


Figura 6. VCs correspondientes a la electrodeposición de CoTMPyP sobre ITO (ciclos 10, 15, 25, 35 y 50). La disolución de partida es 2mM en CoTMPyP y 0.1M en NaOH. Las flechas indican el crecimiento de la corriente conforme aumenta el número de ciclos. La figura insertada muestra la carga total intercambiada durante el proceso de reducción en la electrodeposición (corriente negativa) frente al número de ciclos.

A consecuencia de la reacción de evolución del oxígeno, se ha optado por obtener la carga intercambiada durante el proceso de reducción, integrando sólo la corriente negativa de cada VC, sin restar la corriente de carga. La carga así obtenida, en función del número de ciclos efectuados, se muestra insertada en la

Figura 6. Los valores de carga son similares a los obtenidos para CoTSPP para un mismo número de ciclos. La naturaleza del electrodepósito no parece depender de los sustituyentes del anillo de porfirina.

Sobre CoTMPyP-EIM preparadas con 25 y 50 ciclos de potencial, se ha transferido mediante LB una monocapa de TDMV:DMPA=1:2. En la Figura 7 se muestran, mediante líneas negras, los tres primeros ciclos voltamétricos realizados al sistema TDMV:DMPA- CoTMPyP-EIM (25 ciclos). Como comparación, se muestra con línea roja el segundo ciclo voltamétrico correspondiente a la película TDMV:DMPA-ITO.

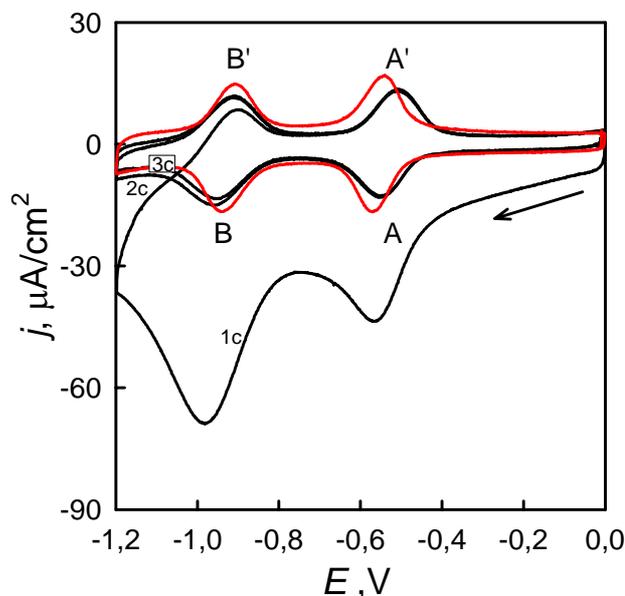


Figura 7. VCs consecutivos (1c, 2c y 3c, en negro) de una monocapa de TDMV:DMPA=1:2 transferida sobre CoTMPyP-EIM (25 ciclos). Con línea roja se muestra el segundo ciclo correspondiente a TDMV:DMPA-ITO. El resto de las condiciones idénticas a las de la Figura 1.

El aumento observado en la corriente de reducción del primer ciclo es similar al observado para CoTSPP. Asimismo, a partir del segundo ciclo, los VC coinciden de forma aproximada, obteniéndose áreas para los picos A, A', B y B' similares a las que se obtienen en ausencia del electrodepósito de porfirina. Los potenciales de

pico de estos procesos se muestran en la Tabla 1 y, como en casos anteriores, se aprecia una cierta estabilización del radical catión del viológeno con respecto a la monocapa depositada directamente sobre ITO.

La integración de la corriente diferencia entre primer y segundo ciclo, tal como se describió en la Figura 5, nos proporciona la cantidad de carga atribuida a la reducción del oxígeno, obteniéndose un valor de $0.3\text{mC}/\text{cm}^2$, valor casi idéntico ($0.32\text{mC}/\text{cm}^2$) al obtenido al integrar la corriente reducción durante la electrodeposición, tras 25 ciclos (ver Figura 6).

En la Figura 8 se muestran, en negro, los tres primeros VC del sistema TDMV:DMPA-CoTMPyP-EIM (50 ciclos). Como comparación, se muestra en rojo el primer ciclo correspondiente a la película de CoTMPyP-EIM (25 ciclos), mostrado en la Figura 7. Asimismo, con línea verde se indica el segundo ciclo voltamétrico correspondiente a la película TDMV:DMPA-ITO.

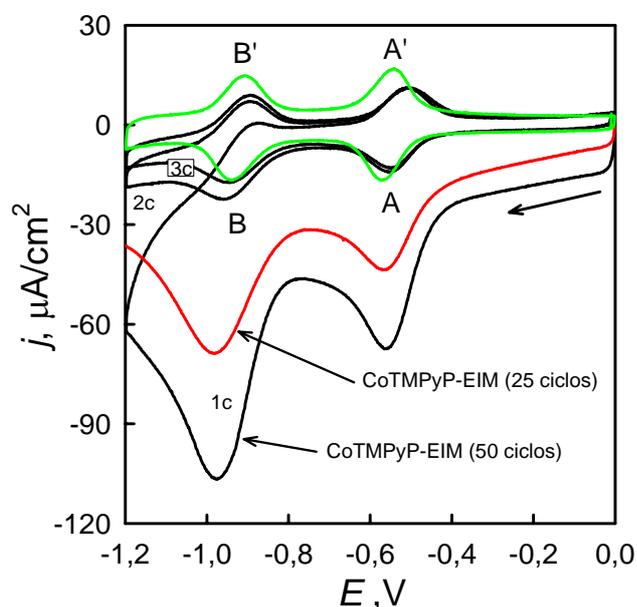


Figura 8. VCs consecutivos (1c, 2c y 3c, en negro) de una monocapa de TDMV:DMPA=1:2 transferida sobre CoTMPyP-EIM (50 ciclos). Con línea roja se muestra el primer ciclo obtenido con la transferencia sobre CoTMPyP-EIM (25 ciclos). En verde, el segundo ciclo correspondiente a TDMV:DMPA-ITO. El resto de las condiciones idénticas a las de la Figura 1.

3. Efecto mediador y catalítico de M-Porfirina-EIM

Como puede observarse, la magnitud de la corriente de reducción durante el primer ciclo es mayor cuando la CoTMPyP fue depositada durante 50 ciclos, que cuando lo fue durante 25 ciclos. Asimismo, es de destacar que a potenciales próximos a los de aparición del pico B, la corriente difiere significativamente para el segundo y tercer ciclo de potenciales. Este fenómeno debe atribuirse a que la reducción electrocatalizada del oxígeno perdura incluso durante el segundo ciclo de potenciales, lo que, dado el mayor espesor de la película depositada durante 50 ciclos, parece confirmar que tiene lugar una difusión lenta del oxígeno hacia el catalizador (viológeno).

Con objeto de analizar la cantidad de carga atribuida a la reducción del oxígeno, se ha procedido en este caso a restar la corriente del primer ciclo de la del tercero, tal como se muestra en la Figura 9.

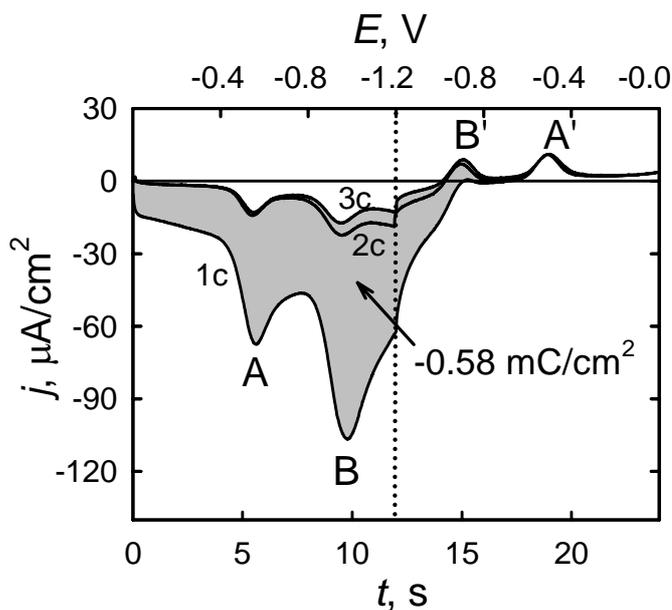


Figura 9. Representación de la corriente del 1º, 2º y 3º ciclo frente al tiempo transcurrido durante cada ciclo, del VC mostrado en la figura anterior (en negro). La línea de puntos vertical indica el momento en el que la dirección del barrido de potencial es invertida. El área de la región sombreada representa la carga intercambiada por la reducción del O_2 .

En esta figura se representa, con línea continua, la corriente de los tres primeros voltagramas cíclicos frente al tiempo transcurrido a lo largo de cada ciclo, siendo el potencial inicial de 0V. La línea de puntos de la figura representa el tiempo al cual el barrido de potencial se invierte, y el área sombreada es la diferencia entre las corrientes del primer y tercer ciclo.

La carga obtenida a partir de la diferencia entre las corrientes de primer y tercer ciclo fue de -0.58 mC/cm^2 , muy próxima a la obtenida al integrar la corriente reducción durante la electrodeposición, tras 50 ciclos, que fue de 0.63 mC/cm^2 .

Hay que destacar además, que los potenciales de pico de los picos A y A' son prácticamente idénticos para los electrodeósitos de CoTMPyP de 25 y 50 ciclos (ver Tabla 1). Sin embargo, los potenciales de pico para B y B' son ligeramente más positivos en el caso del electrodeósito de 50 ciclos.

Los resultados obtenidos indican que los electrodeósitos de CoTSPP y CoTMPyP son buenos mediadores de los procesos redox del viológeno, estabilizando parcialmente el radical-cation de dicha especie. Este comportamiento coincide con el de los electrodeósitos de NiTSPP y de NiTMPyP (datos no mostrados en la Memoria).

Los electrodeósitos de CoTSPP y CoTMPyP acumulan oxígeno en una magnitud proporcional a la cantidad de porfirina depositada. Dicho oxígeno no es eliminado completamente mediante reducción electroquímica directa, siendo probablemente reducido por este procedimiento sólo el existente en las capas más externas del depósito. La acción de un electrocatalizador como el viológeno permite la reducción completa del oxígeno acumulado en la película.

2. Comportamiento electroquímico del sistema 8A5 / M-Porfirina-EIM.

Las monocapas de 8A5, preparadas sobre la interfase aire-agua, fueron transferidas a una presión de 19 mN/m mediante el método LB, sobre electrodos modificados con porfirina (M-Porfirina-EIM), y sobre electrodos ITO limpios, utilizados como referencia. Los detalles sobre la preparación de la monocapa y el método de transferencia han sido publicados con anterioridad.¹⁰³ La relación de transferencia

fue uno en todos los casos, siendo el área superficial de 0.29 nm^2 por molécula de 8A5 en el momento de la transferencia, lo que es equivalente a una concentración superficial de $\Gamma = 5.6 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Como cada molécula intercambia 2 electrones, la carga total para una monocapa completa sería $Q \approx 108 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$.

2.1 Comportamiento electroquímico de una película LB de 8A5 sobre ITO.

Se ha efectuado un estudio cinético previo de la monocapa de 8A5 transferida directamente sobre ITO, con objeto de disponer de parámetros cinéticos de referencia. En la Figura 10 se muestran los tres primeros VC correspondientes a un electrodo ITO limpio modificado con una monocapa de 8A5, inmerso en una disolución de KClO_4 0.1M, y utilizando electrodos de Pt y Ag/AgCl como contraelectrodo y referencia, respectivamente. Estas condiciones experimentales son las utilizadas en el resto de las experiencias descritas a continuación.

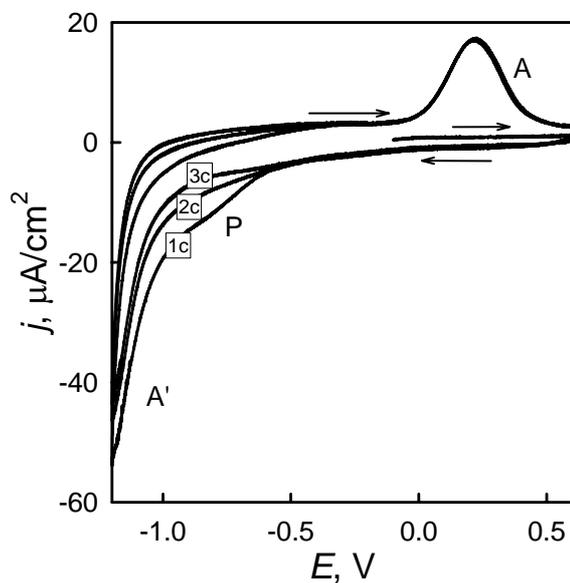
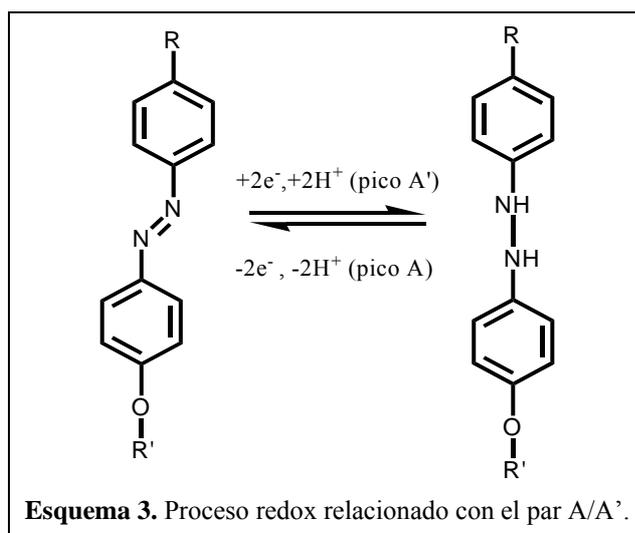


Figura 10. Voltagramas cíclicos consecutivos (1c, 2c y 3c) de una monocapa de 8A5 transferida a 19 mN/m desde la interfase aire-agua a un electrodo ITO. El resto de las condiciones idénticas a las de la Figura 1.

Para los VC mostrados en dicha figura, el potencial inicial fue -0.1V , barriéndose inicialmente hacia potenciales positivos hasta 0.5V , y efectuándose a continuación barridos cíclicos sucesivos entre $+0.5\text{V}$ y -1.2V . Como puede observarse, para el primer barrido anódico (desde -0.1V hasta $+0.5\text{V}$), la corriente es cero. En el primer barrido catódico, se observa en primer lugar un pico a potenciales próximos a 0.8V , pico P, cuya altura disminuye rápidamente con el número de ciclos, y otro pico A', muy próximo a la descarga del electrolito soporte, relacionado con la reducción del azobenceno. En el segundo ciclo anódico se observa la aparición de un pico de oxidación, pico A, con potencial de pico de 0.227V , relacionado con la oxidación de la forma hidroazobenceno, previamente reducida en el pico A'. Este proceso redox se muestra en el Esquema 3.^{74,99}



El pico P se relaciona con pequeñas fracciones de oxígeno retenidas en la monocapa o sobre el soporte, el cual desaparece en ciclos sucesivos, y vuelve a crecer cuando se introduce oxígeno en la disolución. El grupo azobenceno no puede catalizar la reducción del oxígeno, y como parece claro a partir de los resultados comentados, tampoco la inhibe.

La variación del potencial de pico del pico A con la velocidad de barrido, ν , es lineal y con pendiente próxima a 180 mV/década . Asimismo, la variación de la

3. Efecto mediador y catalítico de *M-Porfirina*-EIM

corriente de pico con ν es también lineal y con pendiente próxima a 1. En cualquier caso, estas últimas medidas son difíciles de realizar de forma sistemática, ya que la altura y área del pico son dependientes del potencial más catódico hasta el que se realiza el voltograma. Este hecho se aprecia nítidamente en la Figura 11, donde se muestran tres voltagramas cíclicos estacionarios realizados hasta diferentes potenciales catódicos: -1V, -1.1V y -1.2V.

Como se aprecia en la figura, el tamaño del pico A aumenta a medida que se barre hasta potenciales más negativos, indicativo, como se ha comentado, del solapamiento del proceso de reducción con la descarga del electrolito soporte. Un procedimiento para obtener información del pico de reducción A', desarrollado por Liu y col,¹⁰⁷ consiste en realizar voltagramas cíclicos hasta diferentes potenciales negativos, E_c , y representar la carga intercambiada a lo largo del pico A, frente a dicho potencial catódico E_c . Dicha representación se muestra en la Figura 12.

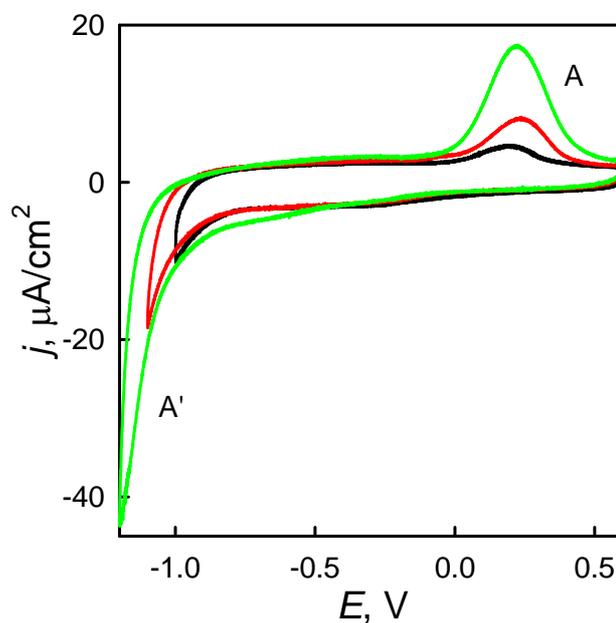


Figura 11. Voltagramas cíclicos estacionarios de una monocapa de 8A5 sobre ITO, realizados hasta diferentes potenciales catódicos: -1V (en negro), -1.1V (en rojo) y -1.2V (en verde). El resto de las condiciones idénticas a las de la Figura 1.

En la Figura 12 se muestra la representación de la derivada de la carga con el potencial catódico, frente a dicho potencial. Esta derivada debe ser proporcional a la corriente de reducción, es decir, dicha derivada nos proporciona la forma del pico A', cambiada de signo. Como puede apreciarse, dicha curva posee un máximo a -1.16 V , potencial que debe coincidir con el potencial de pico del pico A'. Si se tiene en cuenta que el potencial del pico A es de 0.227 V , es posible deducir, de forma aproximada, el potencial formal del proceso a partir del punto medio entre dichos potenciales,¹⁰⁸ resultando ser $E^{0'} \approx -0.467\text{ V}$. Pese a lo aproximado del método, este valor será utilizado como potencial formal del par redox para los cálculos cinéticos siguientes.

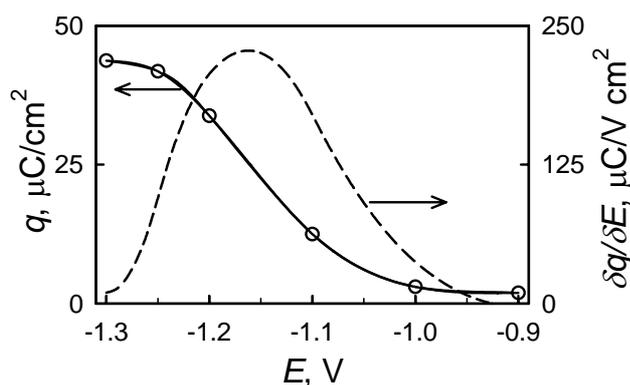


Figura 12. La línea continua representa la carga intercambiada a lo largo del pico A, frente al potencial más catódico del voltograma. La línea discontinua representa la derivada de la carga con el potencial catódico, frente a dicho potencial.

Asimismo, para dar homogeneidad a todo el estudio, se ha empleado una ventana de potencial constante en los voltogramas cíclicos analizados, trabajando únicamente en el rango de $+0.6$ a -1.2 V .

El análisis cinético del pico A se ha llevado a cabo utilizando el modelo de Lavirón.^{109,110} Según este autor, la corriente de oxidación i , para un proceso irreversible, puede expresarse mediante:

$$\frac{i}{nFA\Gamma_m} = -\frac{\partial\theta_R}{\partial t} = k_s\theta_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E^{0'})}{RT}\right] \exp[-\gamma\theta_O - \lambda\theta_R] \quad (1)$$

siendo $n=2$ el número de electrones intercambiados, F el Faraday, A el área del electrodo, T la temperatura, Γ_i la concentración superficial de cada especie, Γ_m su valor máximo, $\theta_i = \Gamma_i / \Gamma_m$, k_s la constante heterogénea de velocidad de la transferencia eléctrica, α el coeficiente de transferencia, y γ y λ parámetros de interacción, donde γ representa la interacción entre moléculas oxidadas con las reducidas, y λ la interacción de moléculas de R entre sí. Los parámetros γ y λ son positivos si las interacciones son de atracción y negativos si son de repulsión. Si se supone que $\theta_R + \theta_O = 1$, es posible escribir la ecuación anterior como

$$\frac{i}{q_m} = -\frac{\partial\theta_R}{\partial t} = k_s'\theta_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E^{0'})}{RT}\right] \exp[-w\theta_R] \quad (2)$$

donde, $w = \lambda - \gamma$, $k_s' = k_s e^{-\gamma}$ y $q_m = nFA\Gamma_m$. La ecuación anterior puede resolverse numéricamente, y los voltagramas pueden ser simulados, si bien es posible transformarla adecuadamente con objeto de obtener los parámetros cinéticos mediante ajuste numérico.¹¹¹ En efecto, θ_R puede ser obtenida integrando el voltagrama

$$q = \int_0^t i \cdot dt \quad (3)$$

de forma que

$$Q = \frac{q}{q_m} = \theta_O = [1 - \theta_R] \quad (4)$$

siendo q_m la carga máxima intercambiada a lo largo del pico. De esta forma puede escribirse

$$\frac{i}{q_m} = k_s'(1-Q) \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E^{0'})}{RT}\right] \exp[-w(1-Q)] \quad (5)$$

Reordenando y tomando ln se obtiene que:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln[q_m k_s'] + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln\left[\frac{i}{(1-Q)}\right] + \frac{wRT}{(1-\alpha)F} (1-Q) \quad (6)$$

Utilizando $E^{0'} = -0.467$ V, y el valor experimental de q_m , es posible utilizar la ecuación anterior mediante el método de mínimos cuadrados, para ajustar los parámetros w , k_s' y α a los datos experimentales. Sin embargo, los picos obtenidos experimentalmente no se ajustan totalmente al modelo teórico anterior (ver Figura 13 y siguientes).

Dichas divergencias afectan a la región situada a potenciales más positivos del pico, fenómeno que será relacionado más adelante con la formación de monocapas heterogéneas. Por dicha razón, se ha utilizado q_m como un parámetro ajustable adicional en las ecuaciones anteriores, tal que si q_T es la carga total intercambiada durante el proceso de oxidación obtenida directamente mediante integración del voltograma, una vez eliminada la corriente de carga, debe cumplirse que $q_T \geq q_m$.

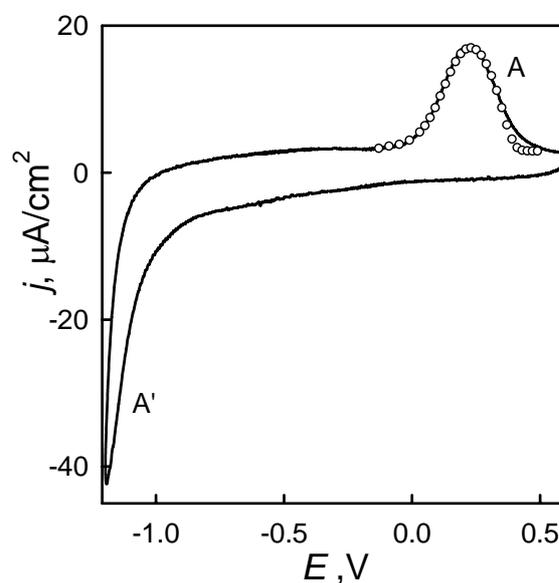


Figura 13. VC estacionario de una monocapa 8A5 sobre electrodo ITO. Con círculos se muestra la simulación del pico A, de acuerdo a la ec. (2), utilizando los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 2, y que han sido obtenidos mediante ajuste numérico de los datos experimentales a las ec. (3-6).

3. Efecto mediador y catalítico de M-Porfirina-EIM

En la Figura 13, se muestra un VC correspondiente a un electrodo ITO limpio modificado por una monocapa de 8A5, y con círculos la simulación del pico A, de acuerdo al modelo cinético previo. Los parámetros utilizados para dicha simulación, que se muestran en la Tabla 2, han sido obtenidos mediante ajuste numérico según el procedimiento descrito con anterioridad.

Como puede apreciarse, el modelo se adapta bastante bien a los datos experimentales, con excepción de la parte más positiva del pico, donde la corriente experimental disminuye de forma menos brusca que lo que predice el modelo.

Es de destacar el elevado valor negativo del parámetro de interacción w . Dado que este parámetro se define como $w = \lambda - \gamma$, su interpretación debe relacionarse o bien con un predominio de la repulsión entre moléculas de azobenceno ($|\lambda| > |\gamma|$, por lo que λ sería negativo en este caso), o bien con el predominio de la energía de atracción entre las formas reducidas y oxidadas del azobenceno ($|\lambda| < |\gamma|$, por lo que γ sería en este caso positivo).

El valor de la constante heterogénea aparente de velocidad k_s' , obtenida en esta Memoria, es próximo al publicado en la bibliografía,¹¹² de $1.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ para el pico de oxidación de otro derivado azobenceno depositado mediante SAM sobre oro a pH neutro.

	E^0, V	k_s', s^{-1}	α	w	$q_m, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$q_T, \mu\text{C}/\text{cm}^2$
8A5-ITO	-0.467	5.0×10^{-7}	0.51	-2.42	33	35
8A5-NiTSPPEIM (25 ciclos)	-0.467	9.0×10^{-6}	0.50	-2.0	51	59
8A5-NiTMPyPEIM (25 ciclos)	-0.467	4.0×10^{-5}	0.44	-1.05	57	93
8A5-NiTMPyPEIM (3 ciclos)	-0.467	6.0×10^{-5}	0.44	-1.05	58	100
8A5-CoTSPPEIM (25 ciclos)	-0.467	2.9×10^{-7}	0.44	-1.6	57	62

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos mediante ajuste numérico, empleados en la simulación del pico A.

2.2 Comportamiento electroquímico de una película LB de 8A5 depositada sobre NiTSPP-EIM.

En la Figura 14 se muestra, con línea negra, un VC estacionario realizado sobre una monocapa de 8A5 depositada sobre NiTSPP-EIM (25 ciclos). Con línea roja, como referencia, se muestra un VC correspondiente a una monocapa de 8A5 depositada directamente sobre ITO. Como puede apreciarse en la figura, los picos A y A' aparecen a sobrepotenciales inferiores para la película depositada sobre NiTSPP-EIM, fenómeno indicativo de la existencia de catálisis. En ambos voltagramas mostrados en la figura, el potencial más catódico es el mismo (-1.2V). La mayor área observada para el pico A en el caso de la película depositada sobre NiTSPP-EIM se debe a la mayor evolución del pico A' en la ventana de potenciales utilizada.

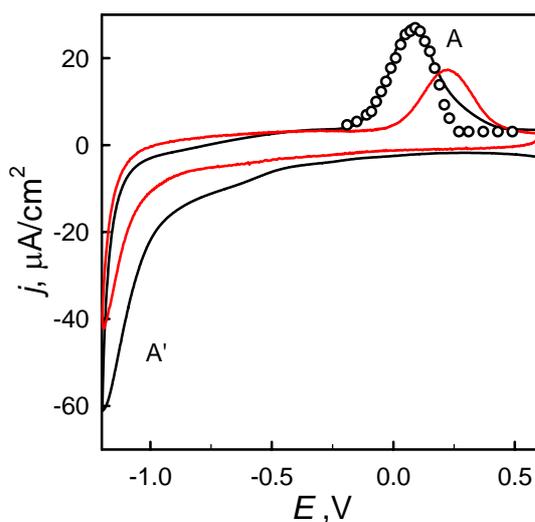


Figura 14. VC estacionario de una monocapa 8A5 depositada sobre NiTSPP-EIM (25 ciclos, en negro). En rojo, se muestra el VC de una monocapa 8A5 sobre electrodo ITO. Con círculos se muestra la simulación del pico A utilizando los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 2. El resto de las condiciones idénticas a las de las Figuras 1 y 13.

En dicha Figura 14 se muestra asimismo, mediante círculos, el resultado de la simulación del pico A, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste

numérico, según el modelo descrito con anterioridad (ver Tabla 2). Como en el caso anterior, aunque de forma más significativa, el modelo se desvía de los datos experimentales en la parte más positiva del pico. La comparación de los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para el ajuste de la Figura 14, con los obtenidos para la oxidación de 8A5 sobre ITO limpio, nos muestran un aumento de la constante heterogénea aparente de velocidad del orden de 18 veces (ver Tabla 2) para la monocapa depositada sobre NiTSPP-EIM, mientras que el coeficiente de transferencia α , y el parámetro de interacción w , se mantienen aproximadamente constantes.

2.3 Comportamiento electroquímico de una película LB de 8A5 depositada sobre NiTMPyP-EIM.

La porfirina NiTMPyP puede ser electrodepositada mediante el mismo procedimiento que el descrito con anterioridad para NiTSPP.⁷ Dicha electrodepositación ha sido realizada previamente en la bibliografía, observándose un comportamiento prácticamente idéntico al comentado con anterioridad para NiTSPP, por lo que no será descrito aquí. En la Figura 15 se muestran dos VC estacionarios correspondientes a sendas monocapas de 8A5 depositadas sobre NiTMPyP-25ciclos (línea negra) y NiTMPyP-3ciclos (línea roja). La línea verde corresponde a una monocapa de 8A5 depositada directamente sobre ITO.

La figura muestra como en los voltagramas de 8A5 depositado sobre NiTMPyP, el pico A de oxidación se transforma en un pico estrecho y puntiagudo. Asimismo, el potencial del pico A se desplaza del orden de 200mV hacia valores negativos, mientras que el pico A' se desplaza a su vez una cantidad semejante, si bien hacia potenciales positivos. El área bajo estos picos (carga intercambiada) aumenta considerablemente con respecto al voltagrama del azobenceno depositado directamente sobre ITO, debido a que aumenta la cantidad de moléculas que sufren proceso redox en la ventana de potenciales de trabajo (+0.5V/-1.2V). Asimismo, un nuevo par redox, picos B/B', puede ser observado en los voltagramas. El potencial de pico del pico B, en las condiciones experimentales de trabajo, es de -0.369V,

mientras que el del pico B' es de -0.564V. El punto medio entre estos potenciales es de -0.467 V, precisamente el potencial formal determinado en el apartado anterior para el 8A5. Por lo tanto, el par B/B' debe relacionarse también con la oxido-reducción de azobenceno. Un comentario adicional a este respecto se realizará más adelante.

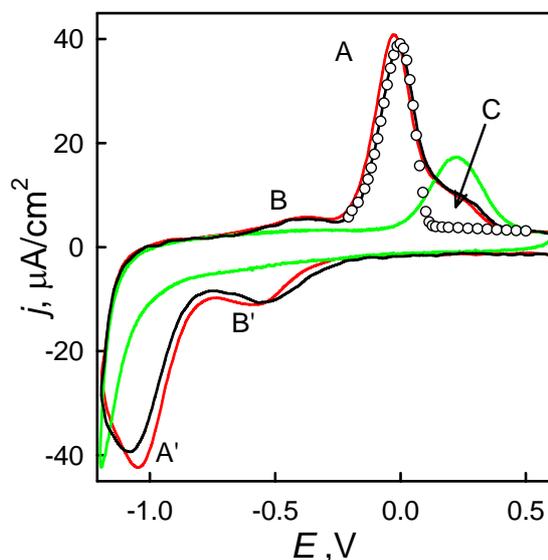


Figura 15. VCs estacionarios de monocapas de 8A5 depositadas sobre NiTMPyP-25ciclos (en negro) y NiTMPyP-3ciclos (en rojo); en verde se muestra el VC de una monocapa 8A5 sobre electrodo ITO. Con círculos se muestra la simulación del pico A utilizando los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 2. El resto de las condiciones idénticas a las de las Figuras 1 y 13.

En dicha Figura 15, se muestra además mediante círculos, el resultado de la simulación del pico A, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste numérico que se muestran en la Tabla 2. Como en el caso anterior, aunque ahora de forma más significativa, el modelo se desvía de los datos experimentales en la parte más positiva del pico. La comparación de los valores de los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste, con los obtenidos para la oxidación de 8A5 sobre ITO limpio, nos muestran un aumento del orden de 100 veces de la constante

3. Efecto mediador y catalítico de *M*-Porfirina-EIM

heterogénea aparente de velocidad. Asimismo, se observa la disminución del coeficiente de transferencia y el aumento del parámetro de interacción. Todos estos cambios en los parámetros cinéticos parecen indicar una modificación sustancial en la estructura del complejo activado del proceso, originada probablemente por la interacción electrostática entre el grupo ácido del azobenceno, y el electrodepósito de porfirina, a través de los grupos metil-piridina (cargados positivamente).

Así, es de resaltar la variación del parámetro de interacción w , desde -2.46 (ITO limpio) a -1.05 (NiTMPyP-EIM). Como se indicó anteriormente, este parámetro se define como $w = \lambda - \gamma$, y su valor negativo puede interpretarse como debido, o bien a un predominio de la repulsión entre moléculas de azobenceno ($|\lambda| > |\gamma|$), o bien al predominio de la energía de atracción entre las especies con estado de oxidación diferentes ($|\lambda| < |\gamma|$). Sin embargo, la interacción entre 8A5 y la matriz de NiTMPyP debe actuar, fundamentalmente, disminuyendo la energía de repulsión entre moléculas de azobenceno en cualquiera de sus estados de oxidación, lo que sugiere que es el parámetro λ el predominante en w , es decir $|\lambda| > |\gamma|$.

La influencia del espesor del electrodepósito de NiTMPyP (3 y 25 ciclos) se muestra en la Figura 15, y los parámetros de ajuste se dan en la Tabla 2. Como puede observarse, la cinética es más rápida conforme el espesor es más pequeño, si bien el coeficiente de transferencia y el parámetro de interacción permanecen constantes.

La estructura compleja de los voltagramas de azobenceno sobre NiTMPyP-EIM puede relacionarse con la heterogeneidad de la monocapa formada. Así, sobre este soporte, el 8A5 parece organizarse en tres formas o estructuras diferentes. Estas serían: i) las que originan el par B/B' (ver Figura 15), donde no puede descartarse la formación del isómero cis del azobenceno,^{99,100} ii) las que originan el par principal A/A', afectadas por interacciones específicas con el soporte, y iii) las que dan lugar al hombro designado por C en la Figura 15, cuya posición coincide

con la señal electroquímica del 8A5 sobre un ITO limpio, y que podría relacionarse con moléculas no interaccionantes con el electrodeposición de porfirina.

2.4 Comportamiento electroquímico de una película LB de 8A5 depositada sobre CoTSPP-EIM.

En la Figura 16 se muestra, en negro, el primer VC correspondiente a una monocapa de 8A5 depositada sobre CoTSPP-EIM (25ciclos). Con línea verde, como referencia, se muestra un VC correspondiente a una monocapa de 8A5 transferida directamente sobre ITO. Con círculos se muestra la simulación del pico A utilizando los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 2. La línea rosa representa el primer VC realizado sobre CoTSPP-EIM (25 ciclos) en ausencia de 8A5. El resto de las condiciones idénticas a las de las Figuras 1 y 13.

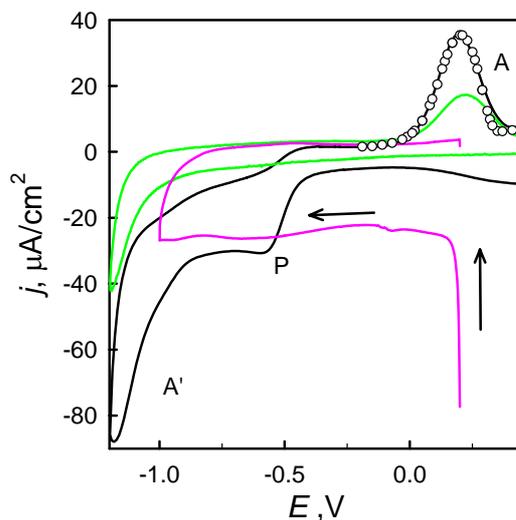


Figura 16. VC estacionario de una monocapa 8A5 depositada sobre CoTSPP-EIM (25ciclos, en negro). Con línea verde se muestra el VC de una monocapa 8A5 sobre electrodo ITO. Con círculos se muestra la simulación del pico A utilizando los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 2. La línea rosa representa el primer VC realizado sobre CoTSPP-EIM (25 ciclos) en ausencia de 8A5. El resto de las condiciones idénticas a las de las Figuras 1 y 13.

En el voltograma puede apreciarse en el barrido catódico, una meseta de corriente, P, que aparece a potenciales próximos a -0.5V. Esta corriente puede relacionarse con la reducción de la especie —Co(III)-O_2^- , formada previamente durante la electrodeposición. Dicha meseta de corriente desaparece paulatinamente

en ciclos sucesivos. En la Figura 16 se muestra además, con línea rosa, el primer voltograma realizado sobre CoTSPP-EIM (25 ciclos) en ausencia de 8A5. Dicho voltograma, realizado entre +0.2V y -1V, muestra la existencia de una meseta de corriente negativa de altura semejante a la observada en presencia de 8A5. El desplazamiento de la meseta de corriente hasta potenciales próximos a +0.5V, para la película depositada sobre CoTSPP-EIM, es indicativo de la inhibición de la reducción Co(III)-O_2^- en presencia de azobenceno.

En dicha Figura 16 se muestra además, con círculos, el resultado de la simulación del pico A, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste numérico, según el modelo descrito con anterioridad (ver Tabla 2). Las desviaciones observadas entre datos experimentales y las predicciones del modelo a altos sobrepotenciales son inferiores a los casos anteriores. La constante heterogénea aparente de velocidad es del mismo orden de magnitud para la oxidación de 8A5 sobre CoTSPP-EIM y sobre ITO limpio (ver Tabla 2).

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que los diferentes electrodepósitos de Ni- y Co-porfirina son excelentes mediadores de los procesos redox del viológeno. El aumento en la separación entre los potenciales de pico de los procesos A y B que se detecta en presencia de porfirinas, indica la estabilización del radical-cation del viológeno.

Los electrodepósitos de CoTSPP y CoTMPyP acumulan oxígeno en una magnitud proporcional a la cantidad de porfirina depositada. Dicho oxígeno puede ser eliminado mediante la acción electrocatalítica del viológeno transferido sobre dichos depósitos. Cuando el espesor del electrodepósito aumenta, puede detectarse la difusión lenta del oxígeno hacia la capa externa del viológeno, donde se produce la electrocatálisis.

Por el contrario, la acción catalítica del electrodepósito de porfirina sobre la cinética de azobenceno es específica de cada derivado de porfirina, si bien los dos

derivados de Ni-porfirina analizados actúan acelerando el proceso, no observándose acción catalítica cuando se utiliza CoTSPP. En concreto, las películas de NiTMPyP aceleran la cinética del azobenceno del orden de 100 veces, en función del espesor del electrodepósito formado. Asimismo, los electrodepósitos de NiTMPyP actúan aumentando la cantidad de azobenceno que puede ser oxido-reducido en la ventana de potenciales de trabajo, de forma que la carga total intercambiada durante el proceso de oxidación, en este caso, es bastante próxima a la teórica, determinada a partir de la concentración superficial de 8A5 en la interfase aire-agua, en el momento de la transferencia (ver Tabla 2).

Bibliografía

- (1) Taha, Z.; Malinski, T. *Nature* **1992**, 358, 672.
- (2) Licht, S.; Myung, N. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 954.
- (3) Law, K.-Y. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449.
- (4) Basu, J.; Rohatgi-Muherjee, K. K. *Solar Energ. Mater.* **1991**, 21, 317.
- (5) Ramachandraiah, G.; Bedioui, F.; Devynck, J.; Serrar, M.; Bied-Charreton, C. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 319, 395.
- (6) Saito, M.; Endo, A.; Shimizu, K.; Sato, G. P. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3021.
- (7) Trevin, S.; Bedioui, F.; Devynck, J. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 408, 261.
- (8) Ciszewski, A.; Milczarek, G. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 413, 137.
- (9) Fish, J. R.; Kubaszewski, E.; Peat, A.; Malinski, T.; Kaczor, J. F.; Kus, P.; Czuchajowski, L. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 795.
- (10) Bedioui, F.; Trevin, S.; Devynck, J.; Lantoine, F.; Brunet, A.; Devynck, M. A. *Biosens. Bioelectronic* **1997**, 12, 205.
- (11) Pontie, M.; Lecture, H.; Bedioui, F. *Sens. Actuators, B* **1999**, 56, 1.
- (12) Pontie, M.; Gobin, C.; Pauporte, T.; Bedioui, F.; Devynck, J. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 411, 175.
- (13) Pereira-Rodrigues, N.; Albin, V.; Koudelka-Hep, M.; Auger, V.; Pailleret, A.; Bedioui, F. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 922.
- (14) Trevin, S.; Bedioui, F.; Villegas, M. G. G.; BiedCharreton, C. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 923.
- (15) Roslonek, G.; taraszewska, J. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 325, 285.
- (16) Ciszewski, A. *Electroanal.* **1995**, 7, 1132.
- (17) Roslonek, G.; taraszewska, J. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1887.
- (18) Bukowska, J.; Roslonek, G.; taraszewska, J. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 403, 47.
- (19) Griveau, S.; Gulppi, M.; Bedioui, F.; Zagal, J. H. *Solid State Ionics* **2004**, 169, 59.
- (20) Ciszewski, A.; Milczarek, G. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 426, 125.
- (21) Ciszewski, A.; Milczarek, G. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 469, 18.
- (22) Ureta-Zañartu, M. S.; Berrios, C.; Pavez, J.; Zagal, J.; Gutierrez, C.; Marco, J. F. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 553, 147.
- (23) Ren, J.; Zhang, H.; Ren, Q.; Xia, C.; Wan, J.; Qin, Z. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 504, 59.
- (24) Bae, Z. U.; Lee, J. H.; Chang, H. Y.; Lee, S. H. *Anal. Sci.* **1999**, 795.
- (25) Malinski, T.; Ciszewski, A.; Bennett, J.; Fish, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 2008.
- (26) Behnisch, R.; Hanack, M. *Synthetic Metals* **1990**, 36, 387.
- (27) Martin, M. T.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* **1996**, 12, 6554.
- (28) Perez-Morales, M.; Pedrosa, J. M.; Martin, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 4457.
- (29) Jeong, D. J.; Kim, W. S.; Choi, Y. K.; Sung, Y. E. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 511, 79.
- (30) Kuhn, H.; Försterling, H. D. *Principles of Physical Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- (31) Pedrosa, J. M.; Martin, M. T.; Camacho, L.; Prieto, I.; Möbius, D. *Electrochem. Commun.* **2000**, 2, 276.

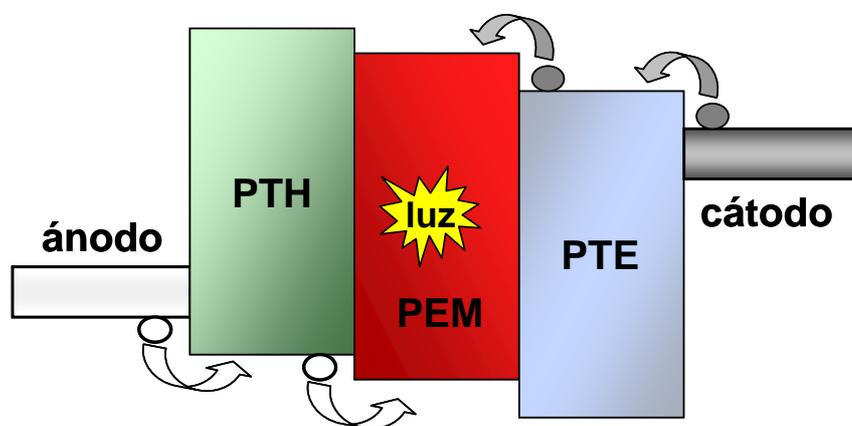
- (32) Pedrosa, J. M.; Dooling, C. M.; Richardson, T. H.; Hyde, R. K.; Hunter, C. A.; Martin, M. T.; Camacho, L. *Langmuir* **2002**, *18*, 7594.
- (33) Kuester, S. N.; McGuire, M. M.; Drew, S. M. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 13.
- (34) Savenije, T. J.; Kocorst, B. M.; Schaafsma, T. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 720.
- (35) Li, W.; Wamser, C. C. *Langmuir* **1995**, *11*, 4061.
- (36) Wolberg, A.; Manassen, J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2982.
- (37) Pang, D.; Wang, Z.; Cha, C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *325*, 219.
- (38) Mouahid, O. E.; Rakotondrainibe, A.; Crouigneau, P.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *455*, 209.
- (39) Hahn, F.; Floner, D.; Beden, B.; Lamy, C. *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1631.
- (40) Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F. *J. Power Source* **2000**, *87*, 125.
- (41) Zhang, Y. H.; Chen, D. M.; He, T.; Liu, F. C. *Spectrochim. Acta A* **2003**, *59*, 87.
- (42) Li, X. Y.; Czernuszewicz, R. S.; Kincaid, J. R.; Su, Y. O.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 31.
- (43) M'Bareck, C.; Nguyen, Q.; Metayer, M.; Saiter, J.; Garda, M. *Polymer* **2004**, *45*, 4181.
- (44) Jones, D. H.; Hinman, A. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1503.
- (45) Tong, Z.; Shichi, T.; Takagi, K. *Materials Letters* **2003**, *57*, 2258.
- (46) Surca, A.; Orel, B.; Pihlar, B.; Bukovec, P. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 83.
- (47) Ribo, J. M.; Rubires, R.; El-Hachemi, Z.; Farrera, J.-A.; Campos, L.; Pakhomov, G.; Vendrell, M. *Materials Scien. and Eng. C* **2000**, *11*, 107.
- (48) Scheidt, W. R.; Lee, Y. J. *Struct. Bonding* **1987**, *64*, 1.
- (49) Prendergast, K.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9728.
- (50) Shimomura, E. T.; Phillippi, M. A.; Goff, H. M.; Scholz, W. F.; Reed, C. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, *103*, 6778.
- (51) Udalt'sov, A. V.; Kazarin, L. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *96*, 99.
- (52) Udalt'sov, A. V.; Kazarin, L. A.; Sinani, V. A.; Sweshnikov, A. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *151*, 105.
- (53) Hua-Ming, L.; Jin-Cheng, L.; Fang-Ming, Z.; Shang-An, L. *Polym Int* **2001**, *50*, 421.
- (54) Blanco, C.; Rodriguez, L.; Velazquez, M. *Langmuir* **1997**, *13*, 1938.
- (55) Rhodes, C.; Frech, R. *Solid State Ionics* **1999**, *121*, 91.
- (56) Brown, K. L.; Shaw, J.; Ambrose, M.; Mottola, H. A. *Microchem. J.* **2002**, *72*, 285.
- (57) Trollund, E.; Ardiles, P.; Aguirre, M. J.; Biaggio, S. R.; Rocha-Filho, R. C. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2303.
- (58) Griveau, S.; Pavez, J.; Zagal, J. H.; Bedioui, F. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 75.
- (59) Jasinski, R. *Nature* **1964**, *201*, 1212.
- (60) Buttry, D.; Anson, F. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 59.
- (61) Perez, E. F.; Neto, G.; Tanaka, A. A.; Kubota, L. T. *Electroanal.* **1998**, *10*, 111.
- (62) Zagal, J.; Herrera, P. *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 449.
- (63) Kimura, M.; Yamaguchi, Y.; Koyama, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *J. Phorphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 307.
- (64) Tse, Y. H.; Janda, P.; Lam, H.; Lever, A. B. P. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 981.
- (65) Li, H.; Guarr, T. F. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 189.

- (66) Mouahid, O. E.; Coutanceau, C.; Belbsir, E. M.; Crouigneau, P.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *426*, 117.
- (67) Coutanceau, C.; Crouigneau, P.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 389.
- (68) Ortiz, B.; Park, S.-M.; Doddapaneni, N. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1800.
- (69) Griveau, S.; Bedioui, F. *Electroanal.* **2001**, *13*, 253.
- (70) Beck, F. *J. Appl. Electrochem.* **1977**, *7*, 239.
- (71) Zagal, J.; Bindra, P.; Yeager, E. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1506.
- (72) Behl, W. K.; Toni, E. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *31*, 63.
- (73) Lian, K.; Thorpe, S. J.; Kirk, D. W. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2029.
- (74) Liu, T.-C.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2829.
- (75) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997.
- (76) Shi, C.; Anson, F. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9564.
- (77) Steiger, B.; Shi, C.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2107.
- (78) Jayashree, R. S.; Kamath, P. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 961.
- (79) Pejova, B.; Isahi, A.; Najdoski, M.; Grozdanov, I. *Materials Res. Bull.* **2001**, *36*, 161.
- (80) Gorer, S.; Hodes, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5339.
- (81) Hasegawa, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9009.
- (82) Mielczarski, J. A.; Mielczarski, E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3206.
- (83) Mockenhaupt, C.; Zeiske, T.; Lutz, H. D. *J. Mol. Struct.* **1988**, *443*, 191.
- (84) Elumalai, P.; Vasan, H. N.; Munichandraiah, N. *J. Power Sources* **2001**, *93*, 201.
- (85) Ismail, J.; Ahmed, M. F.; Kamath, P. V. *J. Solid.State Chem.* **1995**, *114*, 550.
- (86) Laget, V.; Hornick, C.; Rabu, P.; Drillon, M.; Turek, P.; Ziessel, R. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1024.
- (87) Lin, H.-K.; Chiu, H.-C.; Tsai, H.-C.; Chien, S.-H.; Wang, C.-B. *Catalysis Letters* **2003**, *88*, 169.
- (88) Christoskova, S. G.; Stoyanova, M.; Georgieva, M. *Appl. Catal. A* **2001**, *208*, 235.
- (89) Meunier, B.; Robert, A.; Pratviel, G.; Bernadou, J. *The Porphyrin Handbook*; Academic Press: San Diego, 2000; Vol. 4.
- (90) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Verlag-VCH: New York, 1989.
- (91) Zagal, J. H. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 89.
- (92) Bedioui, F.; Devynck, J.; C.Bied-Charreton. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 30.
- (93) Zilbermann, I.; Hayon, J.; Maimon, E.; Ydgar, R.; Korin, E.; Bettelheim, A. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 862.
- (94) Ralph, T. R.; Hitchman, M. L.; Millington, J. P.; Walsh, F. C. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *375*, 1.
- (95) Gulppi, M.; Griveau, S.; Bedioui, F.; Zagal, J. H. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3397.
- (96) Mu, X. H.; Schultz, F. A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *361*, 49.
- (97) Bird, C. L.; Kuhn, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- (98) *Photochromism*; Dür, H.; Bouas-Laurent, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- (99) Liu, F. C.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Chem. Lett.* **1990**, 2177.
- (100) Liu, Z. F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Nature* **1990**, *347*, 658.

- (101) Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Langmuir* **1989**, *5*, 1378.
- (102) Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Langmuir* **1990**, *6*, 672.
- (103) Pedrosa, J. M.; Martin, M. T.; Camacho, L.; Möbius, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583.
- (104) Fernández, A. J.; Martin, M. T.; Ruiz, J. J.; Muñoz, E.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6799.
- (105) Fernández, A. J.; Ruiz, J. J.; Camacho, L.; T., M. M.; Muñoz, E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5573.
- (106) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (107) Liu, F. C.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *324*, 259.
- (108) Liu, Z.; Zhao, C.; Tang, M.; Cai, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17337.
- (109) Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19.
- (110) Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 382, 111.
- (111) Rodríguez, R.; Muñoz, E.; Ruiz, J. J.; Avila, J. L.; Camacho, L. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *358*, 127.
- (112) Yu, H. Z.; Wang, Y. Q.; Cheng, J. Z.; Zhao, J. Z.; Cai, S. M.; Inokuchi, H.; Kujishima, A.; Liu, Z. F. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *395*, 327.

Capítulo 5

Propiedades Fluorescentes de Películas Delgadas de Porfirinas. Dispositivos Electroluminiscentes



PROPIEDADES FLUORESCENTES DE PELÍCULAS DELGADAS DE PORFIRINAS PREPARADAS MEDIANTE DIVERSOS MÉTODOS

Introducción

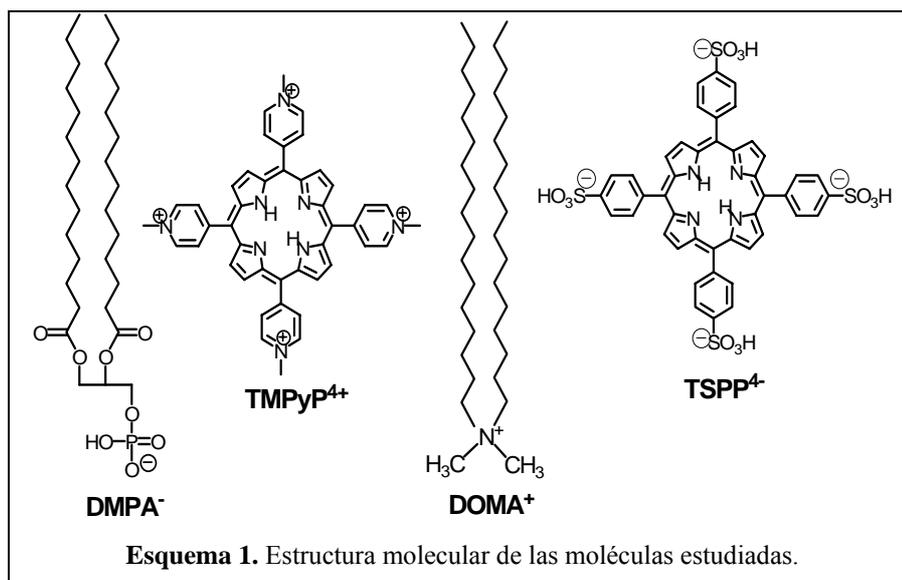
En la revisión bibliográfica realizada en la Sección 2 de la Introducción de esta Memoria, hemos comprobado que la fluorescencia ha servido de gran utilidad para la caracterización de diversas organizaciones moleculares de las moléculas de porfirina en diferentes entornos. En el trabajo realizado en esta Tesis, tenemos la ventaja de conocer algunas de las posibles organizaciones de las porfirinas TSPP y TMPyP preparadas en películas delgadas, en particular mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (LB), lo que, en principio, podría facilitarnos el entendimiento de las transiciones electrónicas de las moléculas de porfirina bajo estado de excitación. Asimismo, este punto de partida puede servirnos de ayuda para las respuestas dadas por las películas delgadas formadas por estos colorantes y preparadas por otros métodos de deposición, tales como *disolución casting* o *spin coating*. En la Sección 2 de este Capítulo, se relacionarán los resultados aquí obtenidos con la respuesta electroluminiscente de las diferentes películas.

Experimental

Materiales. Los ácidos L- α -dimiristoilfosfatídico (DMPA) y el bromuro de dioctadecildimetilamonio (DOMA) fueron obtenidos de Sigma Chemical Co. Y usados tal y como se reciben. La tetra-(4-sulfonatofenil)-porfirina (TSPP) fue suministrada por Fluka, y la tetra-(1-metil-4-piridil)-porfirina (TMPyP) fue obtenida de Aldrich Chemical Co., ambas utilizadas sin posterior purificación. Las estructuras moleculares de estas moléculas están representadas en el Esquema 1. Como disolventes de esparcimiento de las mezclas TSPP/DOMA = 1:4 y TMPyP/DMPA = 1:4, se emplearon mezclas de CH₂Cl₂/CH₃OH/H₂O, relación 15:9:2 (v/v/v) y CHCl₃/CH₃OH, relación 3:1 (v/v), respectivamente. Los disolventes puros fueron obtenidos de Panreac (España) y Baker Chemicals

1. Propiedades fluorescentes de películas delgadas de porfirinas...

(Alemania) y usados sin mayor purificación. El agua para la subfase en la preparación de las monocapas en la interfase aire-agua y para la mezcla de disolventes, fue obtenida con una unidad Millipore Mill-Q, pretratada mediante un sistema de ósmosis reversa Millipore ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$).



Fabricación de películas LB. Las monocapas mixtas de TSPP/DOMA o TMPyP/DMPA, en una relación molar 1:4, fueron preparadas mediante coesparcimiento (la disolución mixta de ambos componentes)¹⁻⁴ sobre una subfase acuosa en una cuba de Langmuir (Nima) provista de un sistema dinamométrico tipo Wilhelmy, usando un plato de papel de filtro con objeto de obtener un mejor empapamiento. La temperatura de la subfase a pH 5.6, fue mantenida constante a 21°C. Después del coesparcimiento de la disolución mixta sobre la superficie acuosa, se dejaron 15 minutos para la evaporación del disolvente y las monocapas mixtas fueron comprimidas mediante una barrera de teflón con una velocidad de compresión de $\sim 0.1 \text{ nm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$ hasta conseguir una presión o área superficial constante: 0.40 nm^2 por molécula de DMPA, para la película mixta TMPyP/DMPA y, 0.80 y 0.32 nm^2 por molécula de DOMA para la de

TSPP/DOMA. En esta situación, las diferentes películas fueron transferidas sobre soportes de vidrio hidrofílico a una velocidad de transferencia de 5 mm/min.

Películas preparadas mediante spin-coating. Se utilizó un *spin-coater* de Chemat Technologies modelo KW-4, con la posibilidad de emplear dos revoluciones durante la deposición de la película sobre el sustrato.

Todas las películas depositadas sobre el sustrato de vidrio hidrofílico, bien mediante LB, *disolución casting* o *spin-coating*, fueron caracterizadas mediante espectroscopías de absorción, con luz polarizada (s y p) y no polarizada (incidencias normal y bajo ángulos de inclinación de 30 y 45°) y fluorescencia. Los espectros de emisión y excitación fueron recogidos con un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS 50B, cuya fuente de radiación es originada mediante una lámpara de pulso de Xenon, mientras que los espectros de absorción fueron obtenidos con un espectrofotómetro Varian Cary 100.

Resultados y Discusión

1. Propiedades espectroscópicas de las porfirinas en disolución orgánica.

En base a la clasificación de Stern, la porfirina TMPyP⁴⁺ es tipo *phyllo*, es decir, $Q_{x1,0} > Q_{y0,0}$, y posee la simetría D_{2h} típica de las porfirinas con base libre. Según se ha descrito anteriormente, las cargas positivas de sus grupos piridilo en las posiciones meso del anillo pueden estar deslocalizadas sobre el sistema π -conjugado de la porfirina cuando el anillo de la molécula se sitúa coplanar respecto al del sustituyente.⁵ En la Figura 1 (arriba) se muestran los espectros de absorción y fluorescencia de la TMPyP en medio acuoso y orgánico. Los espectros de absorción de la TMPyP en medio acuoso muestran una banda Soret ($\lambda_{\text{máx}} = 422$ nm) y cuatro bandas Q ($\lambda_{Qy1,0}$, $\lambda_{Qy0,0}$, $\lambda_{Qx1,0}$ y $\lambda_{Qx0,0}$ a 519, 554, 585, 640 nm, respectivamente), mientras que los espectros de emisión, cuando se excita en un rango de 400 a 495 nm, muestran dos bandas no bien resueltas, $Q^*_{x0,0}$ y $Q^*_{x0,1}$ a 674 y 710 nm. El hecho de que el máximo de las bandas de emisión se mantenga

constante con la longitud de onda de excitación indica, como es de esperar, la presencia de una única especie. Por su parte, los espectros de excitación (no mostrados) muestran el origen de aquellas bandas Q^* de emisión, principalmente debidas, como es esperado, a la fluorescencia de los estados $Q_{x1,0}$ y $Q_{x0,0}$ excitados, correspondiente a la transición electrónica $S_1 \rightarrow S_0$. Asimismo, la relación $Q^*_{0,0}/Q^*_{0,1} < 1$ indica que las curvas potenciales de los estados S_1 y S_0 están desplazados uno respecto del otro (regla de Frank-Condon).⁵⁻⁸

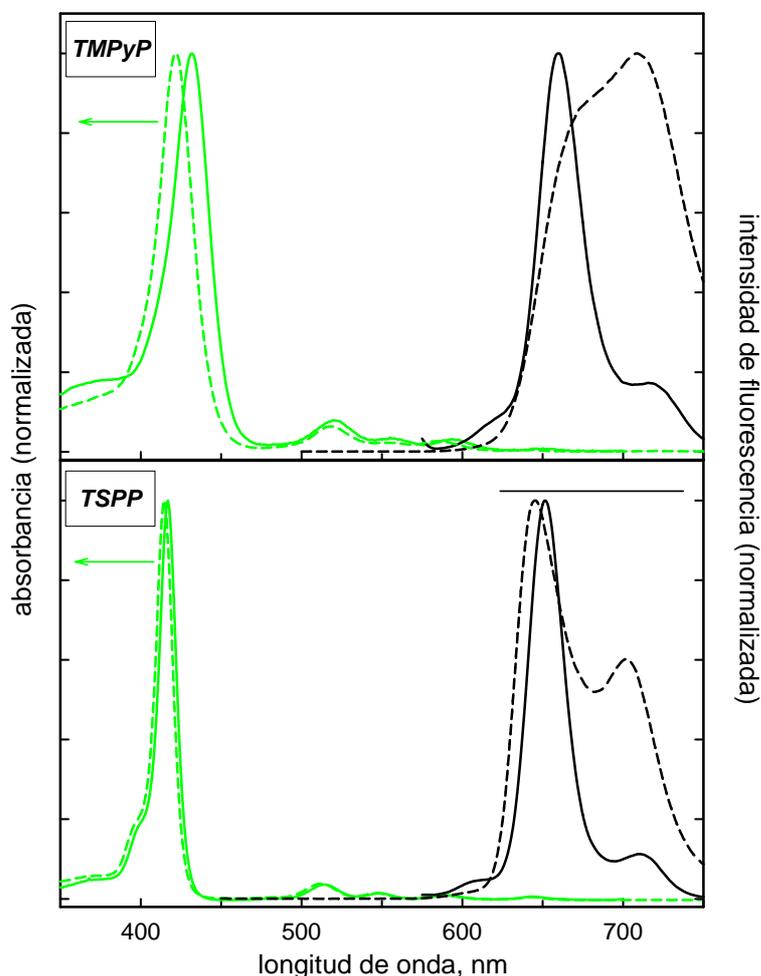


Figura 1. Espectros de emisión (en negro) y absorción (en verde) de disoluciones acuosas (líneas discontinuas) y orgánicas (líneas continuas) de TMPyP y TSPP, respectivamente. Todos los espectros han sido normalizados al máximo de intensidad.

Sin embargo, cuando cambiamos la polaridad del disolvente podemos observar algunos cambios en los espectros comentados anteriormente. Así, los máximos de absorción muestran un desplazamiento hacia el rojo, y la emisión muestra un destacado máximo a 660 nm correspondiente a la banda $Q^*_{x0,0}$ para la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

En el caso de la TSPP (Figura 1, abajo), nos encontramos con una porfirina tipo *etio*, cuyas bandas Q disminuyen monótonamente en intensidad. Su simetría, igual que la TMPyP, es D_{2h} , sin embargo, las cargas negativas de los grupos sulfonato, al igual que las porfirinas con cargas positivas sobre los nitrógenos de grupos amonio, no pueden deslocalizarse sobre el sistema π -conjugado.⁵ Además, en este caso la relación $Q^*_{0,0}/Q^*_{0,1} > 1$, lo que indica que las curvas de potencial de los estados S_0 y S_1 muestran configuraciones nucleares muy similares.⁵⁻⁸ Como en el caso anterior, la TSPP en disolución acuosa muestra un comportamiento ligeramente diferente al que se obtiene cuando cambiamos el disolvente: ligero desplazamiento de las bandas Soret y Q hacia el rojo, y aparición de una única banda de emisión a ~ 660 nm en lugar de las dos claramente definidas correspondientes $Q^*_{x0,0}$ y $Q^*_{x0,1}$ obtenidas en medio acuoso (646 y 702 nm, respectivamente). Los espectros de excitación, de nuevo, ponen de manifiesto el origen de la emisión debida a la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

2. Películas de Langmuir–Blodgett.

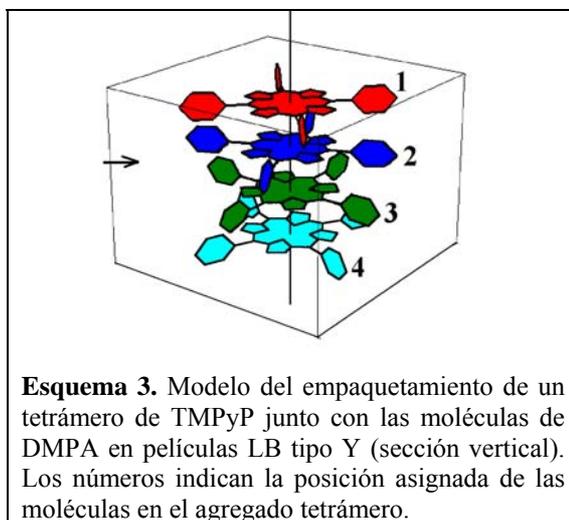
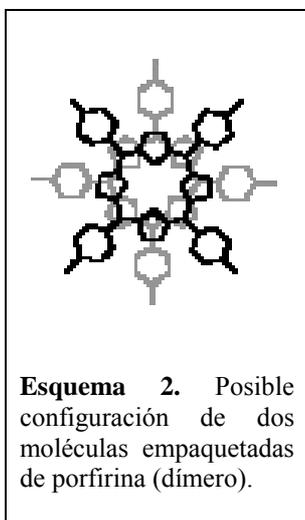
2.1 Películas LB de TMPyP/DMPA

En estudios previos,⁹ se demostró que la transferencia múltiple tipo Y de monocapas TMPyP:DMPA = 1:4 sobre vidrio hidrofílico ensamblaba una cierta cantidad de monómero, una fracción de dímero y una gran parte de tetrámero empaquetado de moléculas de porfirina en asociación *face-to-face* (tipo H) con máximos de absorción a 432, 422 y 400 nm, respectivamente. Aplicando el modelo de dipolos extendidos a los espectros medidos,¹⁰ se proponen modelos de configuración molecular del dímero y del tetrámero.

1. Propiedades fluorescentes de películas delgadas de porfirinas...

La estructura del dímero ha sido discutida en trabajos previos.^{1,2,11,12} El sistema TMPyP/DMPA, con relación molar 1:4, organiza en la interfase aire-agua dos especies diferentes en función de la presión superficial. De esta forma, encontramos forma monómero a presiones superficiales bajas ($\pi \leq 8$ mN/m; $A \geq 3.20$ nm² por molécula de TMPyP) y una monocapa de dímero a altas presiones superficiales ($\pi > 35$ mN/m; $A = 1.60$ nm² por molécula de TMPyP). La estructura particular del dímero se muestra en el Esquema 2, donde los anillos planos de las dos moléculas están girados 45° uno respecto del otro.

En el caso del *tetrámero*, los planos centrales, yaciendo paralelos respecto a la superficie del soporte, de dos porfirinas consecutivas están girados 22.5° uno respecto al otro, formando una hélice con objeto de minimizar el posible impedimento estérico entre los grupos positivos metil-piridil de las moléculas adyacentes, los cuales están orientados con su plano prácticamente perpendiculares con respecto al del anillo central de la porfirina (Esquema 3).



Las características espectroscópicas de absorción de las películas formadas se muestran en la Figura 2 (abajo). Se observa un claro desplazamiento de la banda Soret hacia el azul con una $\lambda_{\text{máx}} = 426$ nm, la aparición de un hombro a 390 nm, y

un ligero desplazamiento hacia el rojo de las bandas Q. Todo ello nos indica que la película presenta dos tipos de agregados junto a la forma monómero.

En la parte superior de la Figura 2 se muestran los espectros de emisión (excitando en la región de la banda Soret en un rango de 390 a 440 nm, líneas negras), así como los espectros de excitación (líneas rojas) a la longitud de onda correspondiente a los máximos de emisión (660 y 480 nm).

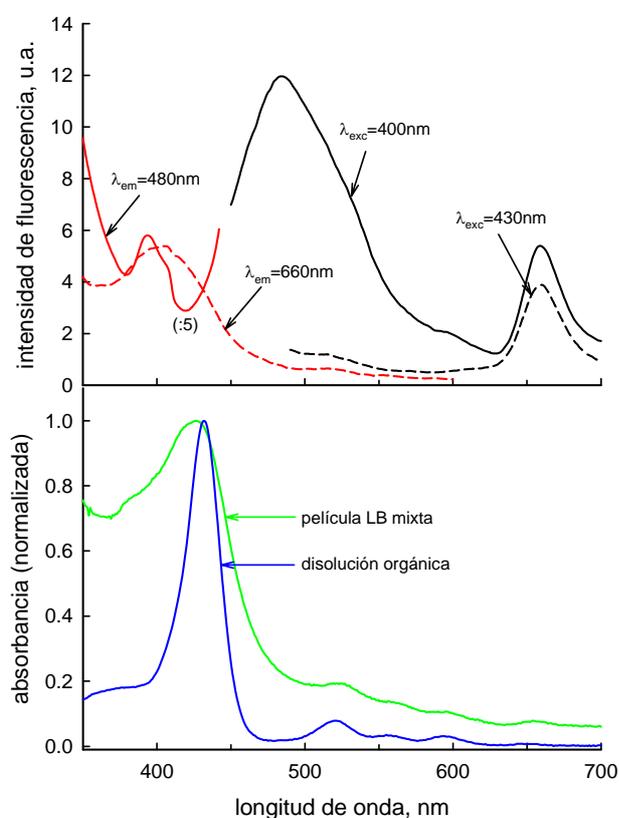


Figura 2. Espectros de emisión (en negro), excitación (en rojo), y absorción (en verde) de una película LB conteniendo multicapas mixtas de TMPyP/DMPA = 1:4. Como referencia, se muestra en azul el espectro de absorción de la disolución orgánica.

El fenómeno más sorprendente en estos resultados es la aparición de una banda ancha de emisión a 480 nm, ya que la de 660 nm es aquella detectada por la porfirina en disolución debida a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ de las bandas Q. Los

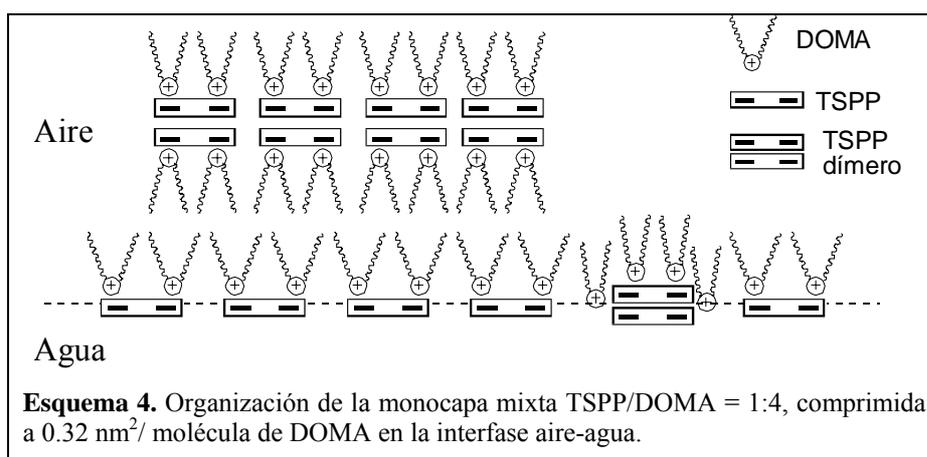
espectros de excitación muestran que el origen de las bandas de emisión se debe en gran medida (en comparación con los obtenidos en disolución, datos no mostrados) a la fluorescencia de la banda B de la porfirina en sus dos estados agregados-organizados, es decir, como dímero ($\lambda_{\text{dímero}} = 420 \text{ nm}$) y como tetrámero ($\lambda_{\text{tetrámero}} = 400 \text{ nm}$), además de aquella debida a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ del monómero (pequeña señal a 510 nm en el espectro de excitación). Ciertamente, el espectro no muestra las dos previsible bandas Q^* (675 y 710 nm), sino que aparece únicamente la banda $Q^*_{x0,0}$, pero desplazada hacia el azul (658 nm), efecto similar al que provoca el cambio del disolvente en los espectros de la disolución (ver Figura 1). Si bien, este fenómeno es contrario al observado para agregados H de TSPP, los cuales desdoblan sus bandas Q^* , desplazadas hacia el rojo, o para TCCP, cuyos agregados H muestran una sola banda Q^* en un máximo de onda intermedio a aquellos del monómero. Sin embargo, esos estudios fueron realizados en disolución acuosa y bajo efectos micelares.⁸

Esta banda ancha de emisión, en la región 480-550 nm, ha sido asociada a la transición $S_2 \rightarrow S_0$. Así, por ejemplo, compuestos tipo porfirinas, en particular (TBP)Zn, muestran tres tipos de emisiones:¹³ $S_2 \rightarrow S_0$ (emisiones bajo excitación a $\lambda_{\text{exc}} = 430$ y 450 nm), $S_1 \rightarrow S_0$ (bajo $\lambda_{\text{exc}} = 630 \text{ nm}$), y $T_1 \rightarrow S_0$ ($\lambda_{\text{exc}} = 790$ y 810 nm). La observación de la transición $S_2 \rightarrow S_0$ de la banda Soret es debida a que la velocidad de los procesos de decaimiento no radiativos, como la transición $S_2 \rightarrow S_1$, se ven ralentizados por la gran “brecha” de energía. Al igual que en nuestro caso, estos autores también observaron una intensidad fluorescente del proceso sorprendentemente alta. Asimismo, Yang y col.,¹⁴ estudiando las propiedades espectrales de una estructura bidimensional ordenada (ensamblaje de 5,10,15-tri(4-hidroxifenil)-20(4-hexadeciloxifenil) porfirina-TiO₂ nanopartículas), cuando se excitaba tanto en la región Soret como en la Q, además de la emisión de la banda de las moléculas de porfirina desprotonada (663 nm, mientras que en disolución a 659 nm), detectaron una nueva banda de emisión en la región de longitud de onda

más corta (554 nm). Esta nueva banda fue asociada a la formación de un tipo de organización en H, probablemente debido a un efecto de protonación.

2.2 Películas LB de TSPP/DOMA

La organización molecular de una matriz catiónica (DOMA) bajo la influencia de la presencia de una porfirina aniónica soluble en agua (TSPP), en monocapa mixta con relación molar 1:4, sobre la interfase aire-agua, ha sido descrita previamente en el Capítulo 3 de esta Tesis, así como en un trabajo de publicación.¹⁵ Resumiendo, comentaremos que los resultados experimentales obtenidos a partir de las isoterms π -A, espectroscopía de reflexión, BAM y análisis elipsométrico, confirman una transición de fase entre una monocapa y una tricapa, con una estructura bien definida a altas presiones superficiales. A $\pi > 33.5$ mN/m la película mixta se organiza en la interfase aire-agua en una tricapa ordenada, donde una bicapa de moléculas de DOMA, cuyos grupos polares retienen los dímeros de porfirina, se sitúan arriba de la monocapa mixta donde las moléculas de TSPP están principalmente como monómero, aunque hay una cierta fracción de dímero (Esquema 4). En comparación con el sistema descrito anteriormente,^{1,2} se destaca que si bien se obtienen dos estructuras ordenadas y reversibles, la diferente estructura molecular de la matriz lipídica conduce a un ordenamiento 3D distintivo.



1. Propiedades fluorescentes de películas delgadas de porfirinas...

Como se ha comentado anteriormente, a 0.80 nm^2 por molécula de DOMA, las moléculas de TSPP se organizan en la interfase aire-agua formando monómero y dímero, en fracciones aproximadamente iguales. Si esta organización se mantiene durante el proceso de transferencia de la monocapa al soporte de vidrio hidrofílico, debería ser detectado en el espectro de absorción. Efectivamente, tal y como se muestra en la Figura 3 (abajo), el espectro de absorción de la película LB en comparación con aquel en disolución orgánica, muestra una banda Soret con máximo a 421 nm y un hombro a 410 nm , así como un pequeño desplazamiento hacia el rojo de las bandas Q. Estas características, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la película mixta TMPyP/DMPA, sugieren la presencia TSPP-monómero y TSPP-dímero.¹⁵

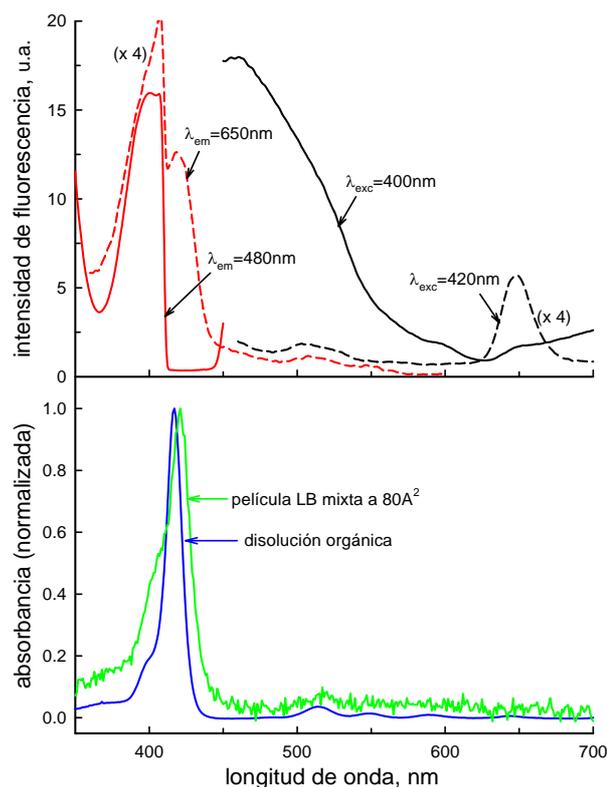


Figura 3. Espectros de emisión (en negro), excitación (en rojo), y de absorción (en verde) de una película LB de TSPP/DOMA = 1:4 transferida a 80 \AA^2 . También se representa en azul el espectro de absorción de la disolución orgánica.

Se considera que la organización del dímero es similar a aquella descrita para la TMPyP en su película mixta con DMPA (Esquema 2), donde los planos de los anillos de porfirina están planos respecto del soporte. Para confirmar esta disposición, se realizaron medidas de absorción con luz polarizada (s y p) bajo diferentes ángulos de inclinación. Los resultados se muestran en la Figura 4 (arriba).

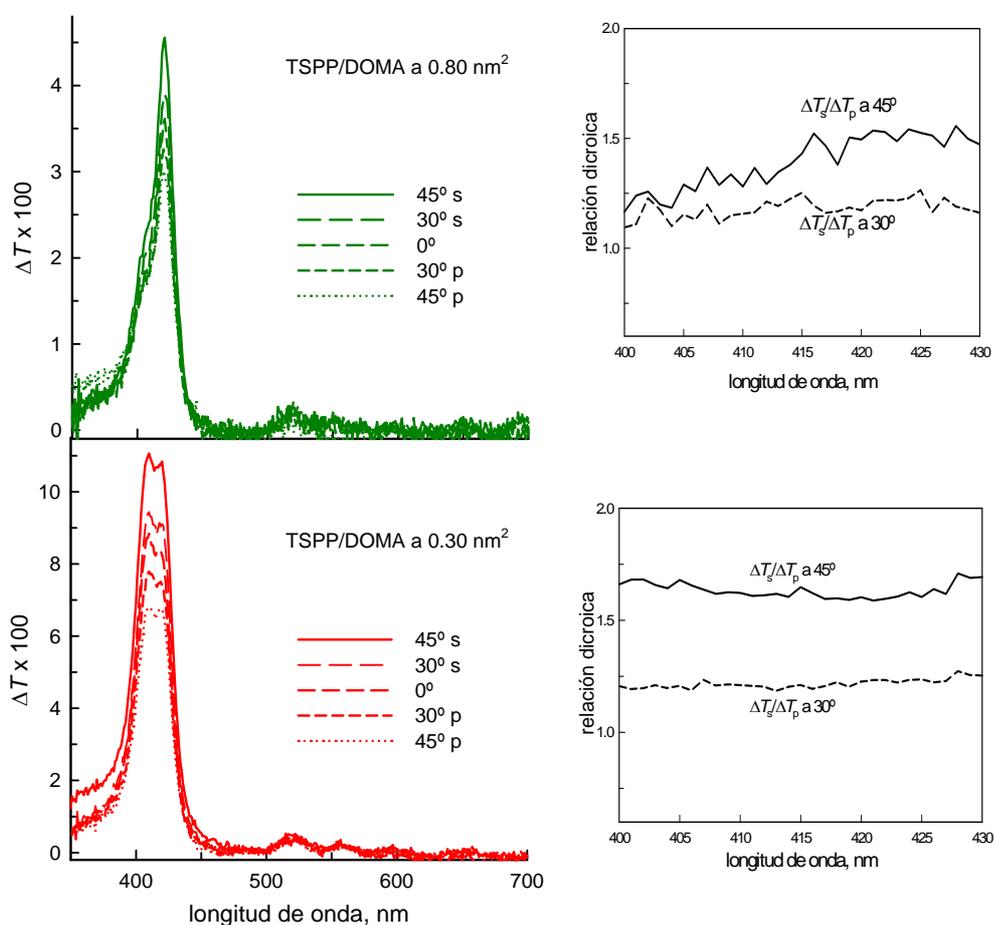


Figura 4. Espectros de absorción ($\Delta T \times 100$) bajo luz polarizada (s y p) y no polarizada, con diferentes ángulos de incidencia (0° , 30° , 45°) de películas LB de TSPP/DOMA transferidas a diferentes áreas superficiales. A la derecha se muestra la relación dicroica $\Delta T_s/\Delta T_p$ (a 30° y 45°) frente a la longitud de onda, en la región de la banda Soret.

Según la teoría de Vandevyver,¹⁶ cuando las moléculas de porfirina se sitúan planas con respecto al soporte, se obtienen para 30° y 45°, una relación diroica s/p de 1.19 y 1.50, respectivamente. Por tanto, puede afirmarse que en la monocapa transferida a 0.80 nm²/molécula de DOMA, las moléculas de TSPP, sea como monómero o como dímero, se sitúan aproximadamente planas respecto al soporte.

Estos agregados tipo H (*face-to-face*), tal y como se comentó anteriormente, podrían ser los responsables de la banda ancha de emisión que aparece cuando se excita a energías superiores (Figura 3, arriba: $\lambda < 400$ nm). Este fenómeno se confirma con los espectros de excitación de la Figura 3, donde bajo $\lambda_{em} = 480$ nm (línea roja continua; emisión de banda ancha), el espectro muestra la banda del agregado, mientras que bajo $\lambda_{em} = 650$ nm (línea roja discontinua; emisión de la banda Q) el espectro muestra una participación de las dos especies, monómero y dímero. El hecho de que la banda a 480nm sea incluso más ancha que aquella observada para el sistema TMPyP/DMPA pone de manifiesto que el ordenamiento del agregado sea más heterogéneo en la monocapa.

En el caso de la película LB transferida a 0.32 nm²/moléc. DOMA, se obtienen diferentes espectros de emisión en función de la longitud de onda de excitación (Figura 5, en negro), igual que ocurría para las transferencias a 0.8 nm²/moléc. DOMA (Figura 3). Este hecho es una clara evidencia de la presencia de diferentes especies fluorescentes. De hecho, el espectro de absorción de la película en comparación con aquel de la disolución orgánica (Figura 3, parte inferior) muestra claramente que la especie dominante en la tricapa es el agregado H. De esta forma, cuando se excita a la longitud de onda máxima del monómero (420 nm), se obtiene la emisión correspondiente, debida principalmente a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ (Figura 4, línea negra discontinua), mientras que excitando con energías mayores se observa la fuerte contribución procedente de la transición, presumiblemente, $S_2 \rightarrow S_0$ (línea negra continua). De nuevo, los espectros de excitación revelan el origen de esas bandas de emisión.

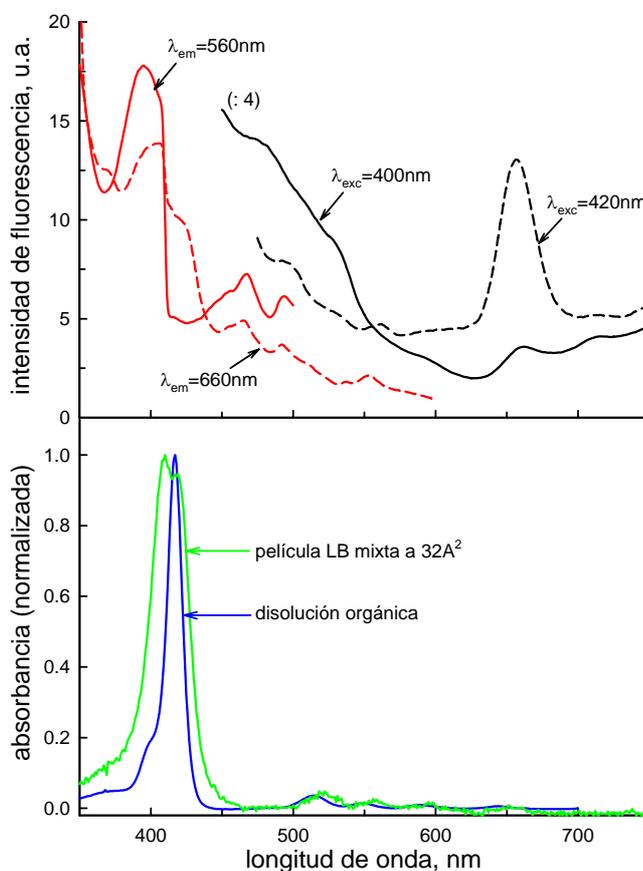


Figura 5. Espectros de emisión (en negro), excitación (en rojo), y absorción (en verde) de una película LB de TSPP/DOMA = 1:4 transferida a 32 \AA^2 . Asimismo, se muestra como referencia en azul el espectro de absorción de la disolución orgánica.

Asimismo, la relación dicroica obtenida de los espectros registrados usando luz polarizada (Figura 4, abajo), revelan la orientación preferentemente plana de los anillos de las moléculas de TSPP tanto en su forma monómero ($\lambda_{\text{monómero}} = 420 \text{ nm}$) como del agregado H ($\lambda_{\text{dímero}} = 410 \text{ nm}$) en la tricapa transferida sobre vidrio hidrofílico. Además, mediante la comparación de los espectros de reflexión y de transmisión, se comprueba que la organización de la película mixta en la interfase aire-agua se conserva durante el proceso de transferencia sobre el soporte sólido (Figura 6).

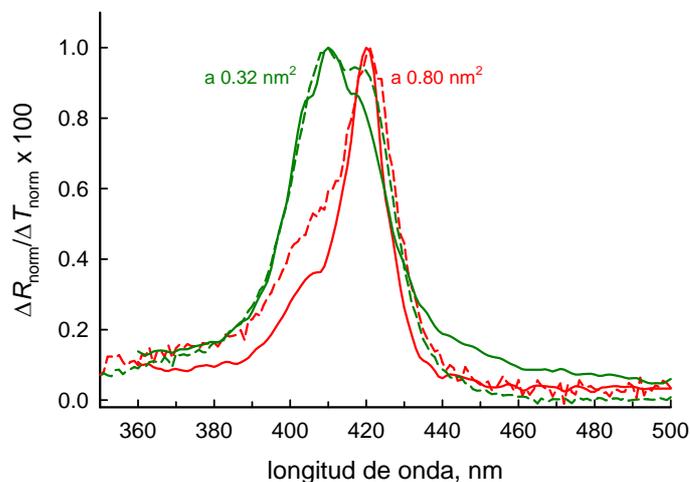


Figura 6. Comparación de los espectros normalizados de reflexión (líneas continuas) y transmisión (líneas discontinuas) de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett formadas en la interfase aire-agua y sobre soporte sólido, a 0.8 nm²/moléc. DOMA (líneas rojas) y 0.32 nm²/moléc. DOMA (líneas verdes).

3. Películas delgadas preparadas por *disolución casting* y *spin-coating*.

La utilización de estos métodos tiene el propósito de preparar las películas de una forma más rápida y práctica que mediante Langmuir-Blodgett. Sin embargo, no hay un control de la organización de una manera premeditada, de las moléculas colorantes en la película, como son las porfirinas. Asimismo, para conseguir películas con un cierto espesor, se necesita una elevada concentración del colorante en la disolución. A diferencia de las condiciones orgánicas de las disoluciones empleadas para la formación de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett, en estos casos se han empleado disoluciones con carácter más polar, como mezclas metanol/agua. A continuación se describen los resultados espectroscópicos obtenidos para las dos porfirinas, TSPP y TMPyP.

3.1 TSPP

En la Figura 7 se representan los espectros de emisión (líneas negras) y excitación (líneas rojas), a diferentes longitudes de onda ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ y 380 nm y λ_{em}

= 680 y 545 nm, para *casting*; $\lambda_{exc} = 400$ y 408 nm y $\lambda_{em} = 660$ y 490 nm, para *coating*), registrados para la película de TSPP preparada por *disolución casting* (Fig. 7a) y *spin-coating* (Fig. 7b). Asimismo, se comparan los espectros de absorción (Fig. 7c) de la disolución de partida con aquel de la película (líneas azul y verde, respectivamente).

Los datos de absorción ponen de manifiesto la formación de un agregado durante el proceso de preparación de la película por uno u otro método (los espectros de absorción de la película *casting* y *spin-coating* presentan similares características), identificado por: desplazamiento hacia el azul de la banda Soret, ensanchamiento de la misma y, desplazamiento hacia el rojo de las bandas Q. El tipo de agregación podría ser aquel descrito para las películas LB (agregado H, donde los planos de la porfirina están paralelos respecto al soporte), si bien el desplazamiento hacia el rojo de las bandas Q es ligeramente mayor.

En cuanto a los espectros de fluorescencia, en ambas películas se obtienen similares características, como son la emisión a 684 nm ($S_1 \rightarrow S_0$, a una longitud de onda intermedia de aquellas dos observadas en disolución, ver Figura 1, indicando la presencia de agregados) y a aproximadamente 500 nm ($S_2 \rightarrow S_0$). Las diferencias se encuentran, sin embargo, en las intensidades así como en la relación de las mismas entre las dos bandas de emisión: $I_{em,spin} \gg I_{em,cast}$, $(I_{500}/I_{685})_{spin} \gg (I_{500}/I_{685})_{cast} > 1$. La variación en intensidad debe ser atribuida a una concentración superficial diferente de las películas formadas por ambos métodos. Sin embargo, las diferentes relaciones entre las bandas podría deberse a procesos no radiativos entre las porfirinas por una diferente organización. De hecho, cuando medimos los espectros de transmisión bajo luz polarizada a diferentes ángulos de incidencia (Figura 8), se obtienen valores para la relación dicróica $\Delta T_s/\Delta T_p$ que se desvían de aquellos esperados para una orientación plana,¹⁶ como cabe esperar de la técnica de deposición empleada, donde no existe control sobre la organización de las moléculas en la película.

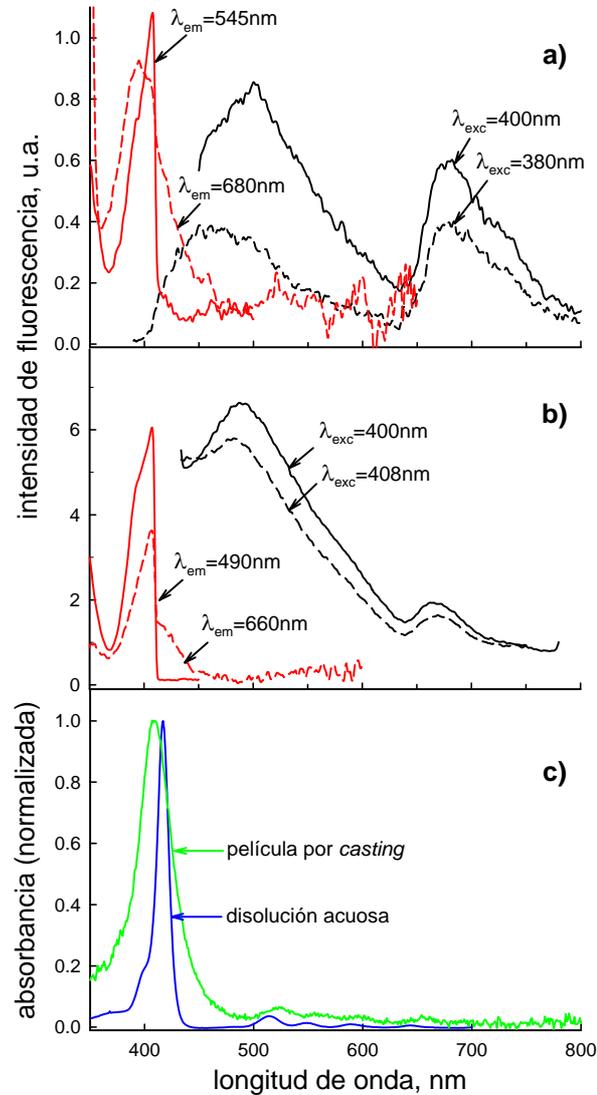


Figura 7. Espectros de emisión (en negro) y excitación (en rojo), de las películas de TSPP preparadas por a) *disolución casting* y b) *spin-coating*. En c) se muestra el espectro de absorción de la película de TSPP preparada por *disolución casting* (en verde) y como referencia el espectro de absorción de la disolución acuosa (en azul).

Por otra parte, los espectros de excitación correspondientes a las longitudes de onda cercanas a los máximos de emisión (Figura 7, líneas rojas), nos muestran los orígenes de dichas bandas, comprobándose que es la banda Soret del agregado la

responsable de las emisiones obtenidas. Sólo una pequeña fracción del espectro de excitación corresponde a una forma monómero responsable de la banda Q* a 685 nm.

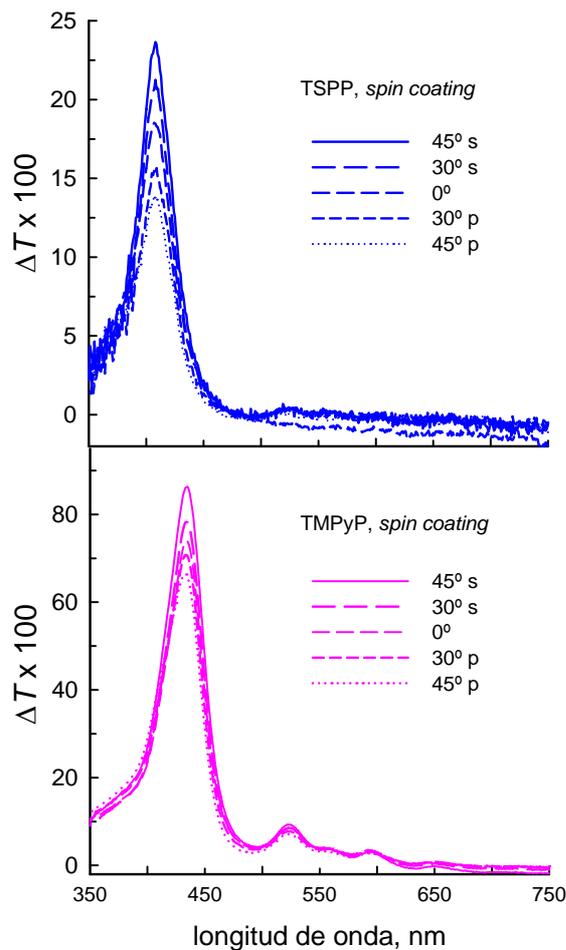


Figura 8. Espectros de absorción ($\Delta T \times 100$) bajo luz polarizada (s y p) y no polarizada, con diferentes ángulos de incidencia (0° , 30° , 45°) de películas de TSPP y TMPyP preparadas por *spin-coating*.

3.2 TMPyP

En este caso, teniendo en cuenta lo observado anteriormente para las películas LB y aquellas de TSPP, se prevé que las propiedades espectroscópicas de las

películas de TMPyP preparadas mediante *disolución casting* y *spin-coating* serán similares a las observadas para TSPP. Sin embargo, nos encontramos con diferencias sorprendentes entre ambas películas y todas aquellas que hemos descrito anteriormente.

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las películas anteriores, se registraron los espectros de transmisión de una película de TMPyP preparada por *spin-coating*, bajo luz polarizada, a diferentes ángulos de incidencia (Figura 8, abajo). Al igual que ocurre con la película de TSPP, se obtienen valores para la relación dicroica $\Delta T_s/\Delta T_p$ que se desvían de aquellos esperados para una orientación plana.¹⁶

Por último, en la Figura 9 se muestran los espectros de emisión y excitación (en negro y rojo, respectivamente) y de absorción (línea verde) de la película de TMPyP preparada por *disolución casting*.

Los rasgos característicos de estos espectros son: i) no hay emisión de una banda ancha en la región azul del espectro de fluorescencia (450–500 nm); ii) la variación de la longitud de onda de excitación no produce cambio alguno en el espectro de emisión, por lo que se tiene una sola especie emisora; iii) los máximos de las bandas Q* de emisión, 652 y 715 nm, están ligeramente desplazados hacia el rojo respecto aquellos en disolución acuosa (645 y 708 nm, respectivamente, en Figura 1), si bien en esta película las dos bandas están muy bien resueltas; iv) la relación de las bandas de emisión $Q^*_{x0,0}/Q^*_{x0,1}$ es menor que uno; v) el espectro de excitación obtenido a la longitud de onda máxima de emisión, registra, como es esperado, las bandas Q origen de la emisión; vi) el espectro de absorción de la película soportada respecto al de disolución muestra un muy ligero desplazamiento de la banda Soret hacia el rojo ($\lambda_{\text{máx}} = 434$ nm), un hombro a 410 nm, y ningún desplazamiento de las bandas Q.

En el caso de las películas de TMPyP preparadas mediante *spin-coating*, los espectros de fluorescencia (emisión y excitación) presentan un perfil similar al discutido previamente para la película *casting*.

A diferencia de los estudios descritos anteriormente, este sistema parece tener unas propiedades fluorescentes similares a las de disolución, si bien en este caso podríamos decir que se mejoran (véase la definición de las bandas Q*). Por otra parte, la fracción de agregado parece ser no fluorescente, tal y como se ha descrito en la bibliografía para algunos agregados de porfirinas, lo que pone de manifiesto que la organización del agregado H que se detecta en absorción no presenta la misma organización que aquel definido en las películas LB y, como consecuencia la emisión de la banda Soret no se produce (transición $S_2 \rightarrow S_0$).

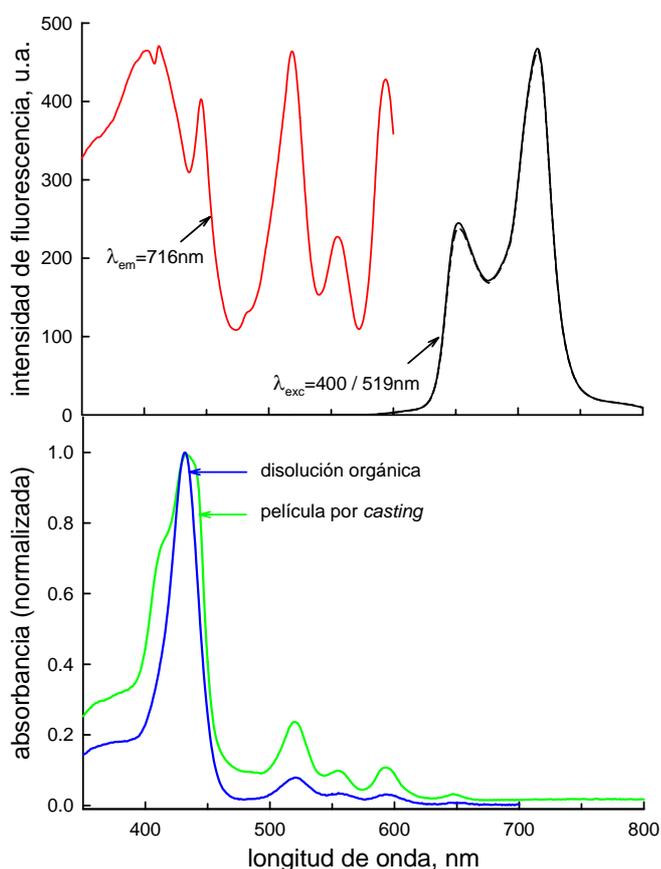
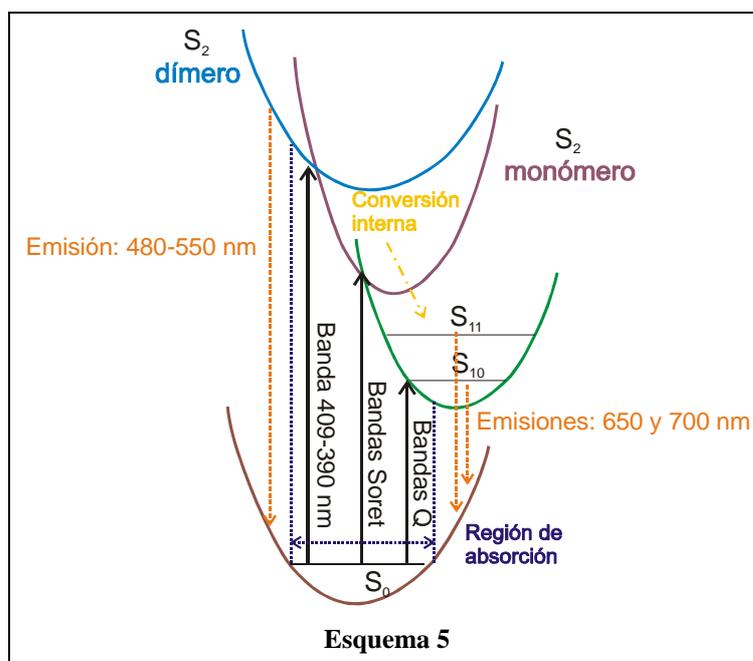


Figura 9. Espectros de emisión (en negro) y excitación (en rojo) de una película preparada por *disolución casting* conteniendo TMPyP. Se muestran también los espectros de absorción de la disolución de partida (azul) y de la película (verde).

1. Propiedades fluorescentes de películas delgadas de porfirinas...

De forma esquematizada, la emisión producida por los diferentes agregados en las distintas películas formadas se muestra en el Esquema 5.



Conclusiones

Como se ha podido observar, la organización de las moléculas fluorescentes influye de manera decisiva en las propiedades espectroscópicas de los sistemas formados y como consecuencia, tal y como veremos en el siguiente capítulo, sobre las posibles aplicaciones a dispositivos, por ejemplo electroluminiscentes. En cualquier caso, un estudio más detallado de estos sistemas, por ejemplo mediante la determinación de las componentes cinéticas mediante fluorescencia en tiempo resuelto, podría aportar importante información sobre los diferentes tipos de agregados que se forman en función del método empleado.

DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES BASADOS EN UNA PORFIRINA CATIONICA SOLUBLE EN AGUA

Introducción

En la actualidad existe una gran variedad de LEDs inorgánicos que emiten en la zona espectral del rojo, con alta eficiencia (fotones emitidos por electrones intactados) y luminosidad, que los hacen idóneos para su comercialización en dispositivos como lámparas indicadoras, paneles luminosos, pantallas numéricas, etc. Estos LEDs están basados en semiconductores del grupo III-IV del sistema periódico, tipo AlGaAs, AlGaAlP e InGaN.¹⁷

Sin embargo, a pesar de que el diseño de materiales orgánicos electroluminiscentes en el rojo está muy desarrollado, queda aún mucho trabajo hasta conseguir OLEDs con alta luminosidad, eficiencia y tiempos de vida suficientes para ser utilizados en la práctica.

La síntesis orgánica de derivados porfirínicos origina un amplio abanico de compuestos fluorescentes con estructuras moleculares y electrónicas variadas. De este modo, la utilización de porfirinas en el diseño de dispositivos electroluminiscentes se revela como una vía muy prometedora para obtener dispositivos que emitan en la zona del rojo del espectro visible. La inserción de porfirinas y derivados en OLEDs se ha llevado a cabo mediante diversos métodos.

Así, Morgado y colaboradores sintetizaron un híbrido de un polímero conjugado electroluminiscente con derivados porfirínicos,^{18,19} que les permitió calibrar el color de emisión del diodo.

Actualmente el método más usual para introducir derivados porfirínicos en OLEDs es mediante el dopaje de otras películas con estos compuestos. Para ello es necesario elegir el material adecuado para que la transferencia de energía entre dopante y huésped sea efectiva, es decir, que exista solapamiento efectivo entre la banda de emisión del material hospedador y la de absorción de la porfirina (banda Soret o bandas Q). De este modo se produce la emisión de luz mediante la

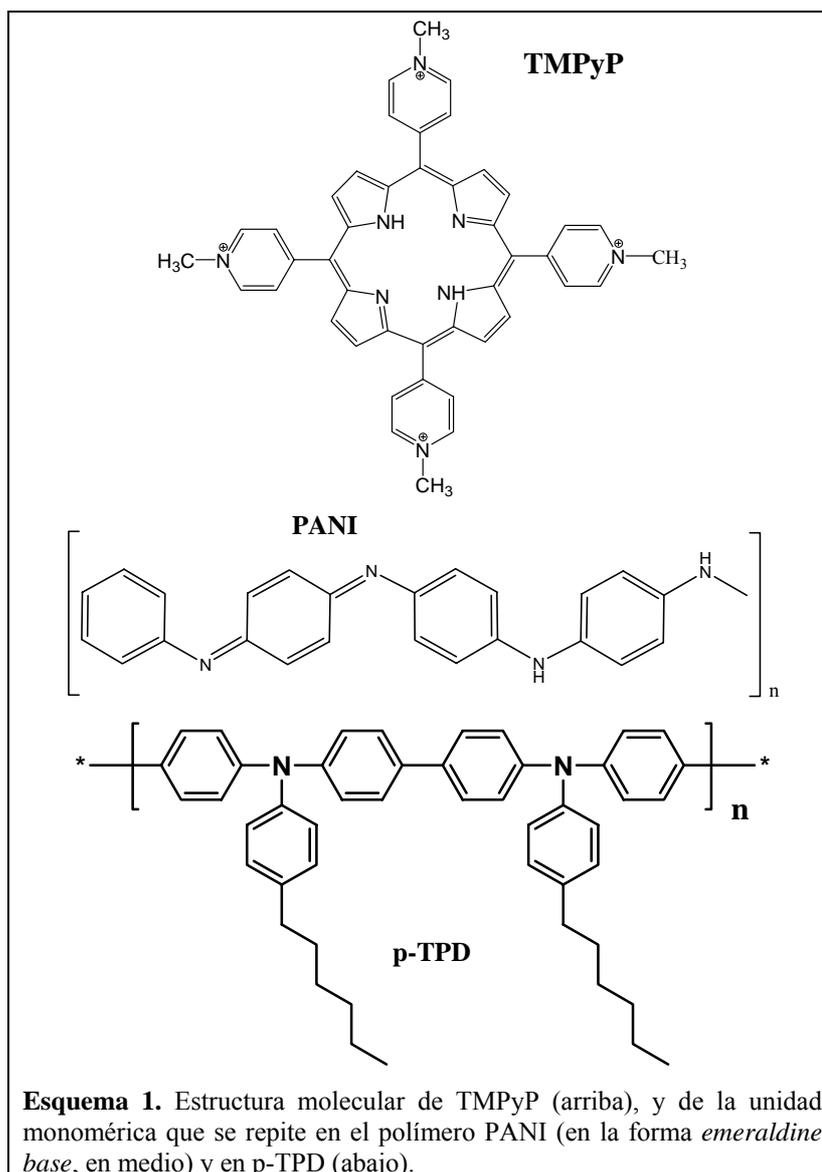
2. Dispositivos electroluminiscentes basados en una porfirina...

transferencia de energía de Förster entre ambos materiales. En la bibliografía existente destacan los dispositivos diseñados en los que se utiliza el compuesto electroluminiscente de Alq₃ como material hospedador,^{20,21} produciéndose la transferencia energética hacia las bandas Q de la porfirina. Además, es reseñable el trabajo presentado por Bradley y colaboradores,²² en el que utilizan como material huésped un polímero electroluminiscente azul, transfiriéndose por tanto la energía hasta la banda Soret de la porfirina. Debido al enorme solapamiento entre las bandas de emisión del polímero y la de absorción de la porfirina, estos autores consiguen que se transfieran de un material a otro el 95% de los excitones formados. Más recientemente, Harrison y colaboradores^{23,24} han desarrollado dispositivos electroluminiscentes similares al anteriormente descrito, en los que utilizan como dopante complejos de porfirina con Yb y Er, obteniendo emisión electroluminiscente en la franja del infrarrojo cercano.

A pesar de que la aplicación de porfirinas en dispositivos electroluminiscentes está bastante extendida, existen escasas referencias en las que se combina la preparación de películas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett y el uso de este tipo de compuestos. En 1998, Pal y Chowdhury²⁵ fabricaron un dispositivo basado exclusivamente en multicapas LB de un derivado anfifílico de la porfirina catiónica TMPyP. De esta forma, las moléculas de porfirina realizan las tres funciones necesarias para que la electroluminiscencia tenga lugar: transporte de huecos, de electrones y recombinación de ambas especies para formar excitones. Estos autores estudian la influencia que ejerce tanto el espesor de la película como la presión superficial a la que se transfieren las multicapas desde la interfase aire-agua, sobre las propiedades rectificadoras del diodo y el voltaje mínimo necesario para observar emisión de luz. Además, analizan la respuesta electroluminiscente del dispositivo cuando es sometido a la aplicación de un voltaje mediante pulsos rectangulares,^{26,27} en lugar de una rampa lineal.

El objetivo que se ha perseguido en este Capítulo ha sido la preparación de un dispositivo electroluminiscente a partir de una porfirina catiónica soluble en agua,

mediante técnicas sencillas de deposición de películas como *spin-coating* o *disolución casting*.



Experimental

Materiales. El material emisor de luz empleado es una porfirina tetracatiónica soluble en agua, tetra-(1-metil-4-piridil) porfirina (TMPyP), suministrada por Aldrich y usada sin purificación adicional. La polianilina (PANI) pertenece a la casa comercial Ormecón, el polímero p-TPD a ADS Dyes, el tri-(8-hidroxiquinolina) de aluminio (III) (Alq₃) fue adquirido a Aldrich, y el polímero PEDOT/PSS se comercializa como Baytron P por H.C. Starck (Bayer Chemicals).

La estructura molecular de la porfirina TMPyP y de los polímeros PANI y p-TPD se muestran en el Esquema 1, las estructuras del resto de los compuestos empleados se encuentran en las Figuras 5.3 y 5.4 de la Introducción de esta Memoria. El polímero inerte Hybrane (H1000) procede de DSM.²⁸ Los disolventes puros utilizados para preparar las disoluciones fueron adquiridos a Aldrich y Baker Chemicals.

Electrodos y Preparación de las películas de porfirina: Como ánodo se ha utilizado un soporte de vidrio parcialmente cubierto con una capa de ITO que lo hace conductor (mezcla de óxidos de indio y estaño), y transparente en la región del visible. Los ITOs se limpiaron en una disolución Extrano:agua 1:1 (v/v), enjuagados con agua ultrapura y etanol, en isopropanol, y en etanol, sometiéndolos en cada disolvente a ultrasonidos durante 15 minutos. Posteriormente son aclarados con acetona y secados con aire comprimido. Por último, se somete el soporte a un tratamiento de ozonización durante 30 minutos.

La película compuesta por la mezcla H1000:TMPyP se preparó mediante la técnica de *spin-coating*, a partir de una disolución en metanol, cuya relación en peso de ambos componentes fue 1:1 en todos los casos. Se varió la velocidad y el tiempo de rotación, así como la concentración de la disolución inicial, con el fin de obtener películas de espesores variados.

Por otro lado, en el caso de una película compuesta exclusivamente por TMPyP, se preparó por *disolución casting* a partir de una disolución 2mM en metanol-agua 1:1 (v/v).

El metal que actúa como cátodo sobre la/s película/s, aluminio en todas las experiencias, se depositó mediante evaporación térmica a una presión aproximada de 10^{-5} Torr (en la Parte Experimental de esta Memoria se detalla el funcionamiento de un evaporador térmico). El espesor de la capa de aluminio, medido simultáneamente a su evaporación mediante un dispositivo acoplado a un cristal de cuarzo, se varió desde 30 a 90nm, sin observar ningún efecto apreciable sobre las características del diodo. Con el fin de proteger la película orgánica en los instantes previos y posteriores a la evaporación del metal, se utilizó un *shutter* u obturador manual. El área activa en el dispositivo, es decir, el área de solapamiento entre ITO y aluminio, fue definida cubriendo el sustrato con una máscara mecánica. Estas áreas variaron en un rango entre 9 y 102 mm².

Deposición de otras películas: A pesar de que la película de porfirina es en principio capaz de realizar las tres funciones necesarias para que se produzca la electroluminiscencia (transporte de huecos, de electrones, y recombinación), sin embargo, tal y como se desarrolla en el siguiente apartado, los resultados obtenidos con una sola capa no son satisfactorios. Por ello, se han introducido otras películas en el dispositivo con el fin de desempeñar funciones concretas, como la mejora de la inyección de huecos desde el ánodo, transporte de electrones, etc. La utilización de polímeros conductores en OLEDs no sólo aumenta la conductividad del ITO mejorando la inyección de huecos, sino que además disminuye la rugosidad de la superficie del ITO, mejora la eficiencia, y prolonga la vida media del dispositivo electroluminiscente.²⁹

En los dispositivos donde la porfirina está mezclada en la película con el polímero inerte H1000, se utilizaron dos polímeros conductores diferentes con el fin de mejorar la inyección de huecos desde el ánodo. El primero consiste en una película de p-TPD, preparada a partir de una disolución de concentración 2.5mg/ml

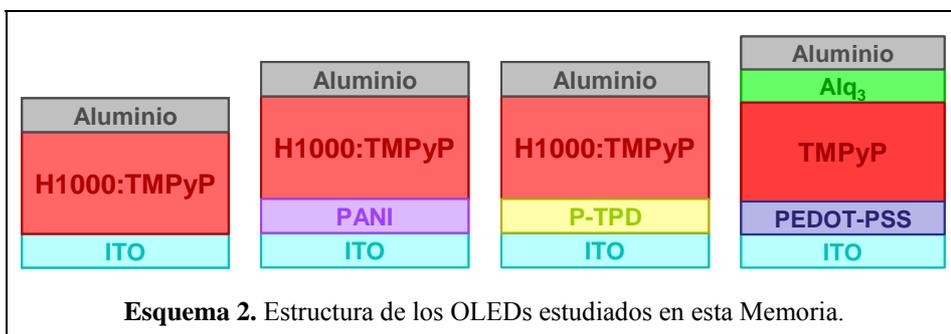
2. Dispositivos electroluminiscentes basados en una porfirina...

en clorobenceno, oxidada con un complejo de manganeso (el p-TPD sin oxidar actúa como aislante), y depositada por *spin-coating* a 2000 rpm durante 20 segundos. El segundo polímero conductor empleado consistió en una dispersión comercial de polianilina (PANI), que se depositó igualmente mediante *spin-coating* a 4000 rpm durante 20 segundos, calentándola posteriormente la película a 40°C durante 5 minutos (sin este calentamiento la película de PANI actuaría como aislante en el sistema).³⁰

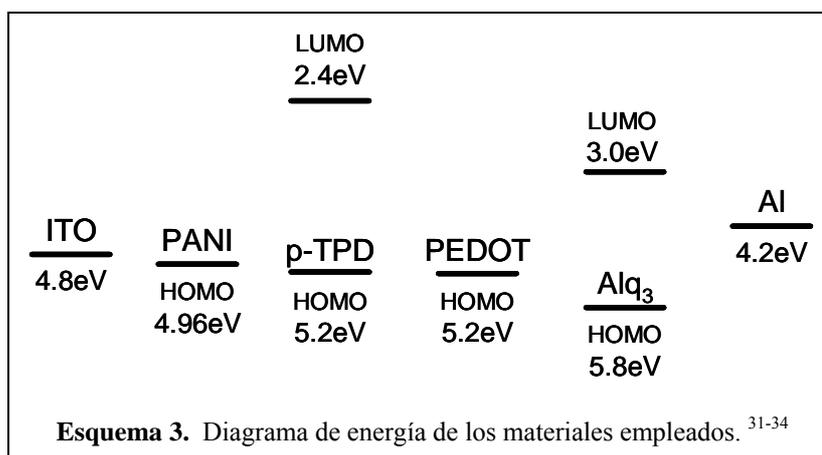
En los dispositivos diseñados con una película de porfirina sin mezclar con polímero inerte, se depositó sobre el ITO una película del polímero conductor PEDOT-PSS, mediante la técnica de *spin-coating*, a una velocidad de 6000 rpm durante 20 segundos, calentándola posteriormente a 150°C durante 15 minutos en atmósfera de nitrógeno.

Con el fin de evitar que el metal penetre hacia el interior de la capa de porfirina y el cortocircuito resultante, se incorporó una nueva película entre la porfirina y el cátodo. Así, se depositó una capa delgada de tri-(8-hidroxiquinolina) aluminio (III) (Alq₃), material luminiscente que posee buenas propiedades transportadoras de electrones, y que mejora además la inyección de cargas negativas desde el cátodo. La deposición se realizó mediante *spin-coating* de una disolución 5mM en cloroformo, a una velocidad de 2000 rpm durante 20 segundos.

El Esquema 2 muestra la configuración y composición de los diferentes dispositivos electroluminiscentes estudiados en esta Memoria.



En el Esquema 3 se muestran las energías de los materiales empleados en este trabajo, a excepción de la porfirina TMPyP.



Caracterización del dispositivo electroluminiscente: Siempre que fue factible, los dispositivos se midieron en atmósfera de argón e inmediatamente después de la evaporación del cátodo, ya que la degradación del dispositivo y la oxidación del aluminio son relativamente rápidas al aire. Para registrar las curvas intensidad de corriente-potencial ($I-V$), se utilizó una fuente de potencial Keithley 2400, capaz también de medir la corriente eléctrica. La luminiscencia, detectada a través del ITO y el sustrato vidrio, se detectó con un fotodiodo de silicio, conectado a dos aparatos diferentes según las experiencias: (i) con un picoamperímetro modelo Keithley 6485, midiendo la electroluminiscencia como fotocorriente (en amperios, para el caso donde la capa emisora de luz consiste en mezcla de porfirina y polímero inerte), y (ii) mediante un medidor de potencia óptica Newport 1930C, midiendo la luz producida como Irradiancia (en W/m^2 , cuando la película luminiscente se forma sólo con porfirina). En ambos casos, la fuente de potencial y medidor de luz están sincronizados y controlados mediante una interface GPIB.

El espesor de la película se midió de forma directa, con un perfilómetro modelo Ambios technology XP-1, y de forma indirecta analizando la respuesta del dispositivo electroluminiscente al someterlo a pulsos cuadrados de potencial

generados con un osciloscopio. Para el cálculo del espesor mediante medidas de capacidad, (detallado en la Sección 5 de la Introducción), se supone una constante de permitividad $\varepsilon = 3$ para los semiconductores TMPyP y Alq₃, obteniéndose de este modo el espesor total de ambas películas. Dado que la deposición de la película de Alq₃ se realiza siempre de igual forma (misma concentración de disolución, mismo volumen añadido, e igual tiempo y velocidad de giro), consideramos constante la contribución de la capa de Alq₃ al espesor total de las dos películas. Hay que añadir que, cuando el espesor se calcula mediante medidas de capacidad, el valor obtenido no incluye la contribución de la película ultrafina de polímero conductor depositada sobre el ánodo, ya que, como es obvio, ésta no ofrece resistencia al paso de corriente.

Resultados

En el planteamiento inicial de este trabajo se ha pretendido que la película de porfirina realice por sí misma diversas funciones, como el transporte de los h⁺ y e⁻ inyectados con efectividad en la película desde ánodo y cátodo, respectivamente. Además, dado que nuestro objetivo es construir diodos emisores de luz roja, la recombinación de huecos y electrones, así como la formación de excitones, deben producirse en esta capa, por lo que el rendimiento luminiscente de la porfirina en la película debe ser alto. En la primera parte de este Capítulo 5 han sido descritas las propiedades fluorescentes de películas porfirínicas preparadas mediante diferentes técnicas, y entre ellas, las de TMPyP empleadas en los dispositivos electroluminiscentes que se describen a continuación.

En la caracterización de un dispositivo electroluminiscente, se define V_I como el potencial al que la corriente comienza a aparecer en una representación $I-V$ semilogarítmica, y V_L como el potencial al que se detecta luminiscencia en una curva $L-V$ semilogarítmica. De igual forma, cuando en lugar del voltaje aplicado se representa la curva $I-E$ (intensidad-campo eléctrico), las magnitudes E_I y E_L tienen similar significado. Ambos potenciales pueden o no coincidir, en función de que la

inyección de cargas desde los electrodos esté o no equilibrada. En la representación semilogarítmica $L-I$, se define I_L como la corriente a la que comienza a producirse radiación electroluminiscente en el diodo, y similar significado para la densidad de corriente j_L en las curvas $L-j$.

1. OLEDs homoestructural formado por una porfirina alojada en un polímero inerte.

El OLED descrito a continuación está basado en una película mixta luminiscente porfirina-polímero inerte. El objetivo perseguido mediante el uso de este polímero matriz ha sido tratar de conseguir que la disolución de partida (mezcla de ambos componentes en relación 1:1 en peso) sea lo suficientemente viscosa como para permitir fabricar mediante *spin-coating* películas homogéneas de espesor considerable.

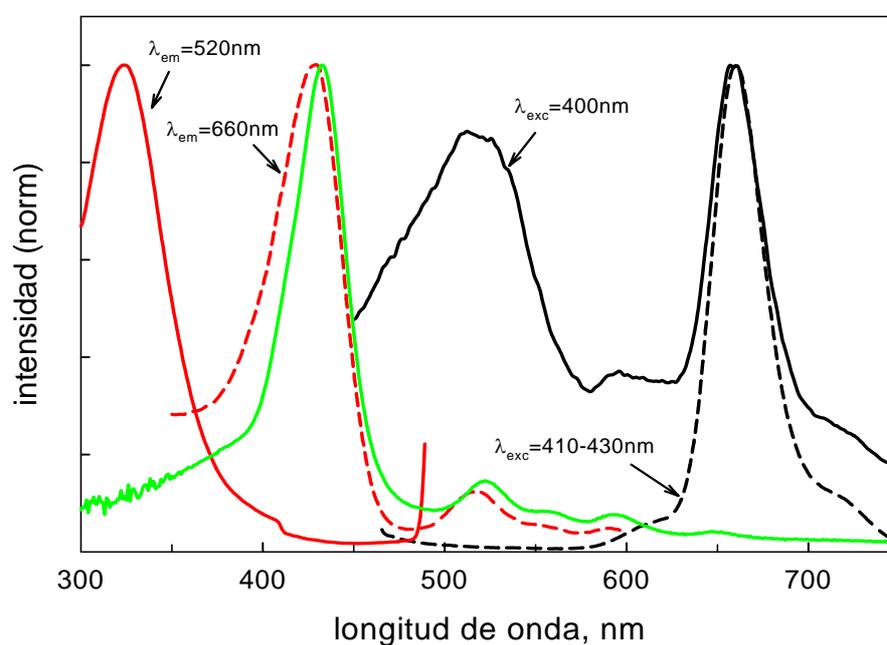


Figura 1. Espectros de emisión (en negro), excitación (en rojo) y absorción (en verde) de una película de H1000:TMPyP preparada mediante *spin-coating*. Todos los espectros han sido normalizados a la unidad.

En la Figura 1 se muestran los espectros de emisión y excitación de la película de H1000:TMPyP empleada. Este sistema presenta perfiles similares a los descritos en la Sección anterior de este Capítulo para las películas mixtas LB de TMPyP. Cuando se excita la muestra con longitudes de onda ≥ 410 nm, se detecta una única banda Q* a 660 nm. Sin embargo, cuando $\lambda \leq 400$ nm, de nuevo se obtiene una banda ancha a 520 nm, aunque la banda Q* no desaparece. El espectro de excitación, bajo la longitud de onda de emisión Q* (660 nm), muestra su origen tanto en la banda Q como en la Soret. Sin embargo, el espectro de excitación cuando $\lambda_{em} = 520$ nm, manifiesta la transición a partir de la banda L de la porfirina.

1.1 ITO / H1000:TMPyP / Al

En la Figura 2 se muestran las curvas densidad de corriente–campo eléctrico (j – E) y luminiscencia–campo eléctrico (L – E) correspondientes a cuatro barridos sucesivos de potencial aplicados a un dispositivo de configuración ITO/H1000:TMPyP/Al. La película de H1000:TMPyP, de espesor $d \sim 60$ nm, se ha depositado mediante *spin-coating* de una disolución de porfirina (TMPyP) y un polímero inerte (H1000). Los valores de j , cuando el potencial aplicado durante el barrido es negativo, se han representado en valor absoluto, con el fin de poder utilizar escala logarítmica. Las líneas negra y roja corresponden al primer y segundo barrido, respectivamente, aplicados hacia potenciales positivos. Las siguientes curvas, secuenciales en el tiempo (verde y amarilla), muestran la respuesta del dispositivo cuando el barrido se realiza desde potenciales negativos a positivos. Como puede observarse, el dispositivo no se comporta como un diodo o rectificador, ya que la corriente fluye en ambos sentidos con aparente igual facilidad. De hecho, la relación de rectificación es $r \approx 1$. En la figura se ha representado mediante círculos la variación de la luz generada con el campo eléctrico aplicado. Como cabe esperar de los resultados obtenidos en las curvas j – E , al invertir la polaridad de los electrodos (el ITO actúa como cátodo y aluminio

como ánodo), se produce también recombinación efectiva de h^+ y e^- , y el detector percibe los fotones generados.

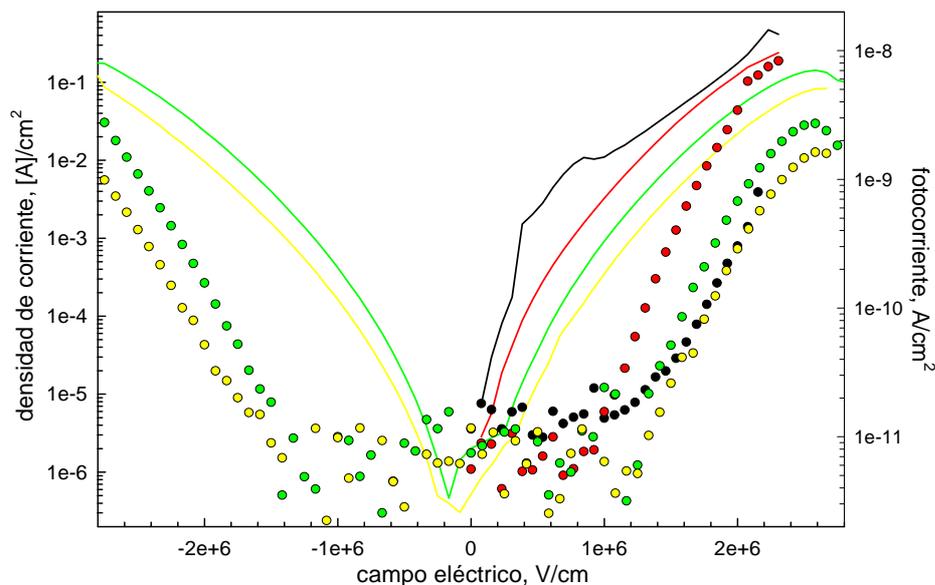


Figura 2. Curvas $j-E$ (líneas) y $L-E$ (círculos) correspondientes a cuatro barridos de potencial aplicados a un dispositivo $ITO/H1000:TMPyP/Al$. Secuencia de barridos: curvas negra, roja, verde y amarilla.

Si se observan con detenimiento las curvas $j-E$ correspondientes al primer y segundo barrido (líneas negra y roja, respectivamente), se aprecia en el primer scan un máximo en la densidad de corriente a bajos campos eléctricos ($E \approx 7 \times 10^5 \text{ V/cm}$), valor que vuelve a descender hasta coincidir aproximadamente con la curva $j-E$ correspondiente al segundo barrido. Además, en la curva $L-E$ correspondiente al primer barrido (círculos negros), no se observa un incremento similar en la fotocorriente, estando además desplazada con respecto al segundo barrido (círculos rojos) hacia mayores potenciales.

Este fenómeno se ha observado en la mayoría de las muestras analizadas, cuya reproducibilidad se muestra en la Figura 3, mediante la representación del primer y segundo barrido de potencial (línea continua y discontinua,

respectivamente) aplicados a tres muestras con espesores en el rango de 75-85nm. La presencia de esta corriente anormal en curvas $j-E$ ha sido observada previamente en OLEDs donde las películas activas han sido depositadas mediante la técnica LB^{35,36} y *spin-coating*,³⁷ y podría deberse a una redistribución del campo eléctrico interno de la película.³⁵ No obstante, otra posible explicación a este fenómeno es la presencia de *pin holes* o defectos en la película, que actúan como canales al paso de corriente y ocasionan picos de intensidad. Una vez que estos *pin holes* han sido eliminados en el primer barrido, esta corriente anormal no vuelve a observarse.

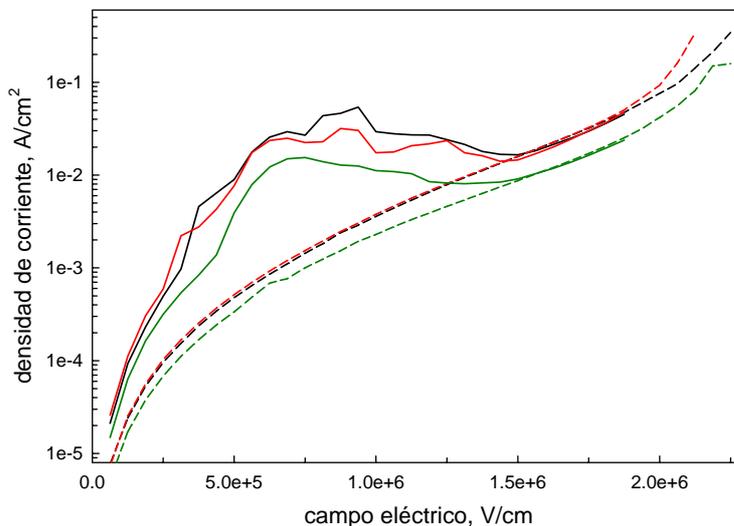


Figura 3. Curvas $j-E$ correspondientes al primer y segundo barrido de potencial (líneas continua y discontinua, respectivamente). Cada color representa una muestra diferente.

En la Figura 4 se muestra la luz o fotocorriente electrogenerada recogida por el detector, en función de la densidad de carga, para tres dispositivos de la misma composición, cuyos espesores oscilan en el rango de 60-95nm.

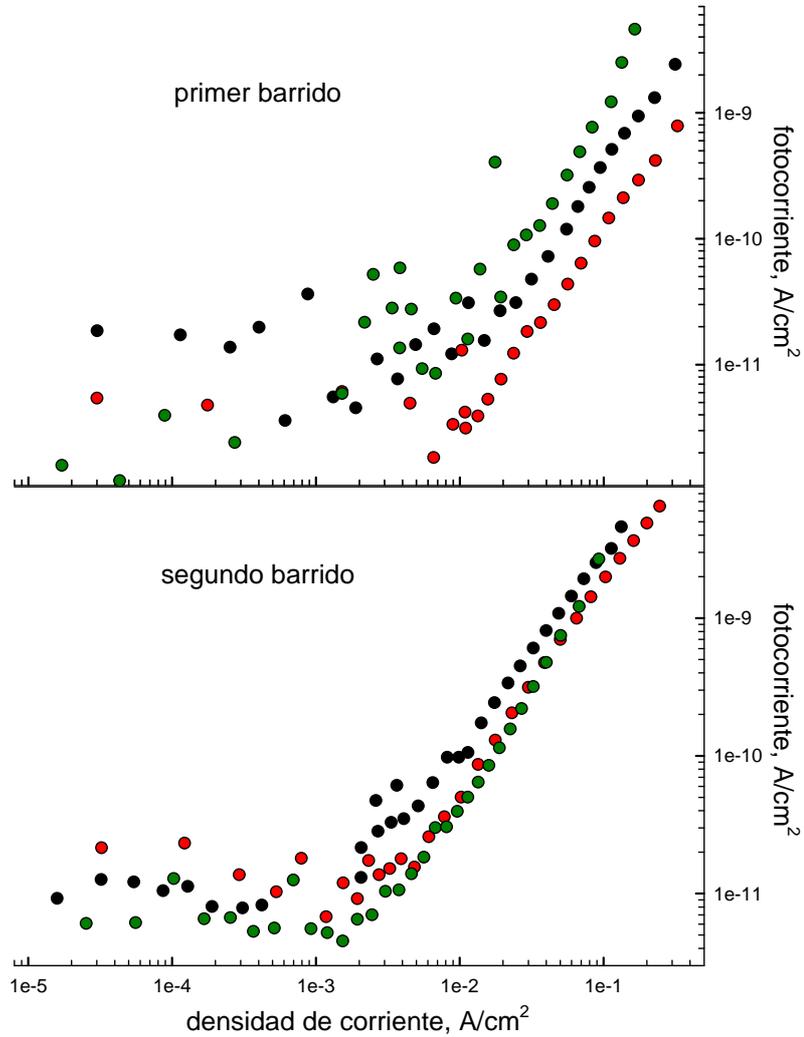


Figura 4. Dependencia de la fotocorriente con la densidad de corriente producida en tres muestras de composición $ITO/H1000:TMPyP/Al$, cada una representada por un color.

Durante el primer barrido, la cantidad de cargas mínima necesaria para que comience a producirse recombinación es $j_L \approx 1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Si embargo, para el segundo barrido, esta cantidad disminuye hasta $j_L \approx 2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, siendo además mayor la coincidencia en las curvas $L-j$. La intensidad de luz producida en

2. Dispositivos electroluminiscentes basados en una porfirina...

el segundo scan es ligeramente mayor que en el primer caso, si bien en ambos casos son cantidades muy pequeñas.

En la Figura 5 pueden observarse las curvas $L-E$ en escala doblemente logarítmica, medidas sobre cuatro dispositivos electroluminiscentes en los que el espesor de la película varía desde 60 a 95 nm. A primera vista destaca la alta reproducibilidad en las medidas, por lo que puede afirmarse que en un dispositivo con una configuración $ITO/H1000:TMPyP/Al$, la electroluminiscencia no depende del espesor de la película de porfirina-polímero inerte, y sí del campo eléctrico aplicado entre los electrodos. Sin embargo, esta afirmación tiene la limitación de que el rango de espesores experimentados en este trabajo no es excesivamente amplio, desconociendo por tanto el efecto que puede producir el uso de películas considerablemente más gruesas o más delgadas.

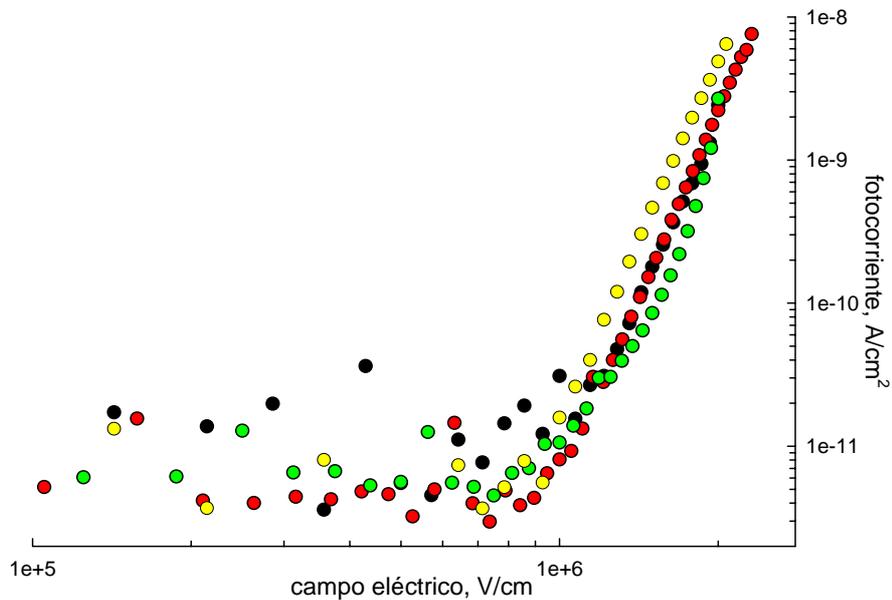


Figura 5. Dependencia de la fotocorriente con el campo eléctrico, en cuatro dispositivos de composición $ITO/H1000:TMPyP/Al$, cada muestra representada por un color.

1.2 Efecto que produce la inserción una película conductora inyectora de huecos.

Con el fin de mejorar las propiedades del dispositivo electroluminiscente descrito con anterioridad, se depositó sobre el ánodo ITO una película delgada de un polímero conductor, para tratar de mejorar la inyección de huecos hacia la capa de porfirina-polímero inerte. Han sido dos los polímeros conductores utilizados con el dispositivo *ITO/H1000:TMPyP/Al*. Por un lado, una dispersión de polianilina, PANI, polímero cuyo nivel energético HOMO ≈ -4.96 eV³²; en segundo lugar, se añadió a la estructura del OLED una trifenildiamina polimérica, p-TPD, (poli(N,N'-difenilbencidina difeniléter)), material con buenas propiedades como transportador de huecos y cuyos niveles energéticos son HOMO = -5.2eV y LUMO > -2.4eV.³¹

1.2.1 *ITO / PANI / H1000:TMPyP / Al*

A través de las curvas representadas en la Figura 6 se muestran las características de un OLED basado en la película de H1000:TMPyP, al que se ha añadido previamente sobre el ITO una película delgada de PANI inyectora de huecos. El espesor de la película semiconductor, es decir, de H1000:TMPyP, es ~ 70 nm (después de restar la contribución de la película de PANI al espesor total).

Como puede apreciarse, el campo eléctrico externo aplicado al que comienzan a fluir cargas por el interior del diodo así como a generarse fotocorriente es $E_L \approx E_I \approx 1 \times 10^6$ V/cm, valor prácticamente idéntico al del dispositivo sin este polímero conductor.

Sin embargo, es evidente que a pesar de que la densidad de corriente es muy elevada, la eficiencia ha disminuido, ya que la intensidad de electroluminiscencia es considerablemente menor que en un dispositivo de igual naturaleza sin PANI (ver Figura 4). En vista de los resultados obtenidos, puede afirmarse que el empleo de una película de PANI no mejora las características del dispositivo *ITO/H1000:TMPyP/Al*.

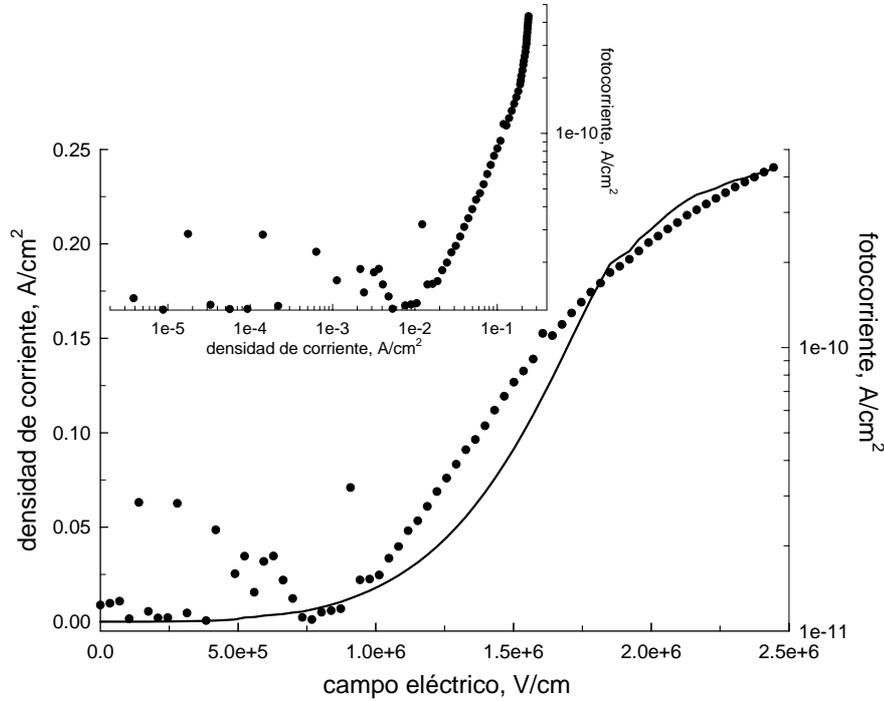


Figura 6. Curvas $j-E$ (línea continua), $L-E$ (círculos negros) y $L-j$ (figura insertada) de un dispositivo $ITO/H1000:TMPyP/Al$.

1.2.2 $ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al$

En la Figura 7 se muestran las curvas $j-E$ para diferentes muestras $ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al$, con espesores de la película porfirínica en el rango 30–90 nm (tras restar el espesor de la película de $p-TPD$, ~20nm). Como se aprecia en la figura,

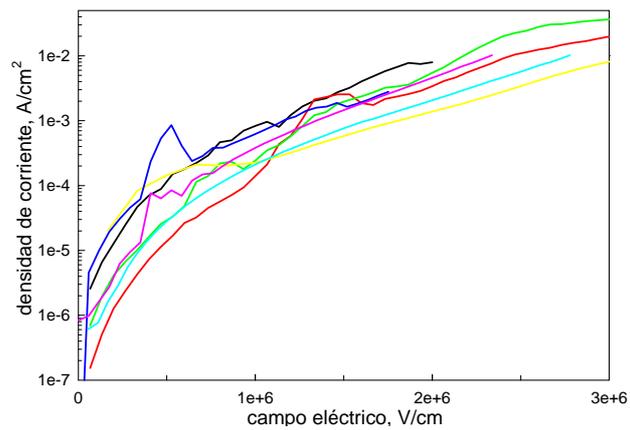


Figura 7. Curvas $j-E$ medidas en diferentes muestras de $ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al$, representada cada una por un color.

una primera consecuencia de la inclusión de p-TPD en el dispositivo es que la densidad de corriente es considerablemente menor que en ausencia de p-TPD.

En la Figura 8 se muestran las curvas $j-E$ (con líneas, j expresada en valor absoluto) y $L-E$ (con círculos) para una serie de barridos de potencial aplicados a un mismo OLED (cuyo espesor de la película semiconductora es $d \approx 80$ nm), desde voltajes negativos a positivos. Al igual que en los dispositivos *ITO/H1000:TMPyP/Al*, se observa la existencia de una corriente anormal a bajos campos eléctricos, aunque, a diferencia de aquellos, esta corriente no desaparece en el segundo barrido, sino que va disminuyendo paulatinamente en los sucesivos scans.

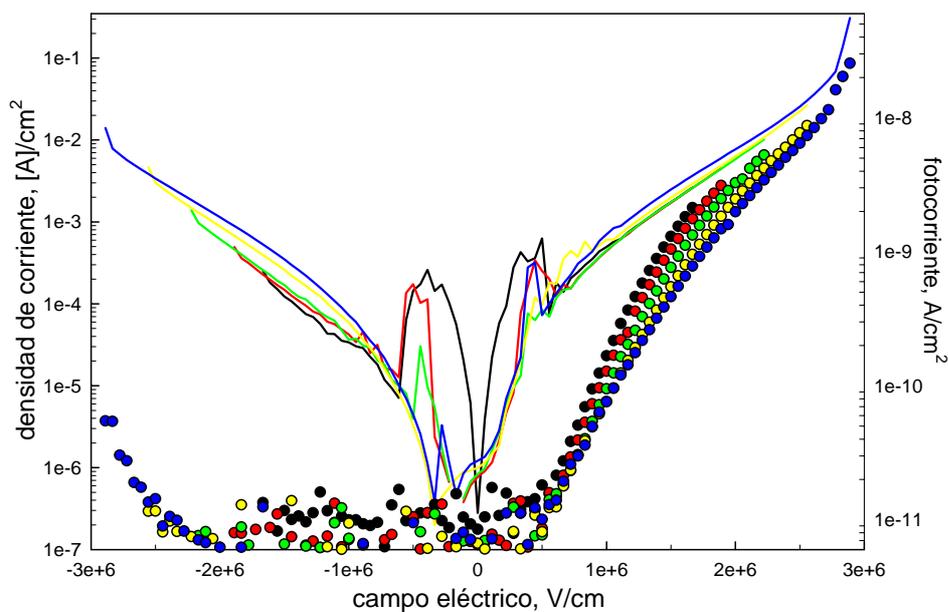


Figura 8. Curvas $j-E$ y $L-E$ correspondientes a una serie de barridos de potencial aplicados a un dispositivo *ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al*. Secuencia de barridos: curvas negra, roja, verde, amarilla y azul.

Tal y como se deduce de estas curvas, al invertir la polaridad de ITO y Al (mediante la aplicación externa de voltajes negativos), el p-TPD evita que se produzca la inyección de electrones desde el cátodo ITO. De esta manera, la

2. Dispositivos electroluminiscentes basados en una porfirina...

película de p-TPD depositada no sólo actúa mejorando la inyección de huecos desde el ITO, sino que aumenta el carácter rectificador del diodo, obteniendo una relación de rectificación $r = 10$ para $E \approx 2.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ y $r = 22$ cuando $E \approx 2.88 \times 10^6 \text{ V/cm}$. Hay que destacar también que, tanto las curvas $j-E$ como las $L-E$, para toda la serie de barridos de potencial sucesivos, son muy parecidas. Esto puede deberse a que, a diferencia de *ITO/H1000:TMPyP/Al* (ver Figura 2), el mismo dispositivo con p-TPD se comporta como un diodo, lo que mejora su estabilidad y disminuye la degradación paulatina conforme se somete a una serie de ciclos sucesivos. Como cabe esperar de las curvas $j-E$, al incluir una película de p-TPD en el OLED se produce electroluminiscencia únicamente bajo la aplicación de potenciales positivos.

En lo que respecta a la electroluminiscencia producida, en la Figura 9 se muestra la relación que ésta guarda con el campo eléctrico externo aplicado, medidas en diferentes diodos *ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al*, cuyos espesores oscilan entre 50 y 100 nm.

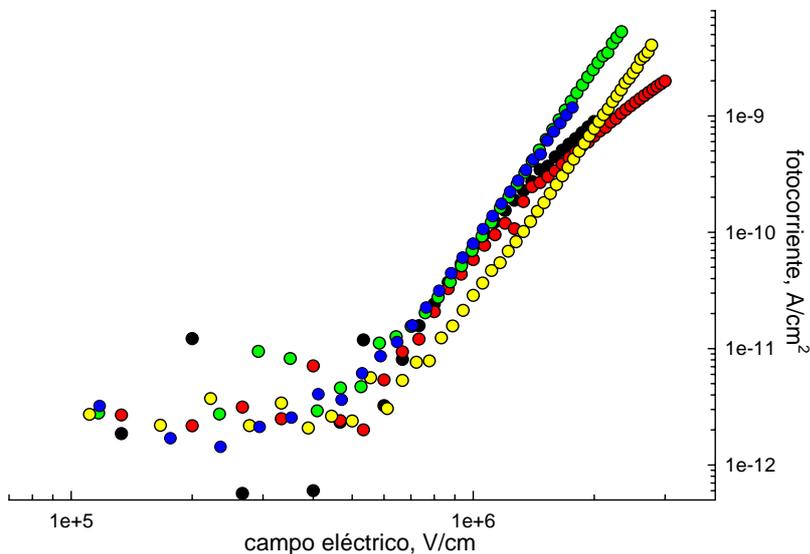


Figura 9. Representación de la fotocorriente frente al campo eléctrico, medida en diferentes diodos *ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al*, cada uno representado por un color.

Si se compara esta serie de curvas con las de *ITO/H1000:TMPyP/Al* (ver Figura 5), encontramos que cuando el p-TPD está presente, la reproducibilidad entre las curvas $L-E$ disminuye, no sólo en lo que concierne al valor de E_L , sino que además, para valores grandes del campo eléctrico, las pendientes de las curvas varían visiblemente.

Sin embargo, el valor de E_L disminuye de forma considerable, desde $E_L \approx 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ en ausencia de p-TPD, hasta $E_L \approx 5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ en su presencia.

Como se pone de manifiesto en la Figura 10, la modificación del ITO con el polímero conductor p-TPD influye también de forma importante en las curvas $L-j$, y por tanto en la eficiencia del dispositivo. De esta forma, la cantidad de cargas mínima necesaria para que comience a producirse la recombinación de huecos y electrones ha disminuido con respecto al mismo dispositivo sin p-TPD: $j \approx 1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ y $j \approx 2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ en presencia y ausencia de p-TPD, respectivamente (ver Figura 4).

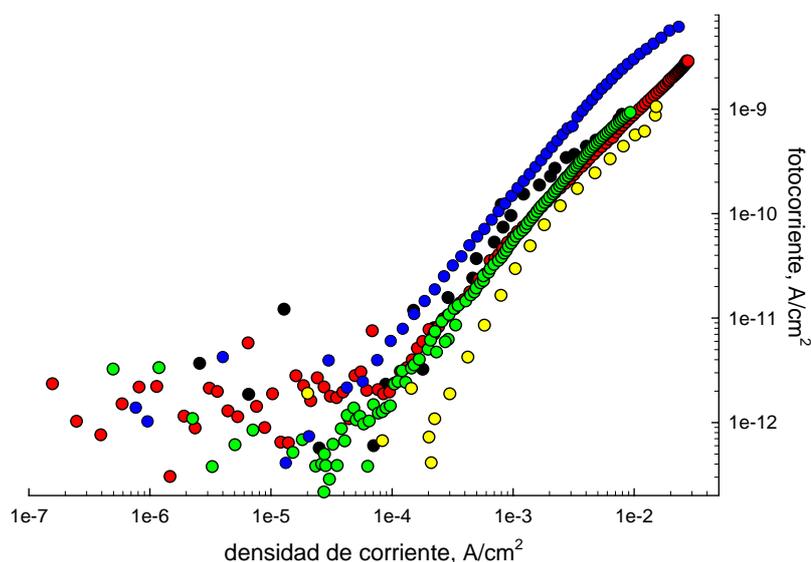


Figura 10. Curvas $L-j$ medidas en diferentes diodos *ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al*, donde cada color representa una muestra.

En este punto, es preciso indicar que, a pesar de que los OLEDs descritos con anterioridad generan electroluminiscencia con suficiente intensidad para ser recogida por el detector óptico acoplado, estos valores de fotocorriente están, en la mayoría de los casos, por debajo del umbral de percepción del ojo humano. Una posible explicación podría ser que el balance en la inyección de h^+ y e^- desde los electrodos esté descompensado, y que la barrera energética entre el nivel Fermi del aluminio y el LUMO de la porfirina sea demasiado elevada como para que la inyección de e^- sea efectiva. Además, puede ocurrir que la baja densidad de moléculas de TMPyP en la película mixta no permita generar suficientes excitones próximos entre sí en el espacio. Por estos motivos, se han preparado dispositivos con una película de porfirina TMPyP en ausencia de matriz o polímero inerte, tal y como se describe a continuación.

2. OLED heteroestructural formado por una película de TMPyP y una película inyectora de electrones.

Para la preparación de dispositivos basados en la porfirina TMPyP en ausencia de matriz, no pudo emplearse la técnica *spin-coating*, ya que mediante esta técnica se originan películas demasiado delgadas. Por este motivo se fabricaron películas por *disolución casting*, que si bien esta técnica da lugar a una mayor inhomogeneidad en el espesor, permite obtener películas más gruesas.

Para mejorar la inyección de huecos en la capa porfirínica, el ánodo ITO se cubrió con una película del polímero conductor PEDOT-PSS, material con una función de trabajo o nivel energético HOMO = 5.2 eV.³³

Asimismo, con el fin disminuir la barrera energética que supone para los electrones el nivel LUMO de la porfirina, se adicionó un material con buenas propiedades transportadoras de electrones. Una capa delgada de Alq₃ (tri-(8-hidroxiquinolina) aluminio (III)), fue depositada mediante *spin-coating* sobre la película de porfirina, para finalmente evaporar el cátodo aluminio sobre esta

estructura multicapa. Las estructuras de los compuestos PEDOT-PSS y Alq₃ se muestran en las Figuras 5.3 y 5.4, respectivamente, del Capítulo 1.

El Alq₃ es un material extensamente utilizado en OLEDs, no sólo por su carácter transportador de electrones, sino por sus propiedades luminiscentes. Por esta razón, se encuentran en bibliografía numerosos trabajos en los se emplea el Alq₃ como material bifuncional: emisor y transportador de electrones.³⁸⁻⁴⁰

En la Figura 11 se muestran los espectros de absorción y emisión fluorescente (normalizados para facilitar su comparación), de las películas empleadas en la fabricación del dispositivo electroluminiscente.

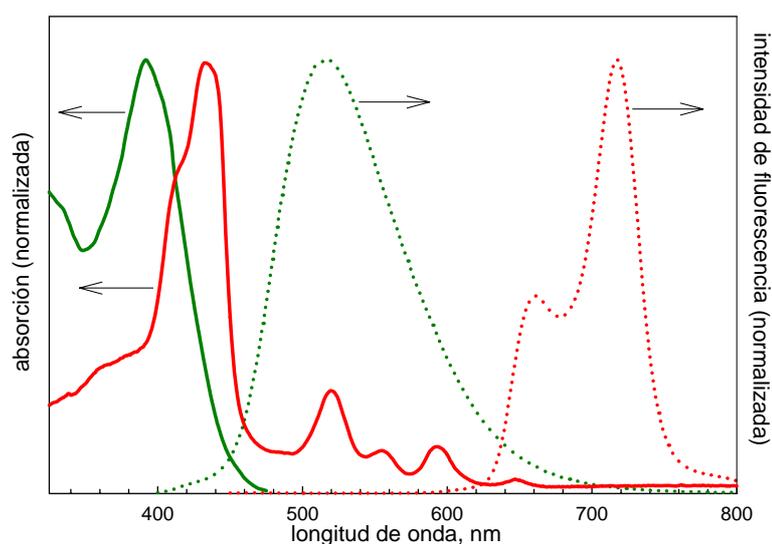


Figura 11. Espectros de absorción (líneas continuas) y de emisión (líneas punteadas) de una película de TMPyP (en rojo) y Alq₃ (en verde) preparadas por *disolución casting* y *spin-coating*, respectivamente. Todos los espectros están normalizados.

Para la película de TMPyP, el espectro de emisión se obtiene tras excitar la muestra a $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm. La intensidad de fluorescencia es muy elevada, emitiendo luz roja con $\lambda_{\text{máx}} = 720$ nm. La película de Alq₃, por su parte, emite en la región del

verde del espectro visible, hallándose la intensidad máxima de la banda a $\lambda_{\text{máx}} = 515$ nm.

2.1 ITO / PEDOT-PSS / TMPyP / Alq₃ / Al

En la Figura 12 se muestran las curvas densidad de corriente-campo eléctrico ($j-E$) correspondientes a una serie de barridos de potencial, aplicados secuencialmente a un mismo diodo (cuyo espesor es $d \approx 80$ nm). La densidad de corriente está expresada en valores absolutos, con el fin de poder utilizar la escala logarítmica.

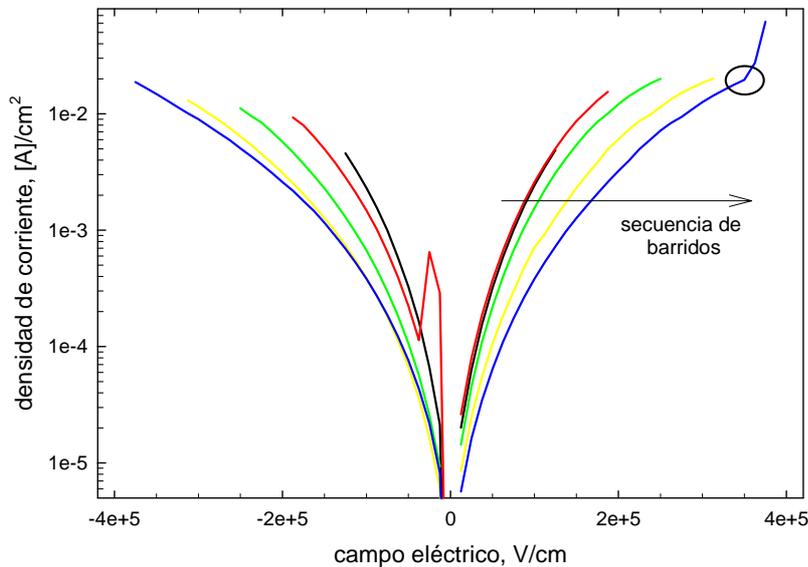


Figura 12. Curvas $j-E$ correspondientes a cinco barridos de potencial aplicados secuencialmente a un dispositivo *ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al*.

Como suele ocurrir frecuentemente en un dispositivo poco estable y que se degrada con facilidad, las curvas $j-E$ correspondientes a los sucesivos barridos se desplazan hacia potenciales mayores (bien positivos o negativos) para generar la misma intensidad de corriente. Para valores bajos de E (tanto positivos como negativos), el dispositivo “parece” no poseer propiedades rectificadoras, puesto que se detecta flujo de corriente en ambos sentidos del barrido de potencial. No

obstante, a pesar de que estas curvas son casi simétricas, en el scan de potenciales representado por la curva azul, se observa a $E \approx 3.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ que el valor de j sufre un brusco incremento, y sin embargo no se aprecia el mismo fenómeno cuando $E \approx -3.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$. El potencial al que la pendiente de la curva $j-E$ aumenta bruscamente (señalado en la Figura 12 con un círculo) se denomina $E_{flatband}$. La detección de este $E_{flatband}$ es indicativo de que el dispositivo se comporta, en mayor o menor grado, como un diodo o rectificador. El origen de la corriente negativa medida en el diodo se debe probablemente a una corriente de escape (*leakage*, detectada también en el barrido de potenciales positivo), cuya

dependencia con el voltaje o campo eléctrico puede ser óhmica ($j-V$ lineal) o cuadrática ($j-V^2$ lineal). En este caso, y tal como se demuestra en la Figura 13, la relación entre la corriente de escape y el voltaje aplicado es de tipo cuadrática. En un rectificador, es deseable

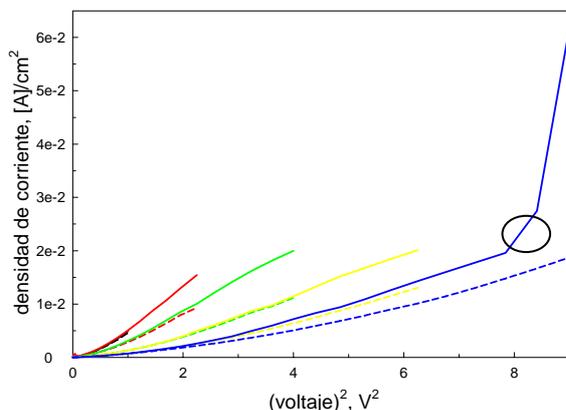


Figura 13. Relación cuadrática $j-V^2$ en las curvas $j-E$ de la Figura 12, para los barridos positivos (líneas continuas) y negativos (líneas discontinuas).

que esta corriente de escape sea lo menor posible. Como se aprecia en la Figura 12, en un dispositivo *ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al* el valor de esta corriente es bastante elevado.

En la Figura 14 se muestran las curvas $j-E$ (líneas continuas) y $L-E$ (círculos) correspondientes a cuatro barridos de potencial aplicados secuencialmente a un mismo dispositivo *ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al* (cuyo espesor es $d \approx 80 \text{ nm}$). Como se puede observar en el primer y segundo barrido, el potencial al que la inyección de cargas comienza a ser efectiva es similar en ambas curvas,

$E_I \approx 7 \times 10^5 \text{ V/cm}$ (que corresponde aproximadamente a un potencial $\sim 5\text{V}$). La inversión de la polaridad de los electrodos tiene un efecto muy perjudicial en el sistema, tal y como se aprecia al realizar un barrido hacia potenciales negativos (tercer scan, curva verde), y posteriormente uno positivo (cuarto scan, curva azul). Así, en la curva azul, el potencial E_I se ha desplazado hasta $E_I \approx 1.2 \times 10^6 \text{ V/cm}$, produciéndose un cambio en la pendiente de la curva y una fuerte disminución en la intensidad de corriente.

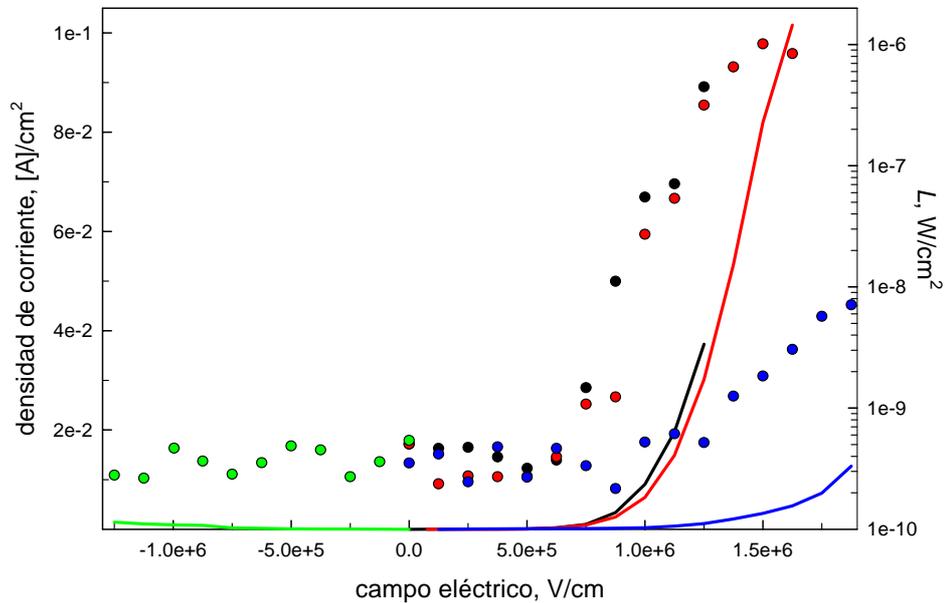


Figura 14. Curvas $j-E$ (líneas continuas) y $L-E$ (círculos) correspondientes a cuatro barridos de potencial aplicados a un dispositivo *ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al*. Secuencia de barridos: curvas negra, roja, verde y amarilla.

La inversión de la polaridad de ITO y Al afecta a este sistema de forma muy diferente si lo comparamos con el dispositivo *ITO/p-TPD/H1000:TMPyP/Al*, en el cual las curvas $j-E$ y $L-E$ mantienen forma y posición, muestra de la estabilidad del diodo (ver Figura 8).

En cuanto a la intensidad electroluminiscente, sigue la misma tendencia que la densidad de corriente con respecto al campo eléctrico externo aplicado: (i) igual forma de las curvas en los dos primeros barridos, (ii) ausencia de luz al barrer hacia potenciales negativos, y (iii) desplazamiento de E_r , cambio de pendiente de la curva y disminución de la intensidad electroluminiscente en el cuarto barrido.

De la figura anterior se deduce que la intensidad de luz generada está íntimamente relacionada con la cantidad de cargas que fluyen por el interior del dispositivo, como se demuestra en la Figura 15 mediante las curvas $L-j$ correspondientes a la experiencia anterior (Figura 14). La densidad de corriente mínima para que se produzca recombinación efectiva de electrones y huecos, formándose excitones y consecuentemente produciéndose luz, es $j_L \leq 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Para el caso del barrido negativo (línea verde), el detector no registra emisión de luz.

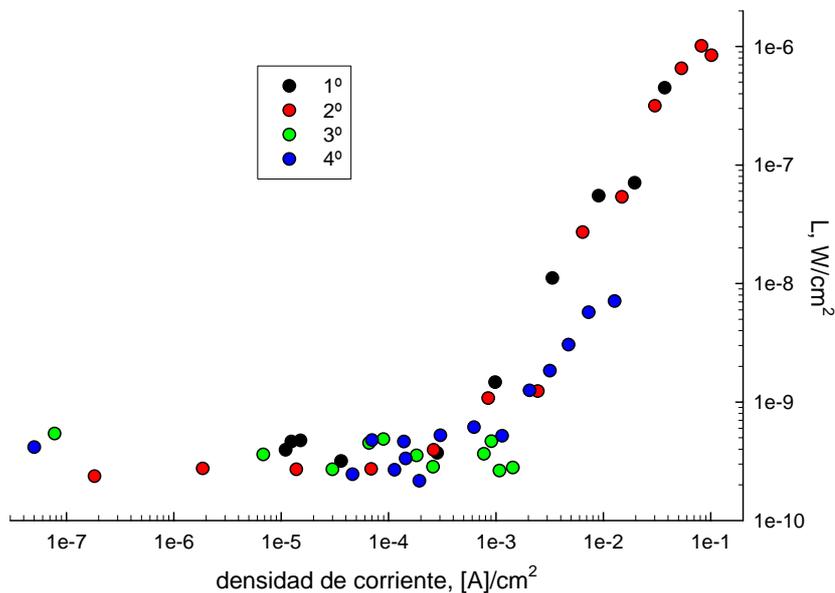


Figura 15. Curvas $L-j$ correspondientes a cuatro barridos de potencial aplicados a un dispositivo ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al.

2.2 Efecto que ejerce la estabilización en atmósfera de nitrógeno sobre las propiedades del diodo ITO / PEDOT-PSS / TMPyP / Alq₃ / Al.

Tal y como han sido descritos con anterioridad, los dispositivos electroluminiscentes heteroestructurales *ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al* están formados por varias capas, y entre ellas, una película de porfirina preparada por *disolución casting*, a partir de una disolución de TMPyP 2mM en una mezcla de disolventes agua-metanol 1:1 (v/v). A pesar de que el tiempo de evaporación del disolvente ha sido en todos los casos muy largo, es bastante probable que, debido a su baja volatilidad, queden restos en el seno de la película, fundamentalmente de agua. Así, este hecho es posiblemente responsable, entre otros, de la baja eficiencia del dispositivo, ya que potencia el efecto *quenching* de los excitones formados. Además, la intensidad de corriente que fluye a través del diodo puede verse incrementada por la presencia de moléculas de agua, de ahí que se alcancen valores tan elevados ($j \leq 10^{-1} \text{ A/cm}^2$).

De esta forma se hace necesario mejorar la deposición de la película de TMPyP. Así, una vez depositado sobre el ITO (modificado previamente con PEDOT-PSS) un cierto volumen de disolución de TMPyP 2mM en CH₃OH:H₂O, se esperó hasta la aparente completa evaporación del disolvente. A continuación, se introdujo en una caja seca con atmósfera de nitrógeno, durante al menos 12 horas, para que la última fase de la evaporación del disolvente transcurriera en ausencia de aire, evitándose además que el oxígeno atmosférico difundiera a través de la película. Tras este período de tiempo, se depositó mediante *spin-coating* la película de Alq₃, a partir de una disolución 5mM en cloroformo, a una velocidad de rotación de 2000rpm.

En la Figura 16 se muestran las curvas *j-E* y *L-E* medidas sobre seis muestras diferentes de *ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq₃/Al* (cada una representada por un color diferente, con espesor total de las películas semiconductoras que oscilan en un rango de 25-40nm), cuyas estructuras, antes de depositar el material transportador

de electrones (Alq_3), han sido conservadas en atmósfera de nitrógeno durante 12 horas.

Al contrario de lo que cabe esperar, las intensidades de corriente continúan siendo muy elevadas, si bien las curvas $j-E$ se desplazan hacia valores de E mucho mayores. Además, no se observa incremento en la intensidad electroluminiscente generada.

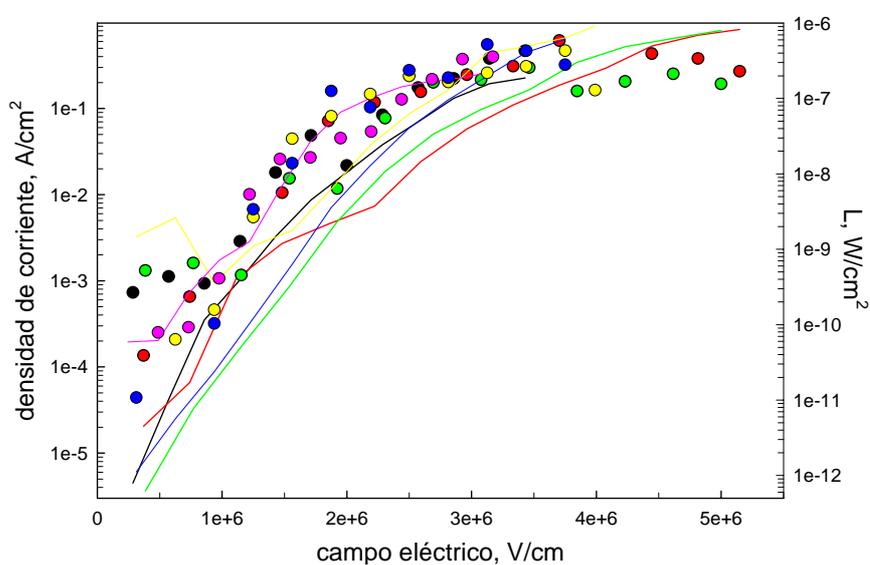


Figura 16. Curvas $j-E$ (líneas continuas) y $L-E$ (círculos) medidas a seis muestras $\text{ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq}_3/\text{Al}$, almacenadas en atmósfera de N_2 durante 12 horas antes de la evaporación del aluminio. Cada color representa un diodo.

Como se pone de manifiesto en la Figura 17, la reproducibilidad de las curvas $L-j$ no es buena. Las pendientes de las curvas varían considerablemente entre ellas, aunque parecen coincidir en el valor de $j_L \approx 1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

Parece por tanto, que el almacenamiento en ausencia de aire de la película de porfirina sobre ITO, permite al dispositivo soportar un mayor campo eléctrico antes de llegar al punto de fundición. Por lo demás, no tiene un efecto importante sobre las características del dispositivo.

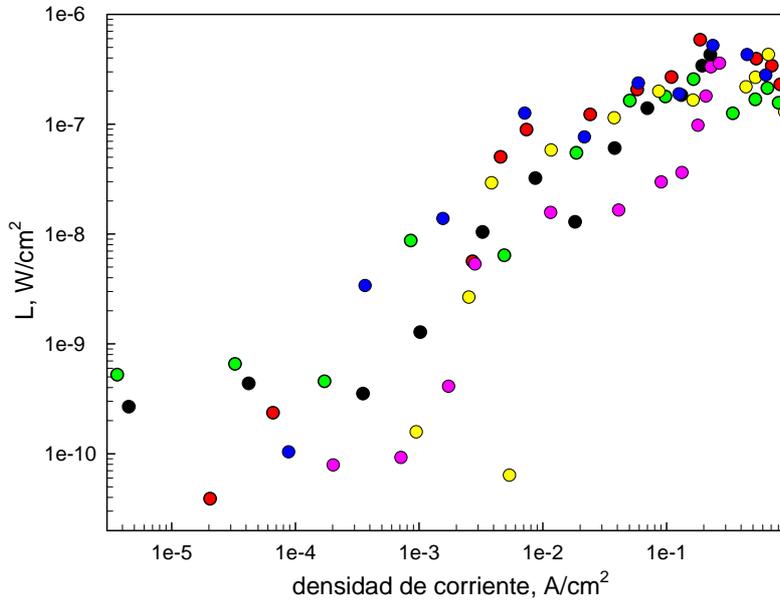


Figura 17. Curvas $L-j$ correspondientes a los seis diodos de la Figura 16.

2.3 Efecto que ejerce el calentamiento de la muestra sobre las propiedades del diodo ITO / PEDOT-PSS / TMPyP / Alq₃ / Al:

Como se ha demostrado en el apartado anterior, parece que este método de almacenaje no es suficiente para evitar los efectos perjudiciales que ocasionan los restos de disolvente poco volátiles presentes en la película.

El proceso de *annealing* o calentamiento de una muestra puede realizarse persiguiendo diferentes objetivos. Si lo que se pretende es un endurecimiento de la película depositada sobre el ánodo, la temperatura a la que debe someterse debe ser bastante elevada. Sin embargo, la aplicación de una temperatura entorno a 60-75°C, una vez formada la película sobre el ITO, favorece la expulsión total del agua libre alojada en el seno de la película de porfirina. Se hace necesario señalar que, en general, las porfirinas y sus derivados son estables a altas temperaturas, por lo que se puede descartar cualquier posibilidad de descomposición de la muestra.

En la Figura 18 se muestran las curvas $j-E$ y $L-E$ medidas en cuatro dispositivos electroluminiscentes (con espesores de las películas semiconductoras en el rango de 40-80nm), donde el ánodo ITO con la capa de porfirina depositada se ha calentado a 75°C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno, y se ha conservado posteriormente en una caja seca durante 12-15 horas.

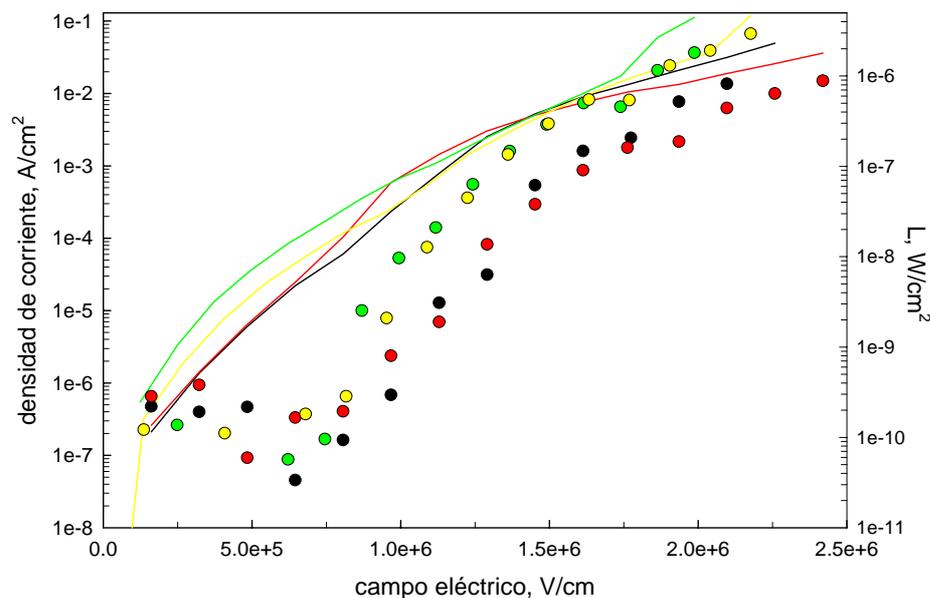


Figura 18. Curvas $j-E$ (líneas continuas) y $L-E$ (círculos) medidas a diferentes muestras $ITO/PEDOT-PSS/TMPyP/Alq_3/Al$, tras calentar la película de TMPyP a 75°C durante 30 minutos, y almacenarla por un período de 12-15 horas en atmósfera de N_2 . Cada color representa una muestra.

Al observar esta figura se advierten varias mejoras en las características del dispositivo: (i) la reproducibilidad de las curvas $j-E$ ha aumentado de forma significativa; (ii) las intensidades de corriente máximas son menores, $j \leq 1 \times 10^{-1} A/cm^2$, evitándose de esta forma la rápida degradación del dispositivo observada en los casos anteriores donde los valores de corriente son mucho mayores; (iii) el campo eléctrico que es necesario aplicar es menor, soportando el dispositivo como máximo valores de $E \approx 2.5 \times 10^6 V/cm$; y (iv) en

lo que respecta a la luz emitida por el dispositivo, comienza a detectarse cuando $E_L \approx 7.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$, valor ligeramente inferior al obtenido para la muestra sin calentar.

En la Figura 19 se representa la luz emitida en función de la densidad de corriente, para los mismos diodos de la Figura 18. La reproducibilidad en las curvas $L-j$ de las diferentes muestras es aceptable, y todas coinciden en el valor de densidad de corriente al que comienza a detectarse luz, $j_L \approx 1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

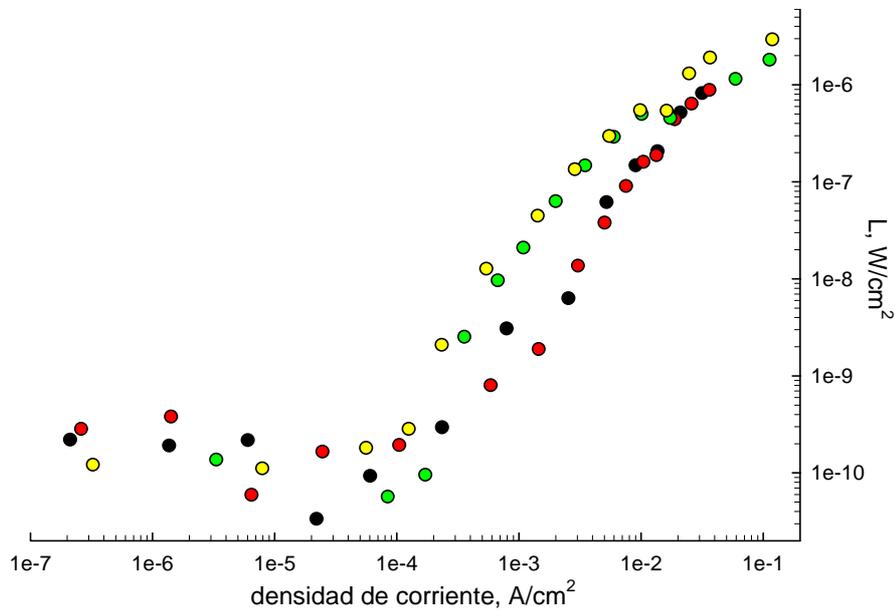


Figura 19. Curvas $L-j$ medidas en los mismos diodos de la Figura 18.

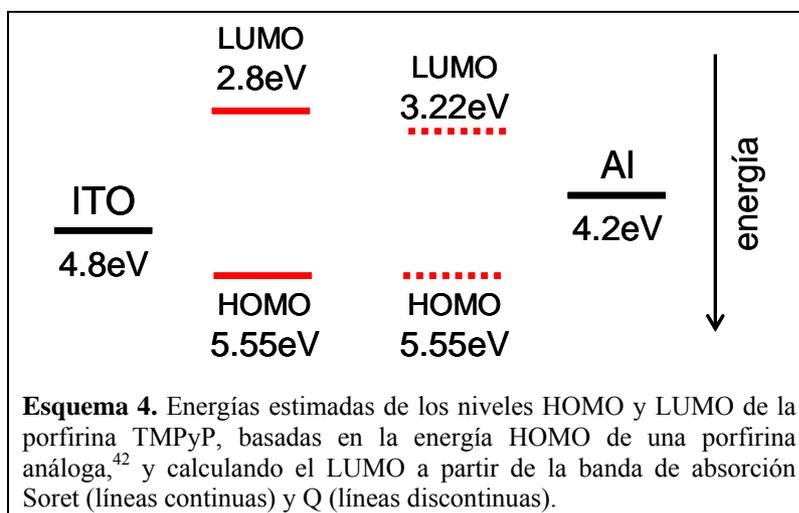
Mediante tratamiento por temperatura de la muestra se ha conseguido disminuir, como mínimo en un orden de magnitud, la intensidad de corriente necesaria para la formación de excitones, o lo que también es posible, se ha evitado en parte el efecto *quenching* en los fotones emitidos.

Respecto a la intensidad electroluminiscente del dispositivo, se han alcanzado valores de potencia óptica de $2 \times 10^{-6} \text{ W/cm}^2$, que si bien no son resultados

satisfactorios para un OLED, si supone una mejora con respecto a los obtenidos sin tratar la muestra.

Discusión de Resultados

La energía de los niveles HOMO/LUMO de la porfirina TMPyP, cuando forma las películas descritas (con y sin polímero inerte) no es conocida. Sin embargo, con el objetivo de interpretar los resultados obtenidos, puede hacerse una estimación, a partir de los valores publicados en la bibliografía para porfirinas análogas. Una vez conocida la energía del nivel HOMO, mediante métodos generalmente electroquímicos, se calcula el correspondiente LUMO a partir del espectro de absorción del material (ver ecuaciones (5.2) y (5.3) en la Introducción). Lo habitual es obtener el valor de E_0^{opt} mediante la extrapolación de la banda Soret de absorción (S_2),⁴¹ no obstante, hay autores que consideran más adecuado hacerlo en las bandas Q del espectro (S_1),⁴² puesto que la fluorescencia ocurre desde $S_1 \rightarrow S_0$. Miyairi y col. calcularon el potencial de ionización (HOMO) de la H₂TPP (5, 10, 15, 50-tetrafenil porfirina),⁴² obteniendo un valor de 5.55 eV. A pesar de que la H₂TPP y TMPyP tienen estructuras químicas similares, esta última posee 4 cargas positivas en los grupos piridilo, por lo que su energía debe ser ligeramente diferente. A partir del espectro de absorción de la película de TMPyP (ver Figura 9 de la Sección anterior), se obtiene mediante extrapolación de la banda Soret que $E_0^{opt} \approx 2.68 eV$. Luego, de forma aproximada, puede calcularse la energía del nivel LUMO, ~ 2.8 eV. Otra opción posible sería realizar la extrapolación de la banda Q del espectro de absorción, $E_0^{opt} \approx 2.33 eV$, y por tanto se obtiene LUMO ~ 3.22 eV. En el Esquema 4 se recogen los valores estimados de energía de la porfirina TMPyP. Basándonos en estos valores, observamos que la barrera de inyección de electrones es notablemente superior a la barrera que encuentran los huecos.



En cualquier caso, y como es lógico, si los electrones inyectados en la película ocupan los niveles de energía S_1 (bandas Q), la barrera es 0.42 eV menor que si ocupan el nivel excitado S_2 (banda Soret). Así, es de esperar, que cuando en la película de TMPyP la emisión se produce desde $S_2 \rightarrow S_0$, los electrones sean incapaces de alcanzar el nivel S_2 (~2.8 eV), y por tanto la corriente medida en el dispositivo se deba fundamentalmente a los huecos inyectados desde el ánodo (*hole-only device*)⁴³. Sin embargo, si la emisión se produce desde $S_1 \rightarrow S_0$, la barrera energética es menor y se inyectará una cierta cantidad de electrones, aunque la mayoría de las cargas medidas en las curvas $j-E$ serán huecos. Además, cuando la inyección de cargas está desequilibrada, se produce una acumulación de huecos cerca de la interfase porfirina/Al, recombinándose las cargas cerca del metal. La proximidad de la interfase de la zona de recombinación puede ocasionar el *quenching* de los excitones formados.^{44,45}

En el caso de la película que contiene únicamente porfirina, y tal y como se demostró en la Sección 1 de este Capítulo (ver Figura 9), se ha demostrado que el origen de las bandas de emisión está en las bandas Q, es decir, el sistema emite

desde $S_1 \rightarrow S_0$. Por tanto, y a pesar de que la barrera energética es considerable, la inyección de electrones desde el aluminio es factible.

Sin embargo, para la película formada por la mezcla H1000:TMPyP, el comportamiento es diferente. Así, como puede observarse en la Figura 1, el espectro de excitación origen de la banda de emisión a 660 nm muestra claramente que, aunque aparecen las bandas Q, es la banda Soret la banda principal, lo que indica que primero ocurre una conversión interna desde $S_2 \rightarrow S_1$, y posteriormente la emisión $S_1 \rightarrow S_0$. Como ya se ha comentado, la barrera energética que encuentran los electrones para inyectarse desde el cátodo hasta el nivel S_2 de la porfirina, parece ser demasiado grande. Este fenómeno es la causa, entre otras muchas posibles, de que la electroluminiscencia producida por los OLEDs basados en esta mezcla sea tan baja, incluso inapreciable por el ojo humano.

Por otro lado, la adición de otras películas, tales como polímeros conductores sobre el ánodo, o Alq_3 antes de la deposición del cátodo, disminuye la barrera energética para la inyección de huecos y electrones, respectivamente. Con la inclusión de estos materiales, se ha conseguido aumentar la cantidad de luz generada por el dispositivo.

Además, se han realizado numerosos diseños de dispositivos electroluminiscentes basados en películas de las porfirinas tanto TSPP como TMPyP, bien preparadas por *spin-coating*, *disolución casting*, o películas mixtas LB. Los resultados obtenidos no se muestran en esta Memoria, pero hay que decir que, cuando en fluorescencia las películas anteriores presentan la banda de emisión entorno a 450-520 nm (ver Sección anterior), la intensidad electroluminiscente generada en el dispositivo es inapreciable. Este fenómeno es el observado para los dispositivos basados en H1000:TMPyP, luego la ausencia de generación de luz parece estar estrechamente relacionada con la presencia de esta banda de emisión.

Conclusiones

Se han preparado dispositivos electroluminiscentes de una sola capa y en multicapa, cuyo denominador común es la presencia de una porfirina catiónica fluorescente soluble en agua. La naturaleza de la película de porfirina, situada entre ánodo y cátodo (ITO y aluminio, respectivamente) ha sido modificada mediante la adicción de un polímero inerte, H1000. Sobre los dispositivos así preparados se han medido las curvas $I-V$ y $L-V$, y se han analizado sus propiedades rectificadoras.

Con el fin de mejorar la inyección de cargas en la capa orgánica desde los electrodos, se han introducido diversas películas formadas por materiales orgánicos con buenas propiedades inyectoras de huecos y electrones, analizando el efecto producido en las curvas características de los dispositivos fabricados.

A partir de los resultados experimentales se ha llegado a la conclusión de que en el caso de OLEDs en los que la porfirina se aloja en el seno de un polímero inerte, originan generalmente radiación electroluminiscente de intensidad suficiente para ser detectada por el detector, no así por el ojo humano. Además, la relación de rectificación es aproximadamente uno. Cuando sobre el ITO se deposita una película de un material que facilita la inyección de huecos (p-TPD), mejorándose de forma significativa las características del dispositivo: (i) aumento de la intensidad electroluminiscente, (ii) disminución del campo eléctrico y densidad de corriente mínimos para la generación de fotones (E_L y j_L) y (iii) aumento de la relación de rectificación del diodo, ya que este material bloquea la inyección de electrones desde el ITO. En general, para cada tipo de dispositivo se ha encontrado que la densidad de corriente e intensidad de electroluminiscencia son función del campo eléctrico aplicado.

En el caso de dispositivos basados en una película de porfirina pura, se han encontrado notables diferencias con respecto a los anteriores. La presencia de materiales inyectoras de huecos y electrones depositados en película sobre ánodo y cátodo, respectivamente, mejora de forma considerable la inyección de estas cargas hacia la película de porfirina. El balance de cargas móviles se traduce en una

recombinación de éstas más efectiva en la película de porfirina, emitiendo radiación electroluminiscente en la región espectral del rojo, de intensidad detectable por el ojo humano incluso en condiciones de no oscuridad.

El calentamiento previo de la película de porfirina, antes de depositar sobre ella la película ultrafina del material transportador de electrones, produce efectos beneficiosos en el conjunto de las características del OLED, con respecto a la misma que no se somete a un tratamiento similar: (i) disminución del campo eléctrico y densidad de corriente mínimos para la generación de fotones (E_L y j_L), (ii) aumento considerable en la intensidad de la radiación generada y (iii) aumento del tiempo de vida del dispositivo.

El mérito de la fabricación de los dispositivos descritos en esta Memoria radica en el hecho de que, hasta la actualidad, en la bibliografía que puede encontrarse sobre OLEDs basados en moléculas de bajo peso molecular (como es el caso de la porfirina empleada y el Alq₃), el método empleado para la deposición de las películas es mediante evaporación térmica. Por ello, a pesar de que las características de los dispositivos electroluminiscentes fabricados no satisfacen los requerimientos de un OLED comercial, demuestran sin embargo que su preparación es posible de una forma práctica, mediante técnicas tan sencillas como *spin-coating*.

Bibliografía

- (1) Martín, M. T.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 6554.
- (2) Pedrosa, J. M.; Pérez, M.; Prieto, I.; Martín, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2329.
- (3) Hada, H.; Hanawa, R.; Haraguchi, A.; Jonezawa, Y. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 560.
- (4) Martín, M. T.; Möbius, D. *Thin Solid Films* **1996**, 284-285, 663.
- (5) Kano, K.; Takei, M.; Hashimoto, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2181-2187.
- (6) Fonda, H. N.; Gilbert, J. V.; Cormier, R. A.; Sprague, J. R.; Kamioka, K.; Connolly, J. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7024-7033.
- (7) Kalyanasundaram, K. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2453-2459.
- (8) Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528.
- (9) Prieto, I.; Pedrosa, J. M.; Martín-Romero, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9966.
- (10) Czikkely, V.; Försterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207.
- (11) Prieto, I.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 4175.
- (12) Pérez-Morales, M.; Pedrosa, J. M.; Muñoz, E.; Martín-Romero, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *Thin Solid Films* **2005**, in revision.
- (13) Gouterman, M. *Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. In The Porphyrins*; Academic Press: New York, 1978; Vol. III-Capítulo 1.
- (14) Yang, J. H.; Chen, Y. M.; Ren, Y. L.; Bai, Y. B.; Wu, Y.; Jang, Y. S.; Su, Z. M.; Yang, W. S.; Wang, Y. Q.; Zao, B.; Li, T. J. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *134*, 1-7.
- (15) Pérez, M.; Pedrosa, J. M.; Martín-Romero, M. T.; Möbius, D.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4457.
- (16) Vandevyver, M. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 240.
- (17) Morkoc, H.; Mohammad, S. N. *Science* **1995**, *267*, 51.
- (18) Lo, S. C.; Burn, P. L. *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 1089.
- (19) Morgado, J.; Cacialli, F.; Friend, R. H.; Iqbal, R.; Yahioglu, G.; Milgrom, L. R.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Chemical Physics Letters* **2000**, *325*, 552.
- (20) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Silvey, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- (21) Sakakibara, Y.; Okutsu, S.; Enokida, T.; Tani, T. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 2587.
- (22) Bradley, D. D. C.; Lidzey, D.; Virgili, T. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 58.
- (23) Harrison, B. S.; Foley, T. J.; Bouguettaya, M.; Boncella, J. M.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S.; Shim, J.; Holloway, P. H.; padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 3770.
- (24) Kang, T. S.; Harrison, B. S.; Bouguettaya, M.; Foley, T. J.; Boncella, J. M.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 205.
- (25) Chowdhury, A.; Chowdhury, J.; Pal, P.; Pal, A. J. *Solid State Communications* **1998**, *107*, 725.
- (26) Chowdhury, A.; Pal, A. J. *Synthetic Metals* **2001**, *122*, 243.
- (27) Chowdhury, A.; Österbacka, R.; Pal, A. J.; Stubb, H. *Solid State Communications* **2001**, *117*, 223.
- (28) www.dsm.com.

- (29) Elschner, A.; Bruder, F.; Heuer, H. W.; Jonas, F.; Karbach, A.; Kirchmeyer, S.; Thurm, S.; Wehrmann, R. *Synthetic Metals* **2000**, 111-112, 139.
- (30) Östergard, T.; Paloheimo, J.; Pal, A. J.; Stubb, H. *Synthetic Metals* **1997**, 88, 171.
- (31) Thelakkat, M.; Fink, R.; Haubner, F.; Schmidt, H.-W. *Macromolecular Symposia* **1997**, 125, 157.
- (32) www.ormecon.de.
- (33) www.hcstarck.de.
- (34) *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- (35) Pal, A. J.; Östergard, T.; Paloheimo, J.; Stubb, H. *Physical Review B* **1997**, 55, 1306.
- (36) Wang, S.; Liu, Y. Q.; Huang, X. B.; Xu, S. L.; Gong, J. R.; Chen, X. H.; Yi, L.; Xu, Y.; Yu, G.; Wan, L. J.; Bai, C. L.; Zhu, D. B. *Applied Physics A* **2004**, 78, 553.
- (37) Bröms, P.; Birgersson, J.; Johansson, N.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Synthetic Metals* **1995**, 74, 179.
- (38) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, 51, 913.
- (39) VanSlyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 2160.
- (40) Troadec, D.; Veriot, G.; Antony, R.; Moliton, A. *Synthetic Metals* **2001**, 124, 49.
- (41) Koo, J. R.; Lee, H. S.; Ha, Y.; Choi, Y. H.; Kim, Y. K. *Thin Solid Films* **2003**, 438-439, 123.
- (42) Miyairi, K.; Itoh, E.; Kashimoto, Y. *Thin Solid Films* **2003**, 438-439, 147.
- (43) Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1993**, 75, 1656.
- (44) Jung, G. Y.; Pearson, C.; Horsburgh, L. E.; Samuel, I. D. W.; Monkman, A. P.; Petty, M. C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, 33, 1029.
- (45) Kim, Y. E.; Park, H.; Kim, J. J. *Synthetic Metals* **1997**, 85, 1191.