

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias Químicas

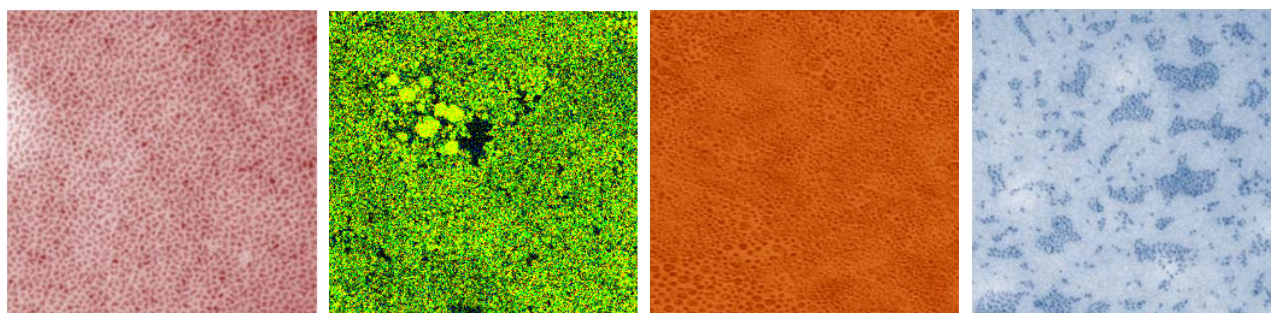


VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

Películas Delgadas de Quantum Dots, Tensioactivos y Polímeros Autoensamblados

Thin Films of Self-Assembled Quantum
Dots, Surfactants and Polymers



M^a Teresa Alejo Cuesta

Salamanca, 2014



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química-Física

**PELÍCULAS DELGADAS DE QUANTUM DOTS,
TENSIOACTIVOS Y POLÍMEROS AUTOENSAMBLADOS**

*THIN FILMS OF SELF-ASSEMBLED QUANTUM DOTS,
SURFACTANTS AND POLYMERS*

M^a TERESA ALEJO CUESTA

Salamanca, 2014



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química-Física

**PELÍCULAS DELGADAS DE QUANTUM DOTS,
TENSIOACTIVOS Y POLÍMEROS AUTOENSAMBLADOS**

*THIN FILMS OF SELF-ASSEMBLED QUANTUM DOTS,
SURFACTANTS AND POLYMERS*

**Memoria que para optar al grado de Doctor por la Universidad de
Salamanca presenta la licenciada M^a Teresa Alejo Cuesta**

Salamanca, 27 de Mayo de 2014

A handwritten signature in blue ink that reads "Teresa Alejo".

Fdo. M^a Teresa Alejo Cuesta

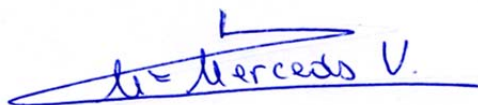
D^a. M^a Mercedes Velázquez Salicio, Catedrático de Universidad, y D^a M^a Dolores Merchán Moreno, Profesora Titular de Universidad en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Salamanca,

INFORMAN:

Que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por la licenciada en Química M^a Teresa Alejo Cuesta para optar al grado de Doctor por la Universidad de Salamanca, titulado "**Películas Delgadas de Quantum Dots, Tensioactivos y Polímeros Autoensamblados / Thin Films of Self-Assembled Quantum Dots, Surfactants and Polymers** " ha sido realizado en el laboratorio del G.I.R de Coloides e Interfases en el Dpto. Química-Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Salamanca (España) y en las instalaciones del Grupo de Fotoquímica Molecular del Instituto Superior Técnico de Lisboa (Portugal).

Como directoras del trabajo, autorizan la presentación del mismo, al considerar que se han alcanzado los objetivos marcados.

Y para que conste, firmo el presente en Salamanca a 27 de Mayo de 2014.



Fdo. M^a Mercedes Velázquez Salicio



Fdo. M^a Dolores Merchán Moreno

Mediante la defensa de esta memoria se pretende optar a la obtención de la **mención de “Doctor Europeus”**, habida cuenta que el doctorando reúne los requisitos exigidos para tal mención de acuerdo con el art.22 del Real Decreto 1393/2007 de 29 de octubre:

1. Se cuenta con los informes favorables y razonados de dos doctores pertenecientes a instituciones de Enseñanza Superior, o centro de investigación, de un Estado miembro de la Unión Europea distinto de España.
2. En el Tribunal, que ha de evaluar la Tesis, existe un miembro de un centro de Enseñanza Superior o Instituto de Investigación de un Estado miembro de la Unión Europea distinto de España.
3. Parte de la redacción y defensa de la Memoria, al menos el resumen y las conclusiones, se realizará en la lengua oficial de un Estado miembro de la Unión Europea distinto de España. Adjuntándose la versión resumida de la misma en inglés disponible al final de este trabajo.
4. El doctorando ha realizado una parte del trabajo experimental en las instalaciones del Grupo de Fotoquímica Molecular del Centro de Química Estructural del Instituto Superior Técnico de Lisboa (Portugal).

El trabajo que engloba la presente Memoria se ha realizado durante el periodo de disfrute de una ayuda a la contratación de Personal Investigador de Reciente Titulación Universitaria (2010/2014) de la European Social Fund y la Consejería de Educación de la Junta de Castilla y León concedida al amparo de la Orden EDU/1867/2009, de 21 de septiembre.

El trabajo desarrollado dentro del G.I.R. de Coloides e Interfases del Departamento de Química-Física ha sido financiado por los proyectos: MAT 2007-62666 y MAT 2010-19727 del Ministerio de Educación y Ciencia y el European Regional Development Fund, y SA038A08 de la Junta de Castilla y León.

Agradecimientos

En primer lugar MUCHAS GRACIAS a todas las personas que de una forma u otra han participado en este trabajo, porque gracias a todos ellos ha sido posible.

Quiero agradecer a mis directoras, Prof. Dra. M^a Mercedes Velázquez Salicio y Prof. Dra. M^a Dolores Merchán Moreno, por guiarme a lo largo de esta investigación, por su apoyo y dedicación que han sido fundamentales durante todo este tiempo, además de su ayuda y consejo en la realización de esta memoria.

Gracias a los miembros del Grupo de Coloides e Interfaces de la Universidad de Salamanca, a Beatriz por su inestimable ayuda desde el primer hasta el último día, por su amistad y haber compartido tanto los momentos buenos como los que no lo eran tanto. A David y Rubén por su disposición y ayuda cada día durante todo este tiempo, y en especial durante el “modo tesis”. Al Departamento de Química-Física en especial quisiera agradecer a los Prof. Drs. Jose Luis Usero y M^a Ángeles del Arco, por su ayuda y asesoramiento en mis primeros pasos como docente. A los Prof. Drs. Julio Casado y Emilio Calle por la atención y colaboración brindadas.

Agradecer a la Prof. Dra. Josefa Anaya del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Salamanca su colaboración y dedicación en la síntesis del tensioactivo geminal. Hago extensivo mi agradecimiento al departamento de Química-Orgánica, Villarriba, por proporcionar asesoramiento en las síntesis, y por su siempre buen humor y alegría. Al departamento de Química Inorgánica, concretamente a los Prof. Drs. D. Vicente Rives y D^a Raquel Trujillano por su disponibilidad en la utilización de varios equipos. Quiero agradecer a los servicios generales de Masas y RMN de la Universidad de Salamanca por la caracterización del tensioactivo geminal, y a Juan y Marta del Servicio de Microscopía de la Universidad de Salamanca. Al CLPU por facilitar la realización de las medidas de AFM, en especial a Jose

por su incansable dedicación e implicación en el trabajo. Al Dr. Benito Rodríguez y al Iberian Nanotechnology Laboratory (INL) por las imágenes de FIB/SEM.

Gracias al grupo de Sistemas Complejos de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), especialmente a los Prof. Drs. Francisco Ortega y Ramón G. Rubio por brindarme la oportunidad de realizar una estancia en su grupo con el objetivo de realizar medidas de elipsometría. Al Dr. Jose E.F. Rubio por estas medidas y por permitir que aprendiese un poco de elipsometría.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Profesora Silvia M.B. Costa del Instituto Superior Técnico de Lisboa por darme la oportunidad de realizar una estancia doctoral en el Grupo de Fotoquímica Molecular, y aprender tantas cosas, por su buen trato y su preocupación tanto por el trabajo como por mi bienestar durante la estancia. A los Drs. Pedro M.R. Paulo y Emilio García por la buena acogida recibida, su siempre desinteresado apoyo, por todo el tiempo dedicado al trabajo y a la discusión de resultados y todas las cosas aprendidas. Gracias también a todos los miembros del Grupo de Fotoquímica Molecular.

Quiero agradecer a Gonzalo, a mi familia, en especial a mis padres y herman@s, a mis amigos arandin@s, y a los que he ganado en estos 10 años desde que comenzó mi andadura por la química. Gracias por toda la fuerza, el apoyo y los buenos momentos que me han permitido llegar hasta aquí, porque sin ellos esto no hubiese sido posible.

...I became captivated by the edifices chemists had raised through experiment and imagination - but still I had a lurking question. Would it not be better if one could really "see" whether molecules as complicated as the sterols, or strychnine were just as experiment suggested?

Dorothy Crowfoot Hodgkin

Índice

Índice

I. Introducción y objetivos	1
II. Antecedentes Bibliográficos	11
II.1. Nanopartículas y Quantum Dots	11
II.2. Sistemas autoensamblados de Tensioactivos y Polímeros	15
II.3. Monocapas de Langmuir de Tensioactivos y Polímeros	20
II.4. Películas de Nanopartículas	29
II.5. Microbalanza de Cristal de Cuarzo para la caracterización de películas delgadas	33
II.6. Bibliografía	40
III. Métodos y Técnicas Experimentales	51
III.1. Materiales	51
III.2. Preparación de monocapas de Langmuir y procedimiento de estudio	60
III.3. Técnicas Experimentales	62
III.3.1. Balanza de Langmuir	62
III.3.2. Balanza de Langmuir-Blodgett	65
III.3.3. Potencial Superficial (Sonda Kelvin)	67
III.3.4. Microscopía de ángulo Brewster (BAM)	72
III.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	76
III.3.6. Elipsometría	80
III.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	85
III.3.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	87
III.3.9. Microscopía de tiempos de vida de fluorescencia (FLIM)	88
III.3.10. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)	95
III.4. Bibliografía	98

IV. Resultados

IV.1. Monocapas de Langmuir de tensioactivo geminal, polímero y mezclas polímero/tensioactivo.	102
IV.1.1. Monocapas de Langmuir de tensioactivo geminal 18-2-18:	
Efecto de subfases iónicas	105
IV.1.1.1. Propiedades de equilibrio de las monocapas del tensioactivo	105
IV.1.1.2. Efecto de los electrolitos sobre la monocapa del tensioactivo	114
IV.1.1.3. Películas Langmuir-Blodgett del tensioactivo geminal 18-2-18	131
IV.1.2. Monocapas de Langmuir mixtas polímero PMAO/tensioactivo geminal	134
IV.1.3. Conclusiones	140
IV.1.4. Bibliografía	142
IV.2. Preparación y caracterización de películas de QDs con tensioactivo geminal y polímero	147
IV.2.1. Películas mixtas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de QDs con matrices de PMAO y tensioactivo geminal	150
IV.2.1.1. Películas mixtas de QDs y polímero PMAO	150
IV.2.1.2. Películas mixtas de QDs y tensioactivo geminal	161
IV.2.1.3. Películas mixtas de tres componentes: PMAO/Geminal/QDs	166
IV.2.2. Películas Langmuir-Blodgett de QDs transferidas sobre películas LB de PMAO y tensioactivo geminal	174

IV.2.2.1. Propiedades fotoluminiscentes de películas Langmuir-Blodgett de QDs	185
IV.2.3. Conclusiones	224
IV.2.4. Bibliografía	227
IV.3. Estudio de adsorción de QDs, PMAO y tensioactivo geminal con Microbalanza de Cristal de Cuarzo	236
IV.3.1. Adsorción de PMAO y tensioactivo geminal	237
IV.3.2. Adsorción de QDs sobre películas de PMAO y de tensioactivo geminal	252
IV.3.3. Conclusiones	262
IV.3.4. Bibliografía	263
V. Conclusiones	267
VI. Summary in English	273

Abreviaturas y Símbolos

I. Introducción y Objetivos

I. Introducción y Objetivos

El 29 de diciembre de 1959 en una visionaria conferencia en el Instituto Tecnológico de California titulada “Hay espacio de sobra en el fondo” (*There is plenty room at the bottom*),¹ el premio Nobel de Física Richard Feynman especulaba con la posibilidad de manipular la materia a nivel de átomos y moléculas imaginando que, de ser posible trabajar a esa escala, toda la Enciclopedia Británica podría estar contenida en la cabeza de un alfiler. Este fue el punto de arranque de una nueva ciencia conocida por nanociencia o nanotecnología. Sin embargo, el término nanotecnología fue acuñado en 1974 por el científico Japonés Norio Taniguchi en referencia a la capacidad para construir materiales a escala nanométrica. Dos hitos importantes se produjeron al comienzo de este siglo y están relacionados con el espectacular desarrollo de esta ciencia. El primero fue la creación en el año 2000 por parte del el gobierno de EE.UU. de la Iniciativa Nanotecnológica Nacional, un programa de agencias gubernamentales que surgió para promover la investigación en nanociencia e ingeniería, y el segundo fue la elaboración del informe publicado en julio de 2004 por la Royal Society of London² titulado: “*Nanoscience and Nanotechnology: Opportunities and Uncertainties*”. En este informe se definió la nanociencia como “*el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular donde las propiedades difieren significativamente de aquellas a mayor escala y cuyo objetivo es el conocimiento fundamental de los fenómenos y materiales a escala nanoscópica, así como crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas que tengan nuevas propiedades y funciones, como consecuencia de su tamaño*”. Estos dos hechos marcan el crecimiento exponencial de la nanociencia que ha hecho posible el crecimiento sistemático y controlado de pequeñas estructuras artificiales, algunas de unos pocos átomos, que se utilizan en la fabricación de un ingente número de productos. Sería imposible comentar

aquí todas y cada una de las aplicaciones en las que se utilizan los nanomateriales, sin embargo, se presentan algunos ejemplos para ilustrar su importancia. Entre las aplicaciones que se han beneficiado de estos nanomateriales se encuentra la industria cosmética, un ejemplo lo constituyen las cremas solares en las que nanopartículas de óxido de titanio se emplean como protectores frente a la luz ultravioleta. Algunos productos utilizados en actividades deportivas o de ocio también se benefician de estos materiales, un caso muy conocido es el de las nanofibras de carbono utilizadas para reforzar las raquetas de tenis; en aplicaciones medioambientales se usan nanopartículas de hierro para descontaminar suelos contaminado con bifenilos policlorados (PCB); en la fabricación de catalizadores se puede utilizar nanopartículas de oro, de aluminio y de paladio. La industria farmacéutica utiliza nanoesferas paramagnéticas como sistemas liberadores de fármacos. Otra industria pujante como la dedicada a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos también puede escoger entre un amplio abanico de cristales semiconductores para fabricar dispositivos emisores de luz (LEDs) y células fotovoltaicas. Un esquema de todas las posibilidades se presenta en la Figura I.1.



Figura I.1. Principales aplicaciones de la Nanotecnología

Los nanomateriales anteriormente citados, presentan dos características comunes a todos ellos, su elevada relación área/volumen y su pequeño tamaño. Estas dos características confieren a los nanomateriales unas propiedades completamente diferentes a las que tendrían a escala macroscópica, a la vez que una pequeña modificación en alguna de estas características permite cambiar de forma significativa sus propiedades. Esta última posibilidad es la responsable del enorme interés suscitado por la nanociencia y de que esta se haya convertido en un vasto campo científico-técnico donde trabajan juntos científicos e ingenieros. Sin embargo, a pesar del inmenso trabajo llevado a cabo durante los últimos años, hay muchos aspectos que necesitan todavía ser investigados con mayor profundidad para mejorar las propiedades de los nanomateriales y para desarrollar nuevos modelos que interpreten su comportamiento. A uno de estos aspectos se ha dedicado el trabajo de la Tesis Doctoral cuyos resultados se presentan en esta memoria.

El trabajo llevado a cabo en esta investigación se centra en la preparación y caracterización de películas de cristales semiconductores de CdSe emisores de luz, conocidos también como Quantum Dots (QDs), depositados sobre soportes sólidos. Los sólidos escogidos son los que se utilizan habitualmente para fabricar dispositivos optoelectrónicos, mica, vidrio y silicio. Estos nanocristales semiconductores pueden tener distinto tamaño y se encuentran recubiertos por un estabilizante. El papel del estabilizante es evitar la coalescencia del material y suelen ser, por lo general, moléculas que contienen aminas, grupos oxigenados, tioles y fosfinas. Estos grupos funcionales interactúan con el núcleo de CdSe de las nanopartículas quedando ancladas a la superficie del cristal y estabilizándolas. Dependiendo del tipo de molécula empleada como estabilizante las nanopartículas pueden disolverse en agua o en disolventes orgánicos. Como en otro tipo de nanomateriales, el tamaño de estas nanopartículas modifica sus propiedades y entre todas ellas el cambio más llamativo es el que produce sobre sus propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de los QDs en disolución han sido objeto de especial interés ya que su emisión de fluorescencia presenta una serie de ventajas respecto a otros colorantes. Estas ventajas pueden resumirse en que tienen bandas de emisión muy estrechas, en que el proceso de foto-blanqueado (*photobleaching*) es prácticamente despreciable, y que puede modularse su fotoluminiscencia modificando el tamaño o las características de su superficie. Los resultados obtenidos sobre la variación del rendimiento cuántico de emisión con la estructura de los QDs revelaron que la intensidad emitida es siempre inferior en los QDs disueltos en agua que en los QDs de carácter más hidrófobo.³ Esta es la razón por la que se utilizan estos últimos para construir dispositivos emisores de luz o células fotovoltaicas. En la actualidad existen discrepancias a la hora de interpretar este hecho, sin embargo, estudios

dinámicos de fluorescencia de disoluciones que contienen QDs señalan a los procesos de transferencia electrónica y de transferencia de energía como las principales causas de la reducción del proceso radiativo.⁴ Estos procesos se relacionaron con la existencia de defectos de carga superficiales y con la disminución de la distancia entre las nanopartículas debida a la formación de pequeños *clusters*.^{5,6,7}

La situación es aún más compleja cuando los QDs se encuentran depositados sobre sólidos. Esto se debe en buena medida a que no se ha encontrado todavía una metodología de deposición que dé lugar a películas en las que las nanopartículas se encuentren distribuidas de manera homogénea evitando la formación de *clusters* y que elimine en la mayor proporción posible la agregación 3D, ya que estos dos procesos favorecen las transferencias electrónica y de energía disminuyendo el rendimiento cuántico de fluorescencia.⁸ Dos son los aspectos que hay que mejorar para aumentar la emisión de fluorescencia, el primero es encontrar una técnica de deposición que permita un gran control sobre la distancia interpartícula y el segundo, aumentar las interacciones atractivas entre el sólido y las nanopartículas con el fin de que estas predominen sobre las interacciones entre nanopartículas evitando la formación de agregados 3D. Por lo que se refiere a las técnicas de deposición algunas de las más utilizadas son la evaporación del disolvente después de depositar un determinado volumen de la disolución, *drop casting*, o de centrifugar una gota depositada sobre el sólido, *spin coating*, y por último la inmersión del sustrato en la disolución, *dip coating*. Estas metodologías producen procesos indeseables como la agregación de las nanopartículas debido a efectos hidrodinámicos y capilares durante el proceso de secado.^{9,10} Una alternativa propuesta por algunos autores y que hemos empleado con éxito en nuestro grupo es la metodología de Langmuir-Blodgett. Aunque su fundamento se explicará más adelante en la memoria, se resume aquí su

funcionamiento. Esta metodología consiste en transferir desde la interfase aire-agua al sustrato sólido el material insoluble que se encuentra formando una monocapa de tipo Langmuir, mediante la extracción del sólido que se encuentra sumergido en la interfase. El proceso de deposición se realiza manteniendo la presión superficial constante. La ventaja de esta técnica es que se puede variar la distancia entre las moléculas del material que se desea transferir modificando la densidad superficial de la monocapa de Langmuir mediante la compresión o expansión de las barreras.¹¹ A pesar del gran control que permite esta técnica sobre las condiciones de deposición, quedan aún otros problemas por resolver en el caso de la preparación de películas de QDs hidrófobos sobre silicio, vidrio o mica. Uno de los más importantes es conseguir aumentar la afinidad de los QDs por los sólidos, haciendo que su afinidad sea mayor que la de las nanopartículas entre si evitando así la formación de agregados 3D de QDs. Una de las propuestas para resolver esta situación es recubrir el sólido con polímeros o tensioactivos, aunque hasta el momento no se han conseguido los resultados deseados. Utilizando estas estrategias, en un trabajo previo llevado a cabo por nuestro grupo, se han obtenido películas de QDs de CdSe estables utilizando el copolímero de bloque estiren-anhídrido maleico-ácido 4-etoxi4-oxo-2-butenoico, PS-MA-BEE, y la metodología de Langmuir-Blodgett (LB) como método de deposición.¹²

En esta tesis se utiliza otro derivado de anhídrido maleico, el poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno) (PMAO), con el objetivo de controlar el autoensamblaje de QDs de CdSe. Se escogió este polímero ya que se ha utilizado con éxito para evitar la agregación de otros tipos de nanopartículas^{3, 12-14} y como estabilizante de QDs dando lugar a películas LB estables.¹⁵ Además del polímero PMAO, se decidió utilizar el tensioactivo geminal, dibromuro de etil-bis (dimetil octadecil ammonio), de forma abreviada, 18-2-18. Se escogió este tensioactivo porque presenta una gran adsorción sobre

distintos sólidos¹⁶ y aumenta de forma considerable la adsorción de colágeno¹⁷ y de ADN^{18, 19} sobre sustratos sólidos. Se diseñaron dos metodologías de deposición con el objetivo de modular el autoensamblaje de los QDs. La primera consiste en preparar una monocapa mixta formada por el polímero o el tensioactivo y los QDs que posteriormente se deposita sobre el sólido mediante la técnica de LB, *co-spreading*. La segunda, consistió en preparar una primera película LB del polímero o del tensioactivo sobre la que después se depositaron los QDs, *bicapa*. Con el objetivo de estudiar la emisión de fluorescencia de las películas de QDs y los procesos involucrados en su dinámica de fluorescencia se utilizó la técnica de microscopía de tiempos de vida de fluorescencia (FLIM). Para obtener nanomateriales de calidad y optimizar el proceso de autoensamblaje es necesario entender el mecanismo, las fuerzas involucradas y los factores que afectan a la organización de los nanomateriales en la interfase. Con este objetivo se abordó la investigación de las propiedades reológicas y estructurales, de las moléculas de PMAO y tensioactivo geminal que recubren el sustrato, y de la película de QDs con la técnica de Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM), que nos permite conocer también la cantidad de material adsorbido y de su cinética de adsorción.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, los resultados de esta tesis se han estructurado en tres partes. En la primera parte se estudian de las propiedades de equilibrio de las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18, y de las monocapas formadas por mezclas del tensioactivo y el polímero PMAO, que se transfieren a sólidos mediante la técnica Langmuir-Blodgett y posteriormente se caracterizan con técnicas microscópicas. Se ha estudiado cómo influye en las características superficiales de la monocapa de tensioactivo geminal la presencia de aniones de la serie Hofmeister en la subfase acuosa, además de estudiar el efecto que producen los contraiones.

En la segunda parte se estudian las películas formadas por QDs de CdSe, analizando la morfología de las películas preparadas por las metodologías de *co-spreading* y *bicapa*, utilizando el polímero PMAO, el tensioactivo geminal 18-2-18 y mezclas polímero/tensioactivo como coadyuvantes de la adsorción. Las técnicas de caracterización empleadas son las microscopías de AFM, SEM y TEM. Previo a la deposición sobre el sólido, se llevó a cabo el estudio de las monocapas de Langmuir precursoras de las películas LB de los materiales. Este estudio tiene como principal objetivo conocer el estado de la monocapa que posteriormente se transferirá al sustrato mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. Además de estudiar el efecto de la metodología de preparación sobre la morfología de las películas, se analizó el efecto de la composición de la monocapa sobre la estructura de las películas. También se llevó a cabo la determinación de las propiedades fotoquímicas de las películas de QDs mediante la técnica de FLIM, con el objetivo de estudiar los procesos involucrados en la emisión de fluorescencia y el papel que juega la morfología de las películas sobre estos procesos.

Por último, en la tercera parte se llevó a cabo la determinación, entre otras propiedades, del recubrimiento del sólido con las distintas películas utilizando la técnica de Microbalanza de Cristal Cuarzo con Disipación. En primer lugar se estudian las propiedades estructurales y reológicas de las películas de PMAO y tensioactivo geminal adsorbidas sobre la superficie del sensor, además de la cinética de adsorción de estas moléculas. Esta técnica permitió también estudiar las propiedades reológicas y el proceso cinético de adsorción de los QDs sobre el sólido modificado con el tensioactivo y el polímero, y evaluar la influencia de las propiedades de estas películas sobre el autoensamblaje de los QDs y sus propiedades.

1. Richard, F. There is plenty of room at the bottom, www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html)
2. uncertainties, N. a. n. o. a.; The Royal Society & The Royal Academy of Engineering 2004.
3. Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Rädler, J.; Natile, G.; Parak, W. J., Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703-707.
4. Jones, M.; Scholes, G. D., On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3533-3538.
5. Jones, M.; Lo, S. S.; Scholes, G. D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 3011.
6. Cordero, S. R.; Carson, P. J.; Estabrook, R. A.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K., Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 12137-12142.
7. Bawendi, M. G.; Carroll, P. J.; Wilson, W. L.; Brus, L. E., *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 946.
8. Sear, R. P.; Chung, S.-W.; Markovich, G.; Gelbart, W. M.; Heath, J. R., Spontaneous patterning of quantum dots at the air-water interface. *Physical Review E* **1999**, *59*, R6255-R6258.
9. Semenov, S.; Starov, V. M.; Rubio, R. G.; Velarde, M. G., Computer Simulations of Evaporation of Pinned Sessile Droplets: Influence of Kinetic Effects. *Langmuir* **2012**, *28*, 15203-15211.
10. Semenov, S.; Starov, V. M.; Rubio, R. G.; Agogo, H.; Velarde, M. G., Evaporation of sessile water droplets: Universal behaviour in presence of contact angle hysteresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *391*, 135-144.
11. Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett films: An introduction*. Cambridge University Press 1996.
12. Martín-García, B.; Velázquez, M. M., Block copolymer assisted self-assembly of nanoparticles into Langmuir-Blodgett films: Effect of polymer concentration. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *141*, 324-332.
13. Shtykova, E. V.; Huang, X.; Gao, X.; Dyke, J. C.; Schmucker, A. L.; Dragnea, B.; Remmes, N.; Baxter, D. V.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Svergun, D. I.; Bronstein, L. M., Hydrophilic Monodisperse Magnetic Nanoparticles Protected by an Amphiphilic Alternating Copolymer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16809-16817.
14. Yu, W. W.; Chang, E.; Sayes, C. M.; Drezek, R.; Colvin, V. L., Aqueous dispersion of monodisperse magnetic iron oxide nanocrystals through phase transfer. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4483.
15. Jin, J.; Li, L. S.; Tian, Y. Q.; Zhang, Y. J.; Liu, Y.; Zhao, Y. Y.; Shi, T. S.; Li, T. J., Structure and characterization of surfactant-capped CdS

nanoparticle films by the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 559-562.

16. Singh, A.; Van Hamme, J. D.; Ward, O. P., Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechnol. Adv.* **2007**, 25, 99-121.

17. Lv, M.; Chen, Q.; Yonese, M.; Xu, S.; Liu, H., Auto-organized nanostructure of collagen on Gemini surfactant monolayer. *Colloids Surf. B* **2008**, 61, 282-289.

18. Chen, X.; Wang, J.; Shen, N.; Luo, Y.; Li, L.; Liu, M.; Thomas, R. K., Gemini Surfactant/DNA Complex Monolayers at the Air-Water Interface: Effect of Surfactant Structure on the Assembly, Stability, and Topography of Monolayers. *Langmuir* **2002**, 18, 6222-6228.

19. Chen, Q.; Kang, X.; Li, R.; Du, X.; Shang, Y.; Liu, H.; Hu, Y., Structure of the Complex Monolayer of Gemini Surfactant and DNA at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2012**, 28, 3429-3438.

III. Antecedentes Bibliográficos

II. Antecedentes Bibliográficos

En este capítulo se resumen algunos de los conceptos más importantes relacionados con el estudio y las propiedades de nanopartículas, polímeros y tensioactivos geminales, y de las monocapas de tipo Langmuir y Langmuir-Blodgett formadas por estos sistemas autoensamblados. Además se describe el uso de la Microbalanza de Cristal de Cuarzo con Disipación para el estudio de películas delgadas de polímeros, tensioactivos y nanopartículas, y se presentan los aspectos teóricos necesarios para el desarrollo de este trabajo.

II.1. *Nanopartículas y Quantum Dots*

La utilización de nanopartículas (NPs) es una de las estrategias más prometedoras dentro de la nanotecnología, por sus propiedades únicas y novedosas. Sin embargo, la historia de las nanopartículas se remonta a tiempos remotos. Hace más de 2500 años, los antiguos egipcios fueron capaces de aplicar una gran variedad de pigmentos con un amplio espectro de colores que utilizaban para el teñido de tejidos, cerámicas, etc. La fuente de estos colores fueron nanopartículas metálicas dispersadas en disoluciones coloidales. En la Edad Media las civilizaciones chinas y europeas también desarrollaron pigmentos por métodos similares, y su colorida ornamentación se debió principalmente a nanopartículas de oro de distintos tamaños. También la tinta negra utilizada en caligrafía oriental estaba constituida por nanopartículas de carbono coloidales. En el siglo XX comenzaron a desarrollarse variedades sintéticas de nanopartículas que han revelado una gran diversidad de nuevas e interesantes propiedades y aplicaciones. Actualmente existe un número creciente de aplicaciones en áreas como la electrónica, fotónica, óptica, industria farmacéutica, medio ambiente, materiales y productos de consumo.¹

Las nanopartículas se definen como partículas que tienen al menos una de sus tres dimensiones en el margen entre 1 y 100 nm de longitud. Es decir, su tamaño se encuentra entre el de los átomos o moléculas y el de los materiales a escala macroscópica. Dentro de este rango de tamaños las nanopartículas suelen estar constituidas por 10-10000 átomos. En función del material que las constituye, las nanopartículas pueden estar formadas por componentes semiconductores, puramente metálicos, óxidos de un metal, orgánicos o biológicos.

Los cristales semiconductores de CdSe, conocidos como puntos cuánticos o *Quantum Dots* (QDs),² son semiconductores capaces de emitir fluorescencia que, en los últimos años, están siendo considerados excelentes candidatos para ser utilizados como biosensores o quimiosensores, como marcadores para obtener imágenes selectivas en organismos vivos, etc. Sus principales ventajas residen en que dan lugar a bandas de emisión de fluorescencia muy estrechas y con un tiempo de vida de fluorescencia grande. Entre sus principales aplicaciones se incluye su utilización en diodos emisores de luz, en la fabricación de láseres con un ancho de banda estrecho, en células solares fotovoltaicas, en dispositivos de visualización como LED, y en nanoelectrónica, fotoelectrónica o fotónica.

Las propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores cambian drásticamente cuando su tamaño alcanza la escala nanométrica. Cuando la longitud de onda de de Broglie de las partículas portadoras de energía (electrones/huecos) es comparable con el diámetro de la nanopartícula sólo ciertos valores discretos de energía son permitidos, este efecto se conoce como confinamiento cuántico. Cuando los QDs son excitados con energías superiores a su banda prohibida, *band gap*, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia del semiconductor, este par electrón hueco se conoce

como excitón. Los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia tienen una distancia física promedio conocida como radio de Bohr del excitón. En los semiconductores a escala macroscópica esta distancia es mucho mayor que el radio de Bohr. Si el tamaño de los nanocristales es menor que el radio de Bohr se generan niveles de energía con valores discretos. Además, las posiciones absolutas de los niveles de energía varían en función del grado de confinamiento, y por tanto en función del tamaño del nanocristal.³ La diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción aumenta con el incremento del confinamiento, de modo que los QDs de menor tamaño tienen el mayor *band gap* y por tanto una transición electrónica más energética. Puesto que el *band gap* se incrementa a medida que el tamaño disminuye en el intervalo entre 2 y 20 nm de radio, se produce un desplazamiento del espectro de adsorción hacia el azul a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas. Las propiedades ópticas, por tanto, pueden modularse modificando el tamaño de las nanopartículas.^{4, 5} La característica que los hace tan importantes es que sus propiedades se encuentran en un estado intermedio entre las de átomos y moléculas y las propiedades de los compuestos a escala macroscópica. Muchas de esas propiedades, incluyendo propiedades físicas, químicas, ópticas, eléctricas y magnéticas pueden ser moduladas de forma relativamente simple modificando su tamaño, forma, composición, ligandos orgánicos protectores y la distancia interpartícula.⁶

Una de las metodologías más utilizadas para controlar la organización de las nanopartículas, y por tanto sus propiedades, es el autoensamblaje. El autoensamblaje se ha convertido en una metodología puntera en la fabricación de materiales funcionales con propiedades ópticas, electrónicas, químicas y biológicas únicas.^{7, 8} En las estructuras formadas por nanopartículas autoensambladas, cada partícula individual es el bloque de construcción fundamental que sirve para confeccionar la estructura ordenada. La

comprensión de las propiedades dependientes del tamaño y forma de las nanopartículas individuales, y de las propiedades colectivas de los ensamblados es de gran interés y necesaria para sus potenciales aplicaciones.²

Centrándonos en las nanopartículas semiconductoras, el factor más importante en su autoensamblaje son los ligandos orgánicos utilizados como estabilizantes, que están unidos a la superficie de su núcleo inorgánico. Se utilizan varios tipos de ligandos orgánicos tales como óxidos de fosfinas, fosfanos, alquiltioles, aminas y ácidos carboxílicos que dirigen el autoensamblaje de las nanopartículas. El ensamblaje controlado de nanopartículas semiconductoras en estructuras en dos dimensiones es un paso esencial para su utilización como elementos funcionales en nuevos materiales ya que sus propiedades están gobernadas por la organización de las nanopartículas.⁹⁻¹¹ Las monocapas de Langmuir proporcionan un sistema que permite la manipulación de las nanopartículas y su transferencia a sustratos sólidos en películas LB.¹²⁻¹⁴

El autoensamblaje de nanopartículas en la interfase aire-agua se puede controlar mediante la adición de tensioactivos o polímeros en la interfase. El ensamblaje interfacial de los componentes mezclados da lugar a diferentes agregados, con características muy diferentes a las que se obtienen con los componentes puros. Por tanto, esta metodología se propone como una técnica que previene la formación de agregados en 3D y que permite dirigir el proceso de autoensamblaje de nanopartículas (NPs) en 2D.¹²⁻¹⁵ La formación de estas nuevas estructuras está controlada por el balance de interacciones entre las moléculas añadidas y los ligandos de las nanopartículas.^{16, 17} Esta estrategia de autoensamblaje da lugar a estructuras híbridas estables¹⁶, pero es necesario profundizar en el papel que juegan las interacciones para controlar la fabricación de estos sistemas.

El autoensamblaje de nanopartículas con polímeros y tensioactivos es una estrategia que ofrece la posibilidad de modificar las propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y catalíticas de los nuevos materiales nanoestructurados.¹⁸⁻²⁰ La diferente naturaleza del grupo hidrófobo y el grupo polar de la molécula anfifílica controlan la interacción con el ligando de las nanopartículas y dirige el autoensamblaje.¹⁶

II.2. Sistemas autoensamblados de Tensioactivos y Polímeros

Tensioactivos

Los tensioactivos presentan propiedades de gran interés, tanto en interfases como en solución,²¹ y se han utilizado en un gran número de aplicaciones.²² Los tensioactivos convencionales están compuestos por una cadena hidrocarbonada, hidrófoba, unida a un grupo iónico o polar, cabeza hidrófila, según el cual los tensioactivos se clasifican en iónicos o no iónicos. Dentro de los tensioactivos iónicos, estos pueden clasificarse en tensioactivos aniónicos y catiónicos. Con el objetivo de mejorar las propiedades de estas moléculas, en los años noventa se sintetizaron tensioactivos modificando la estructura de los tensioactivos convencionales y el tipo de molécula, surgiendo así tensioactivos de nueva generación, como son los tensioactivos geminales.

El término geminal fue acuñado por primera vez por Menger,²³ y se refiere a moléculas anfifílicas compuestas por dos colas hidrocarbonadas y dos grupos hidrófilos unidos mediante un espaciador. Una representación de varios tipos de tensioactivo se presenta en la Figura II.1.

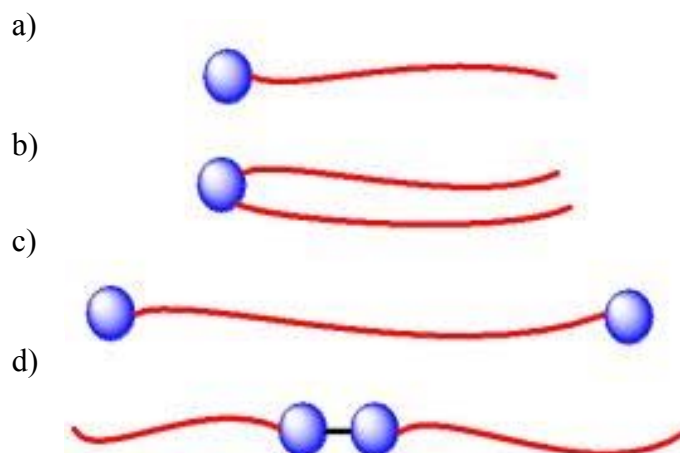


Figura II.1. Representación esquemática de un tensioactivo convencional monocatenario (a), tensioactivo de doble cadena (b), tensioactivo bolaforme (c) y tensioactivo geminal (d).

Los tensioactivos geminales son considerablemente más activos en superficie que los tensioactivos convencionales. Por sus propiedades únicas tienen un gran potencial para ser usados como efectivos emulsificantes, en la industria de detergentes, en cosmética, y para diferentes aplicaciones por sus propiedades como antibacterias, dispersantes, anticoagulantes, etc. Recientemente se han utilizado para la solubilización de tintes y pigmentos en la industria textil,²⁴ para terapia génica,²⁵ así como en la fabricación de materiales de alta porosidad.²⁶

El creciente interés en estos compuestos se basa en sus propiedades: en primer lugar tienen una concentración micelar crítica (cmc) uno o dos órdenes de magnitud menor que los correspondientes tensioactivos monoméricos de cadena equivalente, por lo que son mucho más eficientes disminuyendo la tensión superficial del agua, es decir su capacidad de adsorción sobre las superficies es mucho más elevada.²⁷ Estas características permiten el uso de una menor cantidad de tensioactivo respecto a los tensioactivos monoméricos disminuyendo el coste económico y el impacto ambiental. Por último, comentar que los tensioactivos geminales poseen importantes propiedades

viscoelásticas. Las disoluciones acuosas de tensioactivos geminales con espaciadores cortos poseen una viscosidad elevada a baja concentración de tensioactivo mientras que las disoluciones de los correspondientes monómeros son menos viscosas. Esto refleja la habilidad de estos tensioactivos para formar micelas tipo gusano a muy bajas concentraciones sin necesidad de la presencia de electrolitos en el medio.²⁸

Un importante componente que gobierna en buena medida las propiedades de estos tensioactivos es el espaciador ²⁹. Los espaciadores más utilizados pueden ser grupos metileno de mayor o menor longitud, grupos rígidos como el estilbena, polares (poliéteres) y no polares (alifáticos o aromáticos). Los espaciadores iónicos pueden ser catiónicos (amonio) o aniónicos (fosfato, sulfato, carboxilato) mientras que los polares no iónicos suelen ser poliéteres o azúcares. La mayoría de los tensioactivos geminales tienen estructuras simétricas con cadenas y grupos polares idénticos, aunque también se pueden encontrar tensioactivos geminales asimétricos o heterogéneos, que pueden tener distintas cadenas hidrocarbonadas o distintos grupos polares, como tensioactivos geminales con tres o más grupos polares y cadenas (trímeros).

La forma habitual de denominar los tensioactivos geminales es por el número de átomos de carbono que contienen los diferentes grupos del tensioactivo. Para ilustrar esta denominación consideremos un tensioactivo geminal simétrico en el cada cadena hidrocarbonada contiene m átomos de carbono mientras el separador contiene s átomos de carbono. El criterio aceptado para el acrónimo del tensioactivo sería $m-s-m$.³⁰

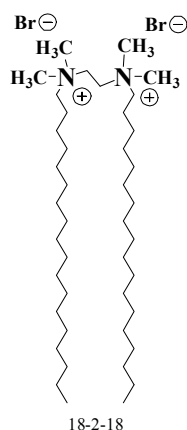


Figura II.2. Representación esquemática del tensioactivo geminal catiónico utilizado en este trabajo 18-2-18, *m-s-m*.

Los geminales catiónicos simétricos constituyen una de las familias más estudiadas debido a la relativa facilidad de su síntesis así como por la disponibilidad de los productos de partida. La naturaleza y longitud del espaciador *s*, y de las cadenas hidrocarbonadas *m*, determinan las propiedades de estos tensioactivos. Al aumentar la longitud de las cadenas hidrocarbonadas, se incrementa la insolubilidad de las moléculas en agua, resultando insolubles los tensioactivos geminales con cadenas superiores a 16 átomos de carbono. Estos tensioactivos geminales insolubles pueden formar monocapas de Langmuir sobre subfases acuosas mediante su disolución en un disolvente orgánico volátil y posteriormente adicionándolo sobre la superficie. De este modo mediante la balanza de Langmuir se obtiene la isoterma presión superficial-área por molécula que nos proporciona información sobre la orientación y empaquetamiento de las moléculas de tensioactivo en la interfase.

Los tensioactivos geminales del tipo al utilizado en esta investigación: $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_sN^+(CH_3)_2C_nH_{2n+1}.2Br^-$ se han utilizado para la fabricación de un gran número de materiales como zeolitas mesoporosas, con aplicaciones en procesos de adsorción y en procesos catalíticos,²⁶ y se ha demostrado su efectividad como agentes antibacterianos.^{31, 32} Su carácter

anfílico ha hecho posible su utilización como recubrimiento de QDs hidrófobos y facilitando así su transferencia a un medio acuoso, obteniendo así QDs estables y biocompatibles que pueden utilizarse como componentes de sensores selectivos de iones³³ o como marcadores celulares para obtener imágenes de fluorescencia de células vivas.³⁴ Su elevada capacidad de adsorción sobre superficies sólidas ha permitido que se utilicen como ligandos en la síntesis de nanopartículas con una geometría definida que se utilizarán en la fabricación de biodetectores y biosensores.^{35, 36} Además, se ha propuesto el uso de monocapas de Langmuir de tensioactivos geminales para dirigir el autoensamblaje de nanopartículas cargadas que se encuentran disueltas en la subfase, permitiendo diseñar nanocompuestos con un patrón definido.^{37, 38}

Polímeros

Los polímeros están constituidos por una o varias unidades monoméricas que se repiten a lo largo de su estructura. Se suelen clasificar atendiendo a la composición de la unidad monomérica, así se denominan homopolímeros aquellos compuestos por una unidad monomérica que se repite y copolímeros los que están compuesto por al menos dos tipos de monómeros diferentes.

Los copolímeros de bloques se autoensamblan de forma espontánea en estructuras de longitud de decenas de nanómetros, y estas estructuras se pueden transferir a sustratos mediante la metodología de Langmuir-Blodgett (LB) o por inmersión del sustrato en las disoluciones de estos polímeros.³⁹⁻⁴¹ Algunos argumentos teóricos sugieren que la interacción entre partículas autoorganizadas y matrices autoensambladas da lugar a estructuras ordenadas.⁴² Concretamente, algunas investigaciones revelan que la organización de nanopartículas está dirigida por interacciones moleculares entre los copolímeros y nanopartículas que constituyen las monocapas mixtas

en la interfase aire-agua.^{17, 43} Los principales esfuerzos se centran en la preparación de dispersiones de nanopartículas en películas delgadas de polímeros de modo que sus propiedades físicas no se vean afectadas.⁹

Los polímeros derivados de anhídrido maleico como el poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno) (PMAO), se pueden utilizar en películas Langmuir-Blodgett (LB) para la fabricación de dispositivos electrónicos sub-micrométricos,⁴⁴ ya que son estables frente a haces electrónicos.⁴⁵ Este polímero interacciona efectivamente con nanopartículas hidrófobas dando lugar a una excelente estabilización de las mismas y evitando la agregación de la nanopartículas en 3D.⁴⁶⁻⁴⁹ Concretamente, ha demostrado ser un buen estabilizador de nanopartículas de CdS en forma de micelas inversas. Además, estas nanopartículas de CdS recubiertas con PMAO se han transferido de forma eficaz desde la interfase aire-agua a sustrato sólido con la técnica LB.⁵⁰ Por otro lado el polímero PMAO en la interfase aire-agua se ha utilizado para el autoensablaje de nanopartículas magnéticas disueltas en la subfase, gracias a la interacción electrostática del grupo carboxilato del polímero con la superficie cargadas de las partículas de Fe₃O₄,⁵¹ y aprovechando el carácter anfifílico de las películas delgadas de PMAO, se han utilizado con QDs para la fabricación de biosensores.¹⁵

II.3. Monocapas de Langmuir de Tensioactivos y Polímeros

Las monocapas de Langmuir se conocen desde la época de los babilonios, siglo XVIII a.C., quienes las empleaban con fines mágicos, y posteriormente, fueron adoptadas con los mismos fines por los griegos.⁵² Sin embargo, la primera aplicación tecnológica reconocida de las monocapas fue en el antiguo arte japonés del jaspeado, conocido como *suminagashi*. Tiene su origen en China hace más de 2000 años aunque los japoneses comenzaron a practicarlo en el siglo XII pasando de tener un uso mágico a convertirse en un

arte. Consiste en la aplicación, sobre una superficie acuosa, de una gota de tinta a la que se fuerza a dispersarse, a continuación se deposita otra que dispersa a la anterior y así sucesivamente con gotas de diferentes colores creando un diseño único, ya que se mueve delicadamente la superficie soplando o abanicando, lo que da lugar a llamativas y nuevas formas que son recogidas en una hoja de papel o seda.^{53, 54}

La primera investigación científica de estas monocapas fue realizada por Benjamín Franklin, en 1774, quien observó que al depositar una pequeña cantidad de aceite sobre un estanque de agua, éste se esparcía por toda la superficie.⁵⁵ Sin embargo, fue Lord Rayleigh, en el siglo XIX, el primero en realizar medidas de la tensión superficial de las monocapas de aceite esparcidas sobre agua, y partir de medidas de densidad, estimó la altura de la monocapa de aceite que podía ser alrededor de 16 Å.⁵⁶ Durante el año siguiente, Agnes Pockels realizó estudios de compresión de monocapas de aceite sobre una subfase acuosa empleando “*barreras*”, a modo de una primitiva balanza de Langmuir, observando que la tensión superficial disminuía rápidamente cuando la monocapa se comprimía en las proximidades de una cierta área.⁵⁷ Posteriormente, Lord Rayleigh explicó este fenómeno suponiendo que las moléculas de aceite formaban una capa monomolecular y que en ese determinado área las moléculas se encontraban completamente empaquetadas.⁵⁸ En 1917 Irving Langmuir comenzó a estudiar interfases de sustancias puras y confirmó lo que Rayleigh intuía, que se trataba de monocapas, llegando incluso a proponer la orientación de estas moléculas en la interfase.⁵⁹ Años después, y en trabajos conjuntos con Langmuir, Katharine Blodgett, demostró que esas monocapas podían transferirse a un sustrato sólido,⁶⁰ e incluso realizaron transferencias múltiples obteniendo multicapas,⁶¹ que actualmente se conocen como películas Langmuir-Blodgett (LB).

Las monocapas de Langmuir se forman a partir de moléculas insolubles o poco solubles mediante la deposición del material disuelto en un disolvente orgánico sobre la interfase; en ellas no existe intercambio de material entre la interfase y el líquido que soporta la monocapa (subfase), que generalmente, es agua. Por este motivo, se puede establecer una relación directa entre la concentración superficial, Γ , y el área ocupada, A , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$A = \frac{1}{\Gamma} \quad [\text{II.1}]$$

Tal y como se deduce de la expresión anterior, una reducción del área conduce a un incremento de la concentración superficial. Mediante experiencias de compresión (disminución del área) se puede aumentar la cantidad de materia por unidad de superficie en la monocapa, encontrándose una gran variedad de estados de agregación bidimensionales análogos a los existentes en tres dimensiones.

Se define como presión superficial a la diferencia entre la tensión superficial de la superficie de la subfase líquida pura, γ_0 , y la tensión cuando la superficie está cubierta con una monocapa de material adsorbido. γ .

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad [\text{II.2}]$$

En una monocapa, el término presión superficial (π) posee una correspondencia con la presión (P) en tres dimensiones. La presión superficial es una presión distribuida sobre el espesor de la película de material esparcido en la monocapa, $\Delta\ell$, siendo éste del orden de 1 nm generalmente.

$$\frac{\pi(N/m)}{\Delta\ell(m)} = P(N/m^2) \quad [\text{II.3}]$$

El dispositivo utilizado en el estudio de estas monocapas es la balanza de Langmuir, que permite la medida de la presión superficial en función del área disponible a una temperatura constante. De este modo, se obtienen las isothermas de Langmuir en las que se observan los distintos estados de agregación que pueden existir en una monocapa.

Para materiales de bajo peso molecular, la isoterma π -A puede presentar distintos estados de agregación cuasi-bidimensionales a medida que disminuye el área disponible. No en todas las isothermas están presentes estos tipos de transiciones o estados de agregación cuasi-bidimensionales. En la Figura II.3 se muestra una isoterma ideal en la que se representan los estados posibles más frecuentes.

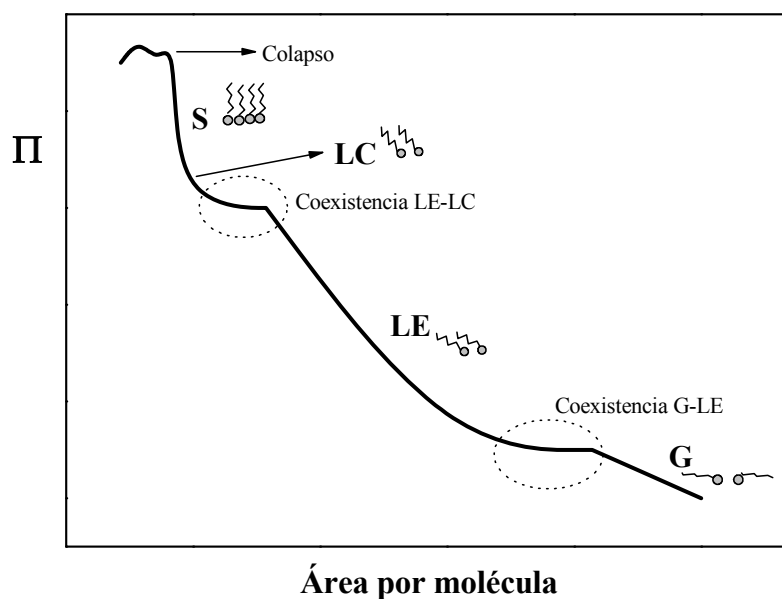


Figura II.3. Isoterma de Langmuir típica de un tensioactivo insoluble, donde se muestran los distintos estados de agregación que pueden encontrarse en una monocapa.

En la región correspondiente a elevados valores de área, las moléculas de tensioactivo están muy alejadas unas de otras interaccionando muy débilmente. Esta región se denomina región gaseosa, G, por analogía con los sistemas en tres dimensiones, y obedece a ecuaciones de estado análogas a las de los gases.

Las regiones de líquido expandido, LE, y líquido comprimido, LC, corresponden a fases líquidas bidimensionales. La transición entre las fases LE y LC es debida a las interacciones atractivas entre las moléculas de la monocapa. No todas las moléculas que forman monocapas bidimensionales presentan los dos estados líquidos, sin embargo, en los casos en que esto ocurre, la fase expandida aparece a presiones inferiores y mayores áreas. A altas presiones, pueden llegar a aparecer incluso fases sólidas, S. Una mayor reducción del área conduce al colapso de la monocapa formándose multicapas

y finalmente estructuras tridimensionales no homogéneas.⁶² La estructura de estas fases dependerá entre otros factores de la estructura del compuesto.

Una de las de las propiedades que permite caracterizar las monocapas, es la elasticidad de equilibrio, ε_0 , obtenida a partir de la isoterma de presión superficial mediante la siguiente ecuación:⁶³

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln A} \right)_T = \Gamma \left(\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma} \right)_T \quad [\text{II.4}]$$

Los valores de la elasticidad de equilibrio interpretan la formación de las distintas fases superficiales.^{64, 65} Valores de elasticidad de equilibrio inferiores a 50 mN m^{-1} corresponden a líquidos expandidos (LE), entre 100 y 250 mN m^{-1} a fases de líquido condensado (LC) y superiores a 1000 mN m^{-1} a fases sólidas (S). La elasticidad se interpreta como la respuesta de la monocapa a una deformación y proporciona información sobre el estado conformacional de ésta.

Dos de los factores que más influyen en la morfología de las isothermas π -A son la estructura molecular del compuesto y el tipo de subfase. Respecto a la estructura, lo primero que hay que tener en cuenta es que sólo aquellos materiales que contienen 12 o más átomos de carbono pueden formar monocapas insolubles de tipo Langmuir. Un aumento del número de átomos de carbono conduce a la aparición de una mayor variedad de fases líquidas⁶⁶ y de fases sólidas.⁶⁷ Asimismo, la mayor o menor polaridad del grupo cargado de la molécula modifica su interacción con el agua, lo que influye en la forma de la isoterma.⁶⁸

Entre las propiedades que mayores cambios producen en la estructura de las monocapas, destacan el pH, la temperatura y la adición de electrolitos. El

cambio en el pH de la subfase influye de una manera especial cuando el tensioactivo empleado tiene grupos capaces de ionizarse, como son los grupos ácidos.⁶⁹ En estos casos existen intervalos de pH en los que las moléculas se encuentran totalmente ionizadas, lo que favorece su disolución en la interfase obteniéndose monocapas más expandidas.⁷⁰

Las transiciones de fase por su parte, están muy influenciadas por la temperatura de la subfase, de modo que, a medida que aumenta la temperatura las zonas de coexistencia de fases se desplazan a presiones mayores llegando incluso a desaparecer cuando la temperatura es lo suficientemente elevada.⁷¹

Otros factores que afectan a la estructura de la monocapa y por tanto, influyen en la forma de la isoterma, se derivan de la metodología empleada para la obtención de la misma. Para comprobar si el modo en que se obtiene la monocapa afecta a la isoterma, se registra la presión superficial durante un periodo de tiempo, manteniendo el área constante después de una compresión.⁷² En la mayoría de los casos, la monocapa no alcanza el equilibrio tras la compresión de manera instantánea, sino que requiere un cierto tiempo para alcanzar la situación de equilibrio. Otra forma de comprobar la estabilidad de la monocapa es prepararla por adición. En este caso, para modificar la densidad de moléculas adsorbidas se van adicionando distintos volúmenes de la disolución de esparcimiento (*spreading*) y tras unos minutos en los que evapora el disolvente se mide la tensión superficial hasta que ésta alcance un valor constante. La comparación de esta isoterma con la obtenida por compresión con barreras permite concluir si la monocapa formada es o no estable.

La inestabilidad de la monocapa puede asociarse a diferentes factores: a la disolución lenta de la monocapa en la subfase, a cambios en la orientación de las moléculas, y a fenómenos de agregación en la superficie. Otra forma de

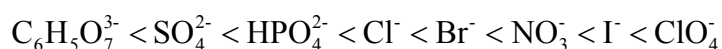
comprobar la estabilidad es realizando experimentos de histéresis, donde la monocapa se comprime hasta una determinada presión o área y expandiendo la monocapa posteriormente hasta el estado inicial. Incluso en monocapas estables se observan curvas de histéresis y se atribuyen a una diferencia en la organización de las moléculas en los procesos de compresión-expansión o a la formación de dominios en el proceso de compresión que permanecen cuando se regresa al estado inicial. Para monocapas poco estables sometidas a ciclos continuos de compresión-expansión las sucesivas isoterms se desplazan hacia áreas más pequeñas.⁷³ Asimismo, los posibles dominios formados dependen de la presión superficial a la cual se realiza la compresión.⁷⁴

Efecto de subfases iónicas sobre las monocapas

Como se ha comentado, la adición de electrolitos en la subfase juega un papel importante en la estabilidad de las monocapas. Este efecto es más acentuado en el caso de iones multivalentes. En general, la formación de complejos entre los iones metálicos y la cabeza polar de los tensioactivos origina monocapas más condensadas.⁷⁵ En el caso de iones divalentes, éstos interaccionan con los grupos ácido (-COOH) dependiendo de su electronegatividad, de modo que los iones con alta electronegatividad interaccionan de forma covalente mientras que, en los de baja electronegatividad la interacción tiene un origen electrostático. El distinto tipo de interacción afecta al empaquetamiento de las cadenas del tensioactivo.⁷⁶

Recientemente, algunos trabajos encontrados en bibliografía muestran la influencia de la serie Hofmeister de iones sobre la organización de monocapas iónicas en la interfase aire-agua.^{77, 78}

La serie Hofmeister de aniones (Esquema II.1) fue establecida por primera vez en 1888, y tiene su origen en la habilidad de varios iones para precipitar proteínas en disolución.⁷⁹



Esquema II.1. Serie Hofmeister de aniones.

En la serie de aniones, cuyos efectos son generalmente más pronunciados que para la serie de cationes, los iones de la derecha, conocidos como caotrópicos, desestabilizan la estructura plegada de las proteínas y dan lugar a su solubilización. Por otro lado, los iones a la izquierda de la serie denominados cosmotrópicos, son iones fuertemente hidratados y tienen un efecto estabilizante, precipitando proteínas y macromoléculas en disolución.⁸⁰

En la actualidad el efecto de la serie Hofmeister se ha extendido a una gran variedad de fenómenos, incluyendo el plegamiento de proteínas, solubilidad de sales, actividad de electrolitos, medidas de pH, potencial zeta, concentración micelar crítica, punto de nube de tensioactivos no iónicos, interacción de iones con micelas, proteínas y membranas, transporte a través de membranas, fuerzas moleculares, estabilidad coloidal, etc.⁸¹

El efecto Hofmeister fue explicado originalmente por la capacidad de los iones para formar (cosmotrópicos) o romper (caotrópicos) enlaces de hidrógeno.⁸¹⁻⁸⁴ Esta idea ha suscitado cierta controversia por los resultados obtenidos en recientes experimentos^{77, 80} y algunos estudios teóricos⁸⁵ que ponen de manifiesto la importancia de las fuerzas de dispersión en el orden de la serie Hofmeister.^{85, 86}

Monocapas mixtas de tensioactivos y polímeros

El estudio de la interacción entre tensioactivos y polímeros ha sido objeto de un elevado número de trabajos durante las últimas décadas. El creciente interés en estos sistemas se debe a su uso en gran variedad de

aplicaciones industriales incluyendo farmacéuticas, cosméticas, en industria de detergentes y recuperación de residuos oleosos.⁸⁷ La razón de utilizar mezclas de tensioactivos y polímeros es que rebaja la concentración micelar crítica respecto a los tensioactivos puros,⁸⁸ así es necesaria una cantidad de tensioactivo menor para conseguir unas condiciones óptimas de trabajo. Por otra parte la presencia de polímeros en disoluciones acuosas o monocapas de tensioactivos modifican las propiedades del sistema.

La mayor parte de los estudios realizados con mezclas de tensioactivos y polímeros en los últimos años se han realizado sobre mezclas de tensioactivos catiónicos y polímeros aniónicos en disolución. Principalmente la interacción entre tensioactivos catiónicos derivados de bromuro de alquiltrimetilamonio y polímeros como los sulfonatos de poliacrilamida, poliestiren sulfonato (PSS), ADN o xantanos son algunas de las mezclas más estudiadas.⁸⁹⁻⁹²

Las monocapas en la interfase aire-agua se consideran un sistema modelo para el estudio de interacciones moleculares y estructuras en sistemas organizados, por lo que se pueden utilizar para el estudio de monocapas mixtas como las formadas por tensioactivos y polímeros. Hasta el momento se han llevado a cabo pocos estudios con sistemas formados por tensioactivos y moléculas insolubles, como las mezclas de tensioactivo DODAB y polímero PMAO⁹³ o tensioactivos geminales y ácido esteárico.⁹⁴

II.4. Películas de Nanopartículas

Las nanopartículas están constituidas por un núcleo polar con una superficie que puede ser hidrófila o hidrofóba. Las NPs hidrofobas se utilizan como moléculas superficialmente activas para la preparación de monocapas de Langmuir, mientras que las hidrófilas pueden ser dispersadas en la subfase acuosa e incorporadas a la monocapa por interacciones atractivas con las

moléculas anfífilas adsorbidas en la interfase aire-agua. De este modo, las NPs hidrófobas forman monocapas de Langmuir por sí mismas, mientras que las hidrófilas necesitan moléculas anfífilas que las dirijan hacia la interfase. Un método alternativo para obtener nanopartículas hidrófobas a partir de las hidrófilas, y por tanto sus monocapas en la interfase aire-agua, consiste en recubrir su superficie con cadenas alquílicas, bien por quimisorción⁹⁵⁻⁹⁷ o por adsorción física.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Monocapas de Langmuir de Nanopartículas

Centrando la atención en las NPs hidrófobas, concretamente en los QDs de CdSe recubiertos con moléculas de óxido de trioctilfosfina, se han descrito las isothermas de presión superficial-área de sus monocapas que presentan un comportamiento característico.¹⁰¹ Estas isothermas presentan una meseta con una presión superficial próxima a cero, donde los QDs se encuentran probablemente formando pequeñas islas sobre la subfase. A medida que la presión superficial va aumentando, las islas comienzan a interaccionar, uniéndose entre sí hasta formar una monocapa que eleva la presión superficial hasta alcanzar un valor próximo a $\sim 65 \text{ mN m}^{-1}$ donde se produce el colapso de la monocapa. La isoterma presenta una fuerte histéresis cuándo se realizan ciclos de compresión y expansión, indicando que las películas son rígidas y las interacciones entre los QDs en la interfase aire-agua son atractivas. Las monocapas obtenidas son estables puesto que la presión superficial se mantiene constante tras siete horas a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , a partir de ese momento se produce un descenso en la presión superficial próximo a 10%, que se atribuye fundamentalmente a la agregación de los QDs en la interfase.¹⁰¹ En los QDs de CdSe hidrófobos, se ha observado que las interacciones ligando-ligando juegan una papel fundamental en el ensamblaje y en el comportamiento dinámico de las monocapas, observándose que los ligandos más cortos dan lugar a monocapas más empaquetadas. Otros factores que

influyen en las propiedades de las monocapas de QDs son: el tamaño de partícula^{101, 102}, su composición, la naturaleza del ligando, y el medio en el que se encuentran.¹²

Se ha descrito en bibliografía que las propiedades y el comportamiento de las monocapas de NPs dependen del grado de hidrofobia superficial, así como del ligando que las recubre. Por tanto, cuando las NPs se adicionan en la interfase aire-agua, la débil interacción con la interfase acuosa da lugar a la formación de defectos o agregados 3D en la monocapa.^{100, 103, 104} Para solucionar este inconveniente una posible opción es modular el carácter hidrófobo de las NPs utilizando sistemas mixtos con polímeros o tensioactivos en la interfase.

Se han propuesto dos enfoques en la preparación de monocapas mixtas con NPs. Una de las metodologías consiste en utilizar mezclas de NPs de distintos tamaños, o incluso de distintos tipos para formar arquitecturas complejas denominadas heteroestructuras.¹⁴ Las heteroestructuras formadas por NPs se han propuesto para crear materiales multifuncionales combinando de forma independiente componentes funcionales a medida.¹⁰⁵ La segunda opción es la adición de tensioactivos^{12, 106-111} o polímeros^{17, 43, 110, 112}, e incluso mezclas de ambos¹¹³ con el objetivo de controlar el ensamblaje de las NPs y desarrollar materiales híbridos.¹⁰⁵ El tratamiento termodinámico de estas mezclas es similar a las mezclas de moléculas anfífilas. El estudio de las monocapas mixtas se basa en la obtención del área media y el comportamiento del valor de la presión de colapso de la monocapa. De este modo, si la representación del área media con la composición se desvía de la linealidad, esto sugiere que el autoensamblaje de los componentes es sinérgico, y por tanto la presencia de un componente influye en la conformación superficial del otro.¹¹² La variación de la presión de colapso de las monocapas mixtas con la composición, al igual que en mezclas de compuestos anfífilos, es otro

parámetro que proporciona información de la miscibilidad de los componentes. Si la presión superficial de colapso de la monocapa de NPs se mantiene constante, los dos componentes se consideran inmiscibles y existe una interdigitalización mínima entre los ligandos de las NPs y las moléculas adicionales. Sin embargo, un cambio en la presión superficial de colapso de la monocapa puede atribuirse a la miscibilidad e interdigitalización de los componentes en la interfase.¹⁰⁷

Además de las isotermas de presión superficial, para obtener información de las monocapas de NPs en la interfase aire-agua, se encuentran descritas en bibliografía medidas de potencial superficial y de propiedades reológicas. Las medidas de potencial superficial¹⁰⁰ permiten obtener información sobre la morfología de la película, y muestran que a áreas superficiales grandes los QDs están distribuidos aleatoriamente en la interfase, y como consecuencia la resultante del potencial superficial es cero. Cuando la monocapa de QDs se comprime a menores áreas, la parte hidrófoba de los QDs comienza a sobresalir del agua, y el cambio en el momento dipolar produce un rápido aumento del potencial superficial en el punto donde aumenta la presión superficial. A partir de ese momento, la monocapa se encuentra en un estado similar a una fase condensada donde los QDs comienzan a interactuar entre ellos, y el potencial superficial aumenta ligeramente, a pesar de que el cambio en la presión superficial es elevado. Esto puede deberse a la reorientación de los QDs para maximizar la exposición hacia el aire de la parte hidrófoba del ligando. El valor máximo del potencial superficial se alcanza en la región de fase sólida de la isoterma, donde se produce un cambio en la pendiente en la curva de potencial superficial.¹⁰⁰

II.5. Microbalanza de Cristal de Cuarzo para la caracterización de películas delgadas

El mecanismo de transducción de señal de la técnica de QCM se basa en el efecto piezoeléctrico de cristales de cuarzo, descubierto por primera vez en 1880 por los hermanos Curie, a través de un efecto de presión sobre cuarzo.¹¹⁴ Posteriormente, Lord Rayleigh mostró que un cambio en la inercia de un cristal en vibración altera su frecuencia de resonancia, f .¹¹⁵ La posterior mejora de la estabilidad del cristal, mediante el uso de resonadores eléctricos¹¹⁶ y cristales con corte AT estables a temperatura ambiente,¹¹⁷ permitieron avanzar en el desarrollo de la técnica. En 1959, la técnica de QCM fue utilizada por primera vez a modo de sensor cuando Sauerbrey describió una relación lineal entre el descenso de la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo oscilante y la masa de metal depositado.¹¹⁸ Inmediatamente surgieron aplicaciones basadas en la medida de la masa unida a la superficie del cristal a partir de especies en fase gaseosa en contacto con el cristal. Surgieron así algunos de los sensores químicos más prematuros para la detección de humedad y compuestos orgánicos volátiles,^{119, 120} contaminantes ambientales,¹²¹ y detectores de cromatografía de gases.¹²² En la década de 1980, se desarrolló la QCM para muestras en disolución como una nueva técnica basada en osciladores y capaz de medir cambios en la frecuencia de vibración relacionados con cambios en la viscosidad y densidad en medios líquidos con elevada amortiguación.^{123, 124} En 1996 se patenta la Microbalanza de Cristal de Cuarzo con monitorización de Disipación, QCM-D, con el diseño actual.

El reciente éxito de la técnica de QCM se debe a la posibilidad de medir cambios de masa con una elevada sensibilidad relacionados con fenómenos en la interfase líquido-sólido, además de registrar simultáneamente la disipación

de energía o el comportamiento viscoelástico de la masa depositada sobre el electrodo metálico de la superficie del cristal de cuarzo.

Entre sus ventajas cabría destacar las siguientes. (1) Se trata de una técnica de detección de masas que elimina la necesidad de una etapa de marcaje específico en el mecanismo de transducción de la señal. (2) La transducción de la señal a través del mecanismo piezoeléctrico opera adecuadamente en medios en disolución complejos y a menudo ópticamente opacos. (3) La técnica es capaz de detectar cambios sutiles en la interfase sólido-líquido que se pueden deber a cambios en la densidad o viscosidad en la disolución, cambios viscoelásticos en el material unido a la interfase o cambios en la energía libre superficial. (4) La técnica de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) es una variante que permite aplicar un potencial sobre el electrodo de metal, creando por tanto una celda electroquímica, que permite seguir reacciones electroquímicas o medir procesos que envuelven transferencia de electrones. (5) Por último añadir que, la técnica es relativamente sencilla de utilizar, y el equipamiento básico de bajo coste.¹²⁵

Cuando el cristal de cuarzo está inmerso en una disolución o un gas, éste es excitado para oscilar a una frecuencia de resonancia fundamental (5 MHz). Cuando se adsorbe un material sobre la superficie del cristal, la frecuencia de resonancia disminuye con el aumento de la cantidad de masa adsorbida en el cristal. Si la masa adsorbida está igualmente distribuida en la superficie del sensor, la película es suficientemente rígida para no tener energía de disipación y delgada para poseer una fricción interna despreciable, y además es pequeña en comparación con la masa del cristal, la variación de frecuencia (Δf), es proporcional a la masa adsorbida por unidad de superficie (Δm) según el modelo de Sauerbrey:¹¹⁸

$$\Delta m = -\frac{C \cdot \Delta f}{\nu} \quad [\text{II.5}]$$

donde Δm es la masa depositada sobre el sensor, C es la constante de sensibilidad de masa dependiente del cristal utilizado ($17.7 \text{ Hz}^{-1} \text{ ng cm}^{-2}$ para el cristal utilizado), Δf es el cambio de frecuencia del cristal de cuarzo al adsorberse material y ν es el armónico utilizado en el cálculo ($\nu = 1, 3, 5 \dots 13$). También es posible obtener una estimación del espesor (h_{eff}) de la capa adherida:

$$h_{\text{eff}} = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{eff}}} \quad [\text{II.6}]$$

donde ρ_{eff} es la densidad efectiva de la película.

Sin embargo, si la capa adsorbida presenta cierto carácter viscoso y no sigue la oscilación rígidamente, la energía de disipación en la oscilación va a cambiar. En los casos en los que las películas no son completamente rígidas y causan disipación de energía la ecuación de Sauerbrey no es válida. Para obtener un cambio de masa preciso y poder obtener información de las propiedades estructurales de las películas adsorbidas se debe tener en cuenta la energía de disipación. La disipación se describe como la pérdida de energía de un sistema oscilatorio durante el periodo de oscilación. El factor de disipación se define como:

$$D = \frac{E_{\text{perdida}}}{2\pi E_{\text{almacenada}}} \quad [\text{II.7}]$$

donde E_{perdida} es la energía disipada durante un ciclo de oscilación y $E_{\text{almacenada}}$ es la energía total almacenada en el oscilador. D es la suma de toda la energía disipada en el sistema oscilatorio. En 1966, Spencer y Smith¹²⁶ encontraron que la amplitud de la vibración de un cristal de cuarzo decae como una sinusoidal atenuada exponencialmente cuando el oscilador de cristal piezoeléctrico se desconecta. La relación entre la amplitud y el tiempo del decaimiento se describe según la forma:

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \text{sen}(2\pi ft + \varphi) \quad [\text{II.8}]$$

donde A es la amplitud, t es el tiempo, τ es el tiempo de decaimiento, f es la frecuencia de resonancia, y φ es el ángulo de fase. El sistema de QCM-D puede determinar el tiempo de decaimiento y la frecuencia de resonancia (f) de la señal de tensión sinusoidal amortiguada exponencialmente sobre el cristal, causada al desconectar el voltaje aplicado al oscilador piezoeléctrico. El factor de disipación, D , es inversamente proporcional al tiempo de decaimiento, τ , según la relación:

$$D = \frac{1}{\pi f \tau} = \frac{2}{\omega \tau} \quad [\text{II.9}]$$

donde f es la frecuencia de resonancia y τ es el tiempo de decaimiento. Registrando la amplitud durante el decaimiento y ajustando numéricamente los datos a la ecuación II.9, la frecuencia de resonancia y el factor de disipación del cristal se pueden medir simultáneamente.

Los datos de Δf y ΔD que se obtienen para los diferentes armónicos se pueden utilizar para calcular las propiedades viscoelásticas de la capa adsorbida a través de un modelo viscoelástico. El modelo viscoelástico utilizado para estimar las propiedades estructurales de películas blandas

adsorbidas con medidas de QCM, es el modelo de Kelvin-Voigt. Este modelo representa la película como un amortiguador y un muelle conectados en paralelo en el que el amortiguador se relaciona con el componente viscoso y el muelle con el elástico.¹²⁷ La viscoelasticidad se relaciona con un módulo complejo G^* a través de la expresión:

$$G^* = G' + iG'' = \mu_1 + i2\pi f\eta_1 \quad [\text{II.10}]$$

donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida. Los datos de Δf y ΔD se interpretan según el modelo de Kelvin-Voigt para estimar las propiedades viscoelásticas de la capa adsorbida. Como se muestra en el esquema de la Figura II.4, el modelo asume que la capa adsorbida cubre homogéneamente y con espesor uniforme toda el área activa.

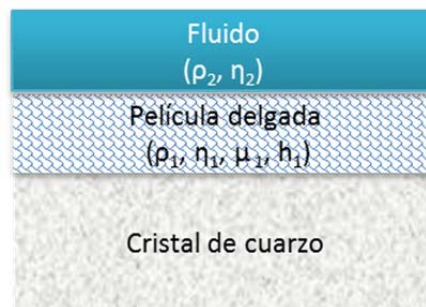


Figura II.4. Esquema del modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt para la adsorción de una película sobre la superficie de un cristal de cuarzo.

Las propiedades viscoelásticas tales como la densidad, viscosidad, elasticidad y espesor de la capa adsorbida pueden correlacionarse con Δf y el factor de disipación obtenidos en la QCM-D, sobre la base del modelo de Kelvin-Voigt.¹²⁸ De acuerdo con la investigación de Voinova y col.¹²⁸, la relación entre la respuesta de la QCM-D y las propiedades viscoelásticas de la película blanda adsorbida se explican con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta f \approx -\frac{1}{2\pi\rho_0 h_0} \left\{ \frac{\eta_2}{\delta_2} + h_1 \rho_1 \omega - 2h_1 \left(\frac{\eta_2}{\delta_2} \right)^2 \frac{\eta_1 \omega^2}{\mu_1^2 + \omega^2 \eta_1^2} \right\} \quad [\text{II.11}]$$

$$\Delta D \approx -\frac{1}{\pi f \rho_0 h_0} \left\{ \frac{\eta_2}{\delta_2} + 2h_1 \left(\frac{\eta_2}{\delta_2} \right)^2 \frac{\eta_1 \omega}{\mu_1^2 + \omega^2 \eta_1^2} \right\} \quad [\text{II.12}]$$

donde ρ_0 y h_0 son la densidad y espesor del cristal. η_2 es la viscosidad del líquido y ρ_2 la densidad del líquido. ω es la frecuencia angular de la oscilación. En este modelo la capa adsorbida está representada por cuatro parámetros: la densidad (ρ_1), viscosidad (η_1), elasticidad de cizalla (μ_1) y espesor (δ_1). Entre ellos, el espesor de la capa adsorbida se obtiene dividiendo la masa total por la densidad de la capa, que generalmente se asume como un valor promedio entre la densidad del compuesto sólido y la del fluido.¹²⁹ También se considera que el cristal de cuarzo de la QCM-D es puramente elástico, y que la disolución que lo rodea es puramente viscosa y newtoniana.

La técnica de QCM es una técnica de detección de masas sencilla, rentable y de alta resolución que permite un amplio margen de detección que abarca desde el estudio del recubrimiento superficial de películas formadas por moléculas pequeñas de polímero y tensioactivo, a masas mucho mayores como pueden ser biopolímeros complejos, macromoléculas o incluso células. En consecuencia sus aplicaciones incluyen el estudio de sistemas muy variados en cuanto a tamaño y características como son sistemas micelares, monocapas autoensambladas, sensores químicos, películas formadas por la técnica de ensamblaje capa a capa, *layer-by-layer*, y películas de polímeros o biopolímeros.¹²⁵ Algunas de sus aplicaciones recientes son el estudio de sistemas bioquímicos complejos, la creación de sensores de proteínas y de ácidos nucleicos, el estudio de células vivas y aplicaciones como biosensores celulares.^{125, 130}

El estudio de nanopartículas con QCM es un área de investigación con una influencia creciente por sus numerosas aplicaciones, puesto que permite medir la cinética de autoensamblaje de nanopartículas, la masa y el espesor de las películas, las propiedades estructurales, y comparar el proceso de autoensamblaje bajo diferentes condiciones experimentales como la temperatura, el tipo de disolvente, la concentración o el tipo de nanopartícula. La modificación de películas delgadas poliméricas con nanopartículas para formar nanomateriales es una metodología que permite modular las propiedades estructurales de las películas para conseguir mejores propiedades y una mayor estabilidad. La QCM permite registrar los cambios en el espesor y en la rigidez de la película debido a la adsorción de las nanopartículas. Propiedades como el espesor, viscosidad, módulos de pérdida y almacenamiento de nanomateriales pueden medirse a tiempo real.

Por tanto, existen numerosos trabajos que utilizan la técnica de QCM para investigar nanomateriales adsorbidos como películas ultra-delgadas.¹³¹⁻¹³³ El ensamblaje en multicapas de nanopartículas (sílica o magnetita) y glucosa oxidasa sobre partículas de látex cargadas ha sido estudiado con éxito mediante QCM.¹³⁴ Cabe destacar también la aplicación de las medidas de QCM-D para realizar un seguimiento de la adsorción de nanopartículas de TiO_2 sobre sílice, y evaluar su potencial de contaminación en recursos naturales como aguas subterráneas.¹³⁵ Las investigaciones del ensamblaje de nanopartículas sobre superficies poliméricas se han centrado en el estudio de las características termodinámicas y cinéticas del proceso de adsorción.¹³⁶ Por ejemplo, la adsorción de hidrosol de oro (18 nm diámetro) sobre películas de poliestireno y poli(2-vinil piridina) sugieren que la adsorción de las nanopartículas sobre estas superficies es irreversible.¹³⁷ Se ha utilizado la técnica de QCM para supervisar *in situ* la adsorción de nanopartículas de CoFeO_4 cargadas positivamente sobre la superficie del sensor de oro, la superficie del sensor

funcionalizada con ácidos carboxílicos y grupos sulfonatos, y para comparar con la adsorción cuando el sensor se recubre con capas de poliestireno sulfonato sódico (PSS).¹³⁸

Centrándonos en los estudios realizados con QDs, se han obtenido los parámetros cinéticos y termodinámicos de QDs de CdSe-ZnS (3.5 nm) a partir del tratamiento de los datos de QCM utilizando el modelo de adsorción de Langmuir.¹³⁹ Los QDs funcionalizados con un grupo ácido en su superficie se adsorben sobre el sensor cubierto con monocapas autoensambladas mediante moléculas con distintos grupos funcionales: $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$ y $-\text{COOH}$. Además se estudia el efecto del pH sobre la adsorción de las nanopartículas en la superficie. En el caso de QDs hidrófobos se ha estudiado con QCM la adsorción de una capa de QDs de CdSe-ZnS, modificada posteriormente con moléculas anfifílicas que hacen posible la adsorción posterior de proteínas, y sobre estas de NPs de oro, con el objetivo de su aplicación como biosensores. La técnica de QCM permite confirmar y cuantificar la adsorción de los distintos componentes para estudios de transferencia de energía entre los QDs y las NPs de oro.¹⁵

II.6. Bibliografía

1. Lee, Y. S., Nanoparticles: Metals, Semiconductors, and Oxides. In *Self-Assembly and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.2007; pp 221-248.
2. Rogach, A. L., *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. Springer:Wien: New York, 2008.
3. Efros, A. L.; Rosen, M., The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals *Annual Review of Materials Science* **2000**, *30*, 475-521.
4. Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters ("Quantum Dots"). *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 477-496.
5. Gaponenko, S. V., *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press 1998.

6. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1025-1102.
7. Kinge, S.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N., Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 20-42.
8. Rosi, N. L.; Mirkin, C. A., Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1547-1562.
9. Tomczak, N.; Jaczewski, D.; Han, M.; Vancso, G. J., Designer polymer-quantum dot architectures. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 393-430.
10. Tang, Z.; Kotov, N. A., One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties, and Promise. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 951-962.
11. Zhang, L.; Gaponik, N.; Müller, J.; Plate, U.; Weller, H.; Erker, G.; Fuchs, H.; Rogach, A. L.; Chi, L., Branched Wires of CdTe Nanocrystals Using Amphiphilic Molecules as Templates. *Small* **2005**, *1*, 524-527.
12. Gattas-Asfura, K. M.; Constantine, C. A.; Lynn, M. J.; Thimann, D. A.; Ji, X.; Leblanc, R. M., Characterization and 2D Self-Assembly of CdSe Quantum Dots at the Air-Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14640-14646.
13. Ji, X.; Wang, C.; Xu, J.; Zheng, J.; Gattás-Asfura, K. M.; Leblanc, R. M., Surface Chemistry Studies of (CdSe)ZnS Quantum Dots at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2005**, *21*, 5377-5382.
14. Lambert, K.; Capek, R. K.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Van Thourhout, D.; Heiss, W.; Hens, Z., Langmuir-Schaefer Deposition of Quantum Dot Multilayers. *Langmuir* **2010**, *26*, 7732-7736.
15. Gole, A.; Jana, N. R.; Selvan, S. T.; Ying, J. Y., Langmuir-Blodgett Thin Films of Quantum Dots: Synthesis, Surface Modification, and Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Studies. *Langmuir* **2008**, *24*, 8181-8186.
16. Park, J. Y.; Advincula, R. C., Nanostructuring polymers, colloids, and nanomaterials at the air-water interface through Langmuir and Langmuir-Blodgett techniques. *Soft Matter* **2011**, *7*, 9829-9843.
17. Cheyne, R. B.; Moffitt, M. G., Hierarchical Nanoparticle/Block Copolymer Surface Features via Synergistic Self-Assembly at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2005**, *21*, 10297-10300.
18. Ikkala, O.; ten Brinke, G., Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules. *Science* **2002**, *295*, 2407-2409.
19. Shenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M., Polymer-Mediated Nanoparticle Assembly: Structural Control and Applications. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 657-669.
20. Bönnemann, H.; Richards, Ryan M., Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 2455-2480.

21. Moulik, S. P., Micelles: Self-organized surfactant assemblies. *Current Science* **1996**, *71*, 368-376.
22. Möbius, D.; Miller, R.; Fainerman, V. B., *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Elsevier: Amsterdam, 2001.
23. Menger, F. M.; Littau, C. A., Gemini-surfactants: synthesis and properties. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1451-1452.
24. Choi, T.-S.; Shimizu, Y.; Shirai, H.; Hamada, K., Solubilization of disperse dyes in cationic gemini surfactant micelles. *Dyes and Pigments* **2000**, *45*, 145-152.
25. Camilleri, P.; Kremer, A.; Edwards, A. J.; Jennings, K. H.; Jenkins, O.; Marshall, I.; McGregor, C.; Neville, W.; Rice, S. Q.; Smith, R. J.; Wilkinson, M. J.; Kirby, A. J., A novel class of cationic surfactants showing efficient gene transfection properties. *Chemical Communications* **2000**, 1253-1254.
26. Benjelloun, M.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Collart, O.; Vansant, E. F., Reproducible synthesis of high quality MCM-48 by extraction and recuperation of the gemini surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 127-131.
27. Zana, R., Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 205-253.
28. Zana, R.; Talmon, Y., Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants. *Nature* **1993**, *362*, 228-230.
29. Menger, F. M.; Keiper, J. S., Gemini Surfactants. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 1906-1920.
30. Zana, R.; Benrraou, M.; Rueff, R., Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072-1075.
31. Devinsky, F.; Lacko, I.; Mlynarcik, D.; Racansky, V.; Krasnec, L., Relationship between critical micelle concentrations and minimum inhibitory concentrations for some non-aromatic quaternary ammonium salts and amine oxides. *Tenside Detergents* **1985**, *22*, 10-15.
32. Laatiris, A.; El Achouri, M.; Rosa Infante, M.; Bensouda, Y., Antibacterial activity, structure and CMC relationships of alkanediyl α,ω -bis(dimethylammonium bromide) surfactants. *Microbiological Research* **2008**, *163*, 645-650.
33. Li, H.; Wang, X., Single quantum dot-micelles coated with gemini surfactant for selective recognition of a cation and an anion in aqueous solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *134*, 238-244.
34. Li, H.; Wang, X.; Gao, Z.; He, Z., Gemini surfactant for fluorescent and stable quantum dots in aqueous solution. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 205603.
35. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Carbó-Argibay, E.; Tardajos, G.; Liz-Marzán, L. M., Gemini-Surfactant-Directed Self-Assembly of

Monodisperse Gold Nanorods into Standing Superlattices. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9484-9488.

36. Gómez-Graña, S.; Pérez-Juste, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M., Nanorods: Self-Assembly of Au@Ag Nanorods Mediated by Gemini Surfactants for Highly Efficient SERS-Active Supercrystals (Advanced Optical Materials 7/2013). *Advanced Optical Materials* **2013**, *1*, 471-471.

37. Liu, M.; Gan, L.; Xu, Z.; Hao, Z.; Chen, G.; Chen, L., Dendritic nanopattern for Langmuir layer of Gemini/TiO₂ nanoparticles complex at air-water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *301*, 432-436.

38. Liu, M.; Gan, L.; Zeng, Y.; Xu, Z.; Hao, Z.; Chen, L., Self-Assembly of CdTe Nanocrystals into Two-Dimensional Nanoarchitectures at the Air-Liquid Interface Induced by Gemini Surfactant of 1,3-Bis(hexadecyldimethylammonium) Propane Dibromide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6689-6694.

39. Sohn, B.-H.; Yoo, S.-I.; Seo, B.-W.; Yun, S.-H.; Park, S.-M., Nanopatterns by Free-Standing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles with in Situ Core-Corona Inversion. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12734-12735.

40. Sohn, B.-H.; Choi, J.-M.; Yoo, S. I.; Yun, S.-H.; Zin, W.-C.; Jung, J. C.; Kanehara, M.; Hirata, T.; Teranishi, T., Directed Self-Assembly of Two Kinds of Nanoparticles Utilizing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6368-6369.

41. Lin, Y.; Böker, A.; He, J.; Sill, K.; Xiang, H.; Abetz, C.; Li, X.; Wang, J.; Emrick, T.; Long, S.; Wang, Q.; Balazs, A.; Russell, T. P., Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures. *Nature* **2005**, *434*, 55-59.

42. Sknepnek, R.; Anderson, J. A.; Lamm, M. H.; Schmalian, J.; Travasset, A., Nanoparticle Ordering via Functionalized Block Copolymers in Solution. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1259-1265.

43. Li, H.; Sachsenhofer, R.; Binder, W. H.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Busse, K.; Kressler, J. r., Hierarchical Organization of Poly(ethylene oxide)-block-poly(isobutylene) and Hydrophobically Modified Fe₂O₃ Nanoparticles at the Air/Water Interface and on Solid Supports. *Langmuir* **2009**, *25*, 8320-8329.

44. Jones, R.; Winter, C. S.; Tredgold, R. H.; Hodge, P.; Hoorfar, A., Electron-beam resists from Langmuir-Blodgett films of poly(styrene/maleic anhydride) derivatives. *Polymer* **1987**, *28*, 1619-1626.

45. Kumaki, J.; Hashimoto, T., Two-Dimensional Microphase Separation of a Block Copolymer in a Langmuir-Blodgett Film. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 423-424.

46. Bronstein, L. M.; Shtykova, E. V.; Malyutin, A.; Dyke, J. C.; Gunn, E.; Gao, X.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Dragnea, B.; Svergun, D. I., Hydrophilization of Magnetic Nanoparticles with Modified Alternating

- Copolymers. Part 1: The Influence of the Grafting. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21900-21907.
47. Shtykova, E. V.; Huang, X.; Gao, X.; Dyke, J. C.; Schmucker, A. L.; Dragnea, B.; Remmes, N.; Baxter, D. V.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Svergun, D. I.; Bronstein, L. M., Hydrophilic Monodisperse Magnetic Nanoparticles Protected by an Amphiphilic Alternating Copolymer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16809-16817.
48. Yu, W. W.; Chang, E.; Sayes, C. M.; Drezek, R.; Colvin, V. L., Aqueous dispersion of monodisperse magnetic iron oxide nanocrystals through phase transfer. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4483.
49. Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Rädler, J.; Natile, G.; Parak, W. J., Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703-707.
50. Jin, J.; Li, L. S.; Tian, Y. Q.; Zhang, Y. J.; Liu, Y.; Zhao, Y. Y.; Shi, T. S.; Li, T. J., Structure and characterization of surfactant-capped CdS nanoparticle films by the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 559-562.
51. Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J.; Stroeve, P., Brewster Angle Microscopy Study of a Magnetic Nanoparticle/Polymer Complex at the Air/Water Interface. *Langmuir* **1996**, *12*, 4345-4349.
52. Tabor, D., Babylonian lecanomancy: An ancient text on the spreading of oil on water. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *75*, 240-245.
53. Chambers, A., *The Japanese Art of Marbling*. Thames & Hudson, 1993.
54. Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira Jr, O. N., Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *91*, 221-293.
55. Franklin, B.; Brownrigg, W.; Farish, M., Of the Stilling of Waves by means of Oil. Extracted from Sundry Letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish. *Philosophical Transactions* **1774**, *64*, 445-460.
56. Rayleigh, L., On the Superficial Viscosity of Water. *Proceedings of the Royal Society of London* **1890**, *48*, 127-140.
57. Pockels, A., Surface Tension. *Nature* **1891**, *43*, 437-439.
58. Rayleigh, XXXVI. Investigations in Capillarity:—The size of drops.—The liberation of gas from supersaturated solutions.—Colliding jets.—The tension of contaminated water-surfaces. *Philosophical Magazine Series 5* **1899**, *48*, 321-337.
59. Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids.1. *Journal of the American Chemical Society* **1917**, *39*, 1848-1906.
60. Langmuir, I., The mechanism of the surface phenomena of flotation. *Transactions of the Faraday Society* **1920**, *15*, 62-74.

61. Blodgett, K. B., Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 1007-1022.
62. Jones, R. A. L.; Richards, R. W., *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press: United Kingdom, 1999.
63. Buzza, D. M. A., General Theory for Capillary Waves and Surface Light Scattering. *Langmuir* **2002**, *18*, 8418-8435.
64. Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*. Academic Press: New York, 1963.
65. Gonçalves da Silva, A. M.; Romão, R. S.; Lucero Caro, A.; Rodríguez Patino, J. M., Memory effects on the interfacial characteristics of dioctadecyldimethylammonium bromide monolayers at the air–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *270*, 417-425.
66. Stenhagen, E., *Determination of Organic Structures by Physical Methods*. Academic Press: New York, 1955.
67. Nutting, G. C.; Harkins, W. D., Pressure--Area Relations of Fatty Acid and Alcohol Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **1939**, *61*, 1180-1187.
68. Marsden, J.; Rideal, E. K., On monolayers of isomeric unsaturated compounds. *Journal of the Chemical Society* **1938**, 1163-1171.
69. Gaines, G. L., *Insoluble monolayers at the air-water interface*. Interscience Publishers 1966.
70. Dynarowicz-Łątka, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira, O. N., A Study on Two-Dimensional Phase Transitions in Langmuir Monolayers of a Carboxylic Acid with a Symmetrical Triphenylbenzene Ring System. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 5992-6000.
71. Marčelja, S., Chain ordering in liquid crystals: II. Structure of bilayer membranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1974**, *367*, 165-176.
72. De Keyser, P.; Joos, P., Desorption at constant surface pressure from slightly soluble monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, *91*, 131-137.
73. Barros, A. M.; Dhanabalan, A.; Constantino, C. J. L.; Balogh, D. T.; Oliveira Jr, O. N., Langmuir monolayers of lignins obtained with different isolation methods. *Thin Solid Films* **1999**, *354*, 215-221.
74. Wan Kim, T.; Park, J.-S.; Choi, J.-S.; Kang, D.-Y., π -A isotherms and electrical properties of polyamic acid alkylamine salts (PAAS) Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* **1996**, *284–285*, 500-504.
75. Laxhuber, L. A.; Moehwald, H., Thermodesorption spectroscopy of Langmuir-Blodgett films. *Langmuir* **1987**, *3*, 837-845.
76. Schwartz, D. K.; Viswanathan, R.; Zasadzinski, J. A. N., Commensurate defect superstructures in a Langmuir-Blodgett film. *Physical Review Letters* **1993**, *70*, 1267-1270.

77. Gurau, M. C.; Lim, S.-M.; Castellana, E. T.; Albertorio, F.; Kataoka, S.; Cremer, P. S., On the Mechanism of the Hofmeister Effect. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10522-10523.
78. Turshatov, A. A.; Möbius, D.; Bossi, M. L.; Hell, S. W.; Vedernikov, A. I.; Lobova, N. y. A.; Gromov, S. P.; Alfimov, M. V.; Zaitsev, S. Y., Molecular Organization of an Amphiphilic Styryl Pyridinium Dye in Monolayers at the Air/Water Interface in the Presence of Various Anions. *Langmuir* **2006**, *22*, 1571-1579.
79. Hofmeister, F., *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247-260.
80. Omta, A. W.; Kropman, M. F.; Woutersen, S.; Bakker, H. J., Negligible Effect of Ions on the Hydrogen-Bond Structure in Liquid Water. *Science* **2003**, *301*, 347-349.
81. Kunz, W.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W., The present state of affairs with Hofmeister effects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 1-18.
82. Collins, K. D.; Washabaugh, M. W., The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1985**, *18*, 323-422.
83. Cacace, M. G.; Landau, E. M.; Ramsden, J. J., The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1997**, *30*, 241-277.
84. Clarke, R. J.; Lüpfer, C., Influence of Anions and Cations on the Dipole Potential of Phosphatidylcholine Vesicles: A Basis for the Hofmeister Effect. *Biophysical Journal* **1999**, *76*, 2614-2624.
85. Boström, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W., Specific Ion Effects: Why DLVO Theory Fails for Biology and Colloid Systems. *Physical Review Letters* **2001**, *87*, 168103.
86. Zhang, Y.; Cremer, P. S., Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, *10*, 658-663.
87. Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P., *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. CRC Press 1993.
88. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in aqueous solution*. 2nd ed.; Wiley 2003.
89. Bergeron, V.; Langevin, D.; Asnacios, A., Thin-Film Forces in Foam Films Containing Anionic Polyelectrolyte and Charged Surfactants. *Langmuir* **1996**, *12*, 1550-1556.
90. Klitzing, R. v.; Espert, A.; Asnacios, A.; Hellweg, T.; Colin, A.; Langevin, D., Forces in foam films containing polyelectrolyte and surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *149*, 131-140.

91. Stubenrauch, C.; Albouy, P.-A.; v. Klitzing, R.; Langevin, D., Polymer/Surfactant Complexes at the Water/Air Interface: A Surface Tension and X-ray Reflectivity Study. *Langmuir* **2000**, *16*, 3206-3213.
92. Jain, N. J.; Albouy, P.-A.; Langevin, D., Study of Adsorbed Monolayers of a Cationic Surfactant and an Anionic Polyelectrolyte at the Air–Water Interface. Role of the Polymer Charge Density. *Langmuir* **2003**, *19*, 8371-8379.
93. López-Díaz, D.; Velázquez, M. M., Evidence of glass transition in thin films of maleic anhydride derivatives: Effect of the surfactant coadsorption. *Eur. Phys. J. E* **2008**, *26*, 417-425.
94. Li, R.; Chen, Q.; Zhang, D.; Liu, H.; Hu, Y., Mixed monolayers of Gemini surfactants and stearic acid at the air/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *327*, 162-168.
95. Tolnai, G.; Csempesz, F.; Kabai-Faix, M.; Kálmán, E.; Keresztes, Z.; Kovács, A. L.; Ramsden, J. J.; Hórvölgyi, Z., Preparation and Characterization of Surface-Modified Silica-Nanoparticles. *Langmuir* **2001**, *17*, 2683-2687.
96. Horozov, T. S.; Aveyard, R.; Clint, J. H.; Binks, B. P., Order–Disorder Transition in Monolayers of Modified Monodisperse Silica Particles at the Octane–Water Interface. *Langmuir* **2003**, *19*, 2822-2829.
97. Reculosa, S.; Massé, P.; Ravaine, S., Three-dimensional colloidal crystals with a well-defined architecture. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *279*, 471-478.
98. van Duffel, B.; Ras, R. H. A.; De Schryver, F. C.; Schoonheydt, R. A., Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 3333-3336.
99. Szekeres, M.; Kamalin, O.; Schoonheydt, R. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dekany, I., Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 3268-3274.
100. Xu, J.; Ji, X.; Gattás-Asfura, K. M.; Wang, C.; Leblanc, R. M., Langmuir and Langmuir–Blodgett films of quantum dots. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *284–285*, 35-42.
101. Dabbousi, B. O.; Murray, C. B.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G., Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 216-219.
102. Kotov, N. A.; Meldrum, F. C.; Wu, C.; Fendler, J. H., Monoparticulate Layer and Langmuir-Blodgett-Type Multiparticulate Layers of Size-Quantized Cadmium Sulfide Clusters: A Colloid-Chemical Approach to Superlattice Construction. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 2735-2738.
103. Santhanam, V.; Liu, J.; Agarwal, R.; Andres, R. P., Self-Assembly of Uniform Monolayer Arrays of Nanoparticles. *Langmuir* **2003**, *19*, 7881-7887.

104. Lee, Y.-L.; Du, Z.-C.; Lin, W.-X.; Yang, Y.-M., Monolayer behavior of silica particles at air/water interface: A comparison between chemical and physical modifications of surface. *J. Colloids Interf. Sci.* **2006**, *296*, 233-241.
105. Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V., Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389-458.
106. Perez, H.; Lisboa de Sousa, R. M.; Pradeau, J. P.; Albouy, P. A., Elaboration and Electrical Characterization of Langmuir–Blodgett Films of 4-Mercaptoaniline Functionalized Platinum Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1512-1517.
107. Shen, Y.-J.; Lee, Y.-L.; Yang, Y.-M., Monolayer Behavior and Langmuir-Blodgett Manipulation of CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9556-9564.
108. Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Kim, C. W.; Cha, H. G.; Kang, Y. S., Vast Magnetic Monolayer Film with Surfactant-Stabilized Fe₃O₄ Nanoparticles Using Langmuir–Blodgett Technique. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9288-9293.
109. Gupta, S.; Singh, N.; Sastry, M.; Kakkar, R.; Pasricha, R., Controlling the assembly of hydrophobized gold nanoparticles at the air-water interface by varying the interfacial tension. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1072-1077.
110. Pohjalainen, E.; Pohjakallio, M.; Johans, C.; Kontturi, K. s.; Timonen, J. V. I.; Ikkala, O.; Ras, R. H. A.; Viitala, T.; Heino, M. T.; Seppälä, E. T., Cobalt Nanoparticle Langmuir–Schaefer Films on Ethylene Glycol Subphase. *Langmuir* **2010**, *26*, 13937-13943.
111. Lau, C. Y.; Duan, H.; Wang, F.; He, C. B.; Low, H. Y.; Yang, J. K. W., Enhanced Ordering in Gold Nanoparticles Self-Assembly through Excess Free Ligands. *Langmuir* **2011**, *27*, 3355-3360.
112. Cheyne, R. B.; Moffitt, M. G., Controllable Organization of Quantum Dots into Mesoscale Wires and Cables via Interfacial Block Copolymer Self-Assembly. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2046-2057.
113. Mogilevsky, A.; Jelinek, R., Gold Nanoparticle Self-Assembly in Two-Component Lipid Langmuir Monolayers†. *Langmuir* **2010**, *27*, 1260-1268.
114. Curie, J.; Curie, P., Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres á faces inclinées. *Comptes Rendus de l'Académie des Science Paris* **1880**, *91*, 294-297.
115. Rayleigh, J. W., On the free vibrations of an infinite plate of homogeneous isotropic elastic matter. *Proceedings of the London Mathematical Society* **1889**, *20*, 225-234.
116. Cady, W. G., The Piezoelectric Resonator. *Physical Review* **1921**, *17*, 531-533.
117. Lack, F. R.; Willard, G. W.; Fair, I. E., Some Improvements in Quartz Crystal Circuit Elements. *Bell System Technical Journal* **1934**, *13*, 453-463.

118. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **1959**, *155*, 206-222.
119. King, W. H., Piezoelectric Sorption Detector. *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 1735-1739.
120. Guilbault, G. G., Determination of formaldehyde with an enzyme-coated piezoelectric crystal detector. *Analytical Chemistry* **1983**, *55*, 1682-1684.
121. Guilbault, G. G.; Jordan, J. M.; Scheide, E., Analytical Uses of Piezoelectric Crystals: A Review. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1988**, *19*, 1-28.
122. Konash, P. L.; Bastiaans, G. J., Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography. *Analytical Chemistry* **1980**, *52*, 1929-1931.
123. Nomura, T.; Okuhara, M., Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Analytica Chimica Acta* **1982**, *142*, 281-284.
124. Kurosawa, K.; Tawara, E.; Kamo, N.; Kobatake, Y., Oscillating frequency of piezoelectric quartz crystal in solutions. *Analytica Chimica Acta* **1990**, *230*, 41-49.
125. Marx, K. A., Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1099-1120.
126. Spencer, W. J.; Smith, W. L., Defects in Natural Quartz. *Journal of Applied Physics* **1966**, *37*, 2557-2563.
127. Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K., An Introduction to Rheology. Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1993.
128. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. *Physica Scripta* **1999**, *59*, 391.
129. Rodahl, M.; Hook, F.; Fredriksson, C.; Keller, C.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Voinova, M.; Kasemo, B., Simultaneous frequency and dissipation factor QCM measurements of biomolecular adsorption and cell adhesion. *Faraday Discussions* **1997**, *107*, 229-246.
130. Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M., Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2739-2779.
131. Liu, H.; Hu, N., Interaction between Myoglobin and Hyaluronic Acid in Their Layer-by-Layer Assembly: Quartz Crystal Microbalance and Cyclic Voltammetry Studies. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 14494-14502.
132. Zhang, H.; Lu, H.; Hu, N., Fabrication of Electroactive Layer-by-Layer Films of Myoglobin with Gold Nanoparticles of Different Sizes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2171-2179.

133. Gorin, D. A.; Portnov, S. A.; Inozemtseva, O. A.; Luklinska, Z.; Yashchenok, A. M.; Pavlov, A. M.; Skirtach, A. G.; Mohwald, H.; Sukhorukov, G. B., Magnetic/gold nanoparticle functionalized biocompatible microcapsules with sensitivity to laser irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6899-6905.
134. Fang, M.; Grant, P. S.; McShane, M. J.; Sukhorukov, G. B.; Golub, V. O.; Lvov, Y. M., Magnetic Bio/Nanoreactor with Multilayer Shells of Glucose Oxidase and Inorganic Nanoparticles. *Langmuir* **2002**, *18*, 6338-6344.
135. Fatisson, J.; Domingos, R. F.; Wilkinson, K. J.; Tufenkji, N., Deposition of TiO₂ Nanoparticles onto Silica Measured Using a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir* **2009**, *25*, 6062-6069.
136. Xu, D.; Hodges, C.; Ding, Y.; Biggs, S.; Brooker, A.; York, D., Adsorption Kinetics of Laponite and Ludox Silica Nanoparticles onto a Deposited Poly(diallyldimethylammonium chloride) Layer Measured by a Quartz Crystal Microbalance and Optical Reflectometry. *Langmuir* **2010**, *26*, 18105-18112.
137. Sukhov, V. M.; Dement'eva, O. V.; Kartseva, M. E.; Rudoy, V. M.; Ogarev, V. A., Metal Nanoparticles on Polymer Surfaces: 3. Adsorption Kinetics of Gold Hydrosol Particles on Polystyrene and Poly(2-vinylpyridine). *Colloid Journal* **2004**, *66*, 482-488.
138. Alcantara, G. B.; Paterno, L. G.; Afonso, A. S.; Faria, R. C.; Pereira-da-Silva, M. A.; Morais, P. C.; Soler, M. A. G., Adsorption of cobalt ferrite nanoparticles within layer-by-layer films: a kinetic study carried out using quartz crystal microbalance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 21233-21242.
139. Park, J. J.; Lacerda, S. H. D. P.; Stanley, S. K.; Vogel, B. M.; Kim, S.; Douglas, J. F.; Raghavan, D.; Karim, A., Langmuir Adsorption Study of the Interaction of CdSe/ZnS Quantum Dots with Model Substrates: Influence of Substrate Surface Chemistry and pH. *Langmuir* **2009**, *25*, 443-450.

III. Métodos y Técnicas Experimentales

III. Métodos y Técnicas Experimentales

En este capítulo se detallan las características de los reactivos empleados, junto con la metodología, las condiciones experimentales y la instrumentación que han sido necesarias para el desarrollo del presente trabajo.

III.1. Materiales

Síntesis del tensioactivo geminal 18-2-18

El tensioactivo utilizado es el tensioactivo geminal catiónico dibromuro de etil-bis (dimetil octadecil ammonio) (18-2-18). Al no ser un tensioactivo comercial se llevó a cabo su síntesis. En la Figura III.1 se presenta su estructura química, junto con su estructura calculada por mecánica molecular.

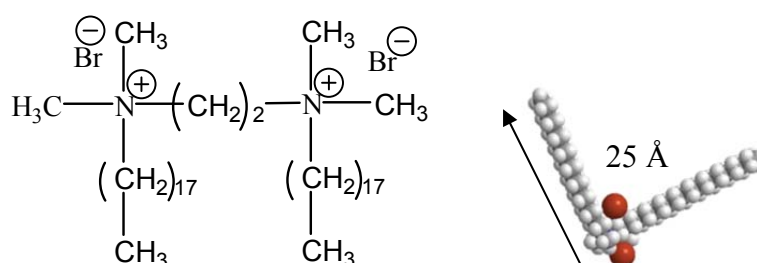


Figura III.1. Estructura del tensioactivo geminal catiónico 18-2-18 y estructura calculada por mecánica molecular MM2 utilizando el software Chem 3D Ultra 9.0.

El tensioactivo geminal catiónico, 18-2-18, ha sido sintetizado siguiendo el método experimental descrito en bibliografía¹, con algunas modificaciones para garantizar un elevado grado de pureza necesario para

llevar a cabo estudios superficiales y evitar las interferencias que puedan producir las impurezas en sus propiedades superficiales.

El compuesto se prepara por cuaternarización de N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (99%, Sigma-Aldrich®) con 1-bromooctadecano ($\geq 97\%$, Sigma-Aldrich®) en etanol a reflujo y agitación continua durante 70 horas (Figura III.2). El residuo se recristaliza a partir de mezclas de cloroformo-acetonitrilo y posteriormente se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice, utilizando acetona y metanol en proporción 7-3 como eluyente. Una de las modificaciones introducidas al método descrito en bibliografía consiste en la purificación por columna cromatográfica, ya que en el método original la purificación se realizaba mediante recristalizaciones sucesivas con cloroformo y acetato de etilo.

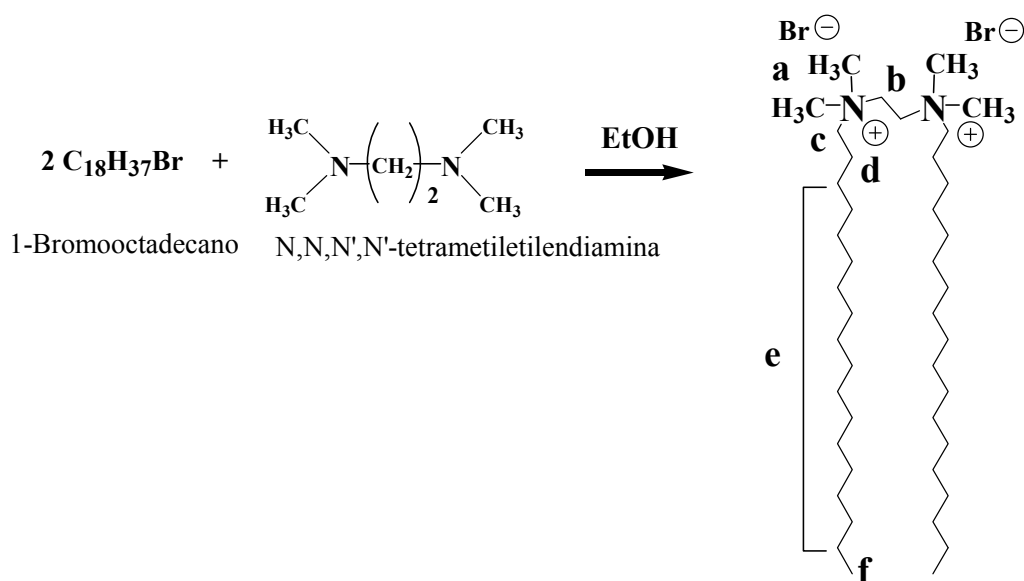


Figura III.2. Esquema de la síntesis del tensioactivo geminal catiónico 18-2-18.

La caracterización del tensioactivo geminal obtenido se realiza por resonancia magnética nuclear ^1H RMN, ^{13}C RMN y espectrometría de masas

(HPLC/MS). En la Figura III.3 se identifican las señales del espectro ^1H RMN siguiendo la notación utilizada en la Figura III.2.

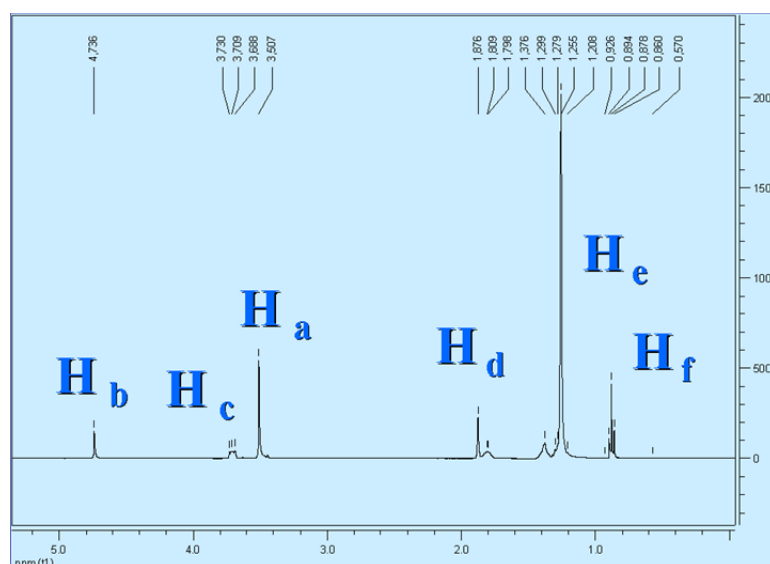


Figura III.3. Espectro de ^1H RMN del tensioactivo sintetizado.

El cloroformo, empleado como disolvente para la deposición del tensioactivo en la subfase, es de calidad PAI, filtrado y suministrado por la casa comercial Panreac Química®.

Síntesis de CdSe-TOPO QDs

Los puntos cuánticos utilizados, QDs, son nanocristales de CdSe estabilizados con óxido de trioctilfosfina (TOPO), de marcado carácter hidrófobo. La síntesis se realizó siguiendo el método propuesto por Yu y Peng². Este método parte de óxido de cadmio y selenio en polvo como precursores. En primer lugar se preparó la disolución precursora de selenio mezclando 0.030 g de Se (Se, 99.99%, Sigma-Aldrich®) y 0.4 ml de trioctilfosfina (TOP, 90%, Sigma-Aldrich®) en 5 ml de octadeceno. Esta

disolución se calienta y agita para facilitar la disolución del selenio, dando lugar a una solución incolora de seleniuro de trioctilfosfina (TOPSe), que se almacena a temperatura ambiente en un recipiente opaco herméticamente cerrado y puede utilizarse para cinco síntesis.

La síntesis se lleva a cabo introduciendo en un matraz redondo de tres bocas 0.013 g de CdO (99.99%, Sigma-Aldrich®), 0.6 ml de ácido oleico (90%, Sigma-Aldrich®) y 10 ml de octadeceno. La disolución contenida en el balón se calienta con un condensador a reflujo en atmósfera de Argón, y en agitación como se muestra en la Figura III.4. La mezcla reaccionante se calienta hasta 210°C obteniendo una disolución transparente, momento en el que se inyecta 1 ml de la disolución de TOPSe preparada anteriormente. La nucleación y crecimiento de los QDs se controla a través de la temperatura y el tiempo de reacción. Se observa un cambio de color en la disolución con el tiempo que va desde amarillo a rojo a medida que aumenta el tamaño de los QDs, tal y como se observa en las muestras recogidas a distintos tiempos (Figura III.4). Los QDs se extraen en forma de polvo mediante una precipitación selectiva de tamaño (centrifugación a 1000 rpm) con acetona y secados a vacío. Posteriormente se disuelven en el disolvente empleado, cloroformo.



Figura III.4. Fotografías del montaje experimental de la síntesis de QDs. En el recuadro aparecen varios viales que muestran la evolución de la mezcla reaccionante con el tamaño de los cristales, de amarillo (1.8 nm de diámetro) a rojo (3.4 nm de diámetro).

Para comprobar que se han obtenido QDs recubiertos con TOPO, se comparan los espectros de infrarrojo FTIR obtenidos para los QDs con el espectro del TOPO. En la Figura III.5 se recogen ambos espectros, y se observa la coincidencia entre los picos correspondientes al espectro del TOPO y al espectro de los QDs. Se observa un desplazamiento del pico que aparece a 1144 cm^{-1} correspondiente al enlace $\text{P}=\text{O}$. Se ha demostrado que este pico se desplaza entre 20 y 60 cm^{-1} a valores más bajos respecto del espectro del TOPO, debido a la unión con el CdSe .³ Por tanto, el pico centrado en 1108 cm^{-1} del espectro de los QDs puede atribuirse a las moléculas de fosfonato unidas a la superficie de las nanopartículas. De este modo confirmamos la presencia de los ligandos fosfonato en la superficie de las nanopartículas. Otros autores⁴ revelan que las nanopartículas están recubiertas con ligandos derivados de trioctilfosfonato que permanecen enlazados a la superficie a través de su unión con el Cd^{2+} después de los procesos de precipitación y lavado de las nanopartículas.

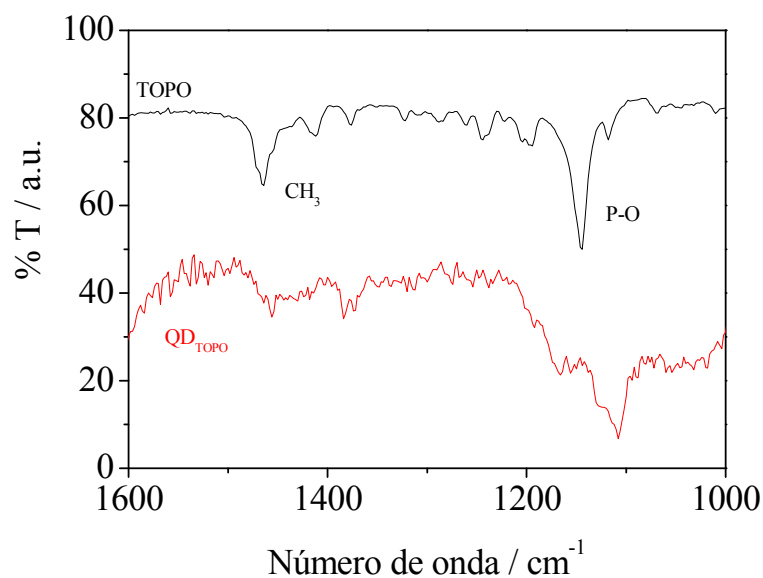


Figura III.5. Espectros FTIR de TOPO y QDs recubiertos de TOPO (QD_{TOPO}). Por motivos comparativos, se ha desplazado la escala %T, y el espectro de QD_{TOPO} se ha ampliado.

En el caso de los QDs, el confinamiento cuántico determina las propiedades dependientes del tamaño de las nanopartículas. Las propiedades de absorción y emisión de las nanopartículas son resultado de su *band gap* que depende del tamaño. Además, el coeficiente de extinción del primer pico excitónico de absorción depende del tamaño de la nanopartículas. Este coeficiente de extinción es independiente de la naturaleza del ligando, del índice de refracción del disolvente, rendimiento cuántico de fluorescencia y método de síntesis; por lo que la concentración de los *quantum dots* se puede determinar a partir de medidas de absorbancia en disolución. Para ello se obtienen los espectros de absorción UV-Visible en el espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC.

A partir del espectro de absorción, el tamaño de las nanopartículas se determina mediante una expresión empírica que relaciona el diámetro de la

nanopartícula y el coeficiente de extinción con la posición del pico de absorción.⁵

$$D(nm) = 59.60816 - 0.54736\lambda + 1.8873 \times 10^{-3}\lambda^2 - 2.85743 \times 10^{-6}\lambda^3 + 1.62974 \times 10^{-9}\lambda^4 \quad [\text{III.1}]$$

donde D es el diámetro de la nanopartícula y λ la longitud de onda del máximo del primer pico excitónico de absorción.

$$\varepsilon_{1s}(M^{-1}cm^{-1}) = 155\,507 + 6.67054 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{E_{1s}}{0.10551}\right) \quad [\text{III.2}]$$

donde ε_{1s} y E_{1s} son el coeficiente de extinción molar y la energía del primer pico excitónico de absorción.

En la Figura III.6 se muestran los espectros de absorción de disoluciones de QDs de distintos tamaños en cloroformo. El diámetro de las nanopartículas sintetizadas se determina a partir de la posición del máximo del espectro de absorción,⁵ obteniéndose un valor de 3.41 ± 0.05 nm. Este tamaño de QDs es el que permite un mayor control en la síntesis utilizada, ya que el tamaño y población se controlan a través del tiempo de reacción. De este modo, el máximo diámetro y población se obtienen a tiempos largos de reacción.

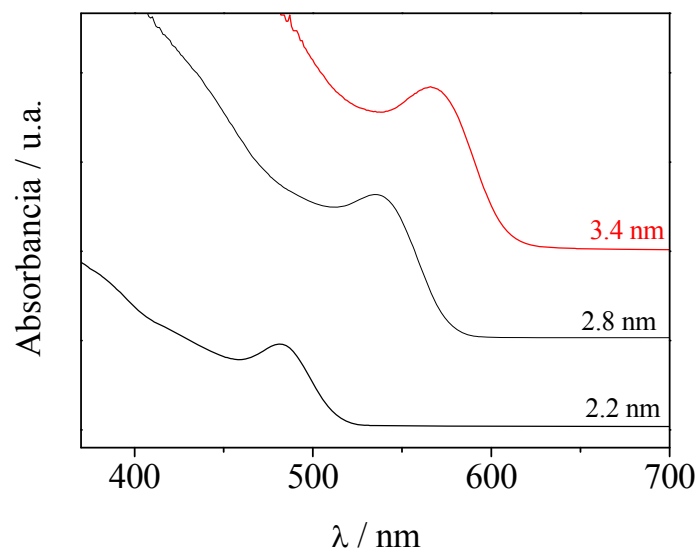


Figura III.6. Espectro de absorción de varias disoluciones de QDs de CdSe en cloroformo. Se indica el diámetro de las nanopartículas.

Otros materiales utilizados

El polímero empleado en la preparación de monocapas mixtas con el tensioactivo geminal 18-2-18 es el poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno) (PMAO) cuya estructura se presenta en la Figura III.7.

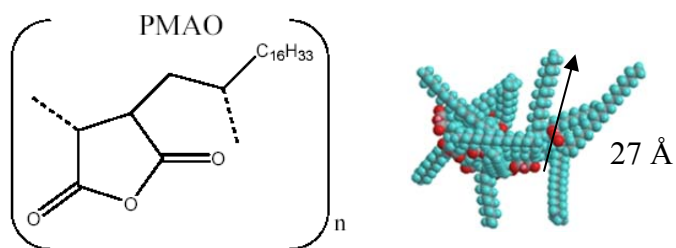


Figura III.7. Estructura del polímero PMAO y estructura calculada por mecánica molecular MM2 utilizando el software Chem 3D Ultra 9.0.

El polímero forma monocapas insolubles y estables de tipo Langmuir cuyas propiedades se estudiaron en un trabajo anterior llevado a cabo por nuestro grupo.⁶ El polímero ha sido suministrado por la casa comercial Sigma-Aldrich®. Los datos suministrados por el fabricante indican que su masa molecular es M_r : 40000, y posee 114 unidades monoméricas en su estructura.

El tensioactivo catiónico Bromuro de Dioctadecil Dimetilamonio, (DODAB, pureza $\geq 98\%$) y el Tricloro Octadecil Silano (OTS, pureza $\geq 90\%$), utilizados en el estudio de propiedades fotoluminiscentes de QDs soportados sobre sólidos, fueron suministrados por la casa comercial Sigma-Aldrich®.

Todos los reactivos empleados en este trabajo, han sido sometidos a un proceso de secado a vacío y una vez secos, se mantienen en un desecador cerrado a vacío sobre cloruro cálcico, CaCl_2 .

El agua utilizada como subfase en las monocapas, calidad reactiva, está desionizada a través del sistema Rios de Millipore® y posteriormente tratada con un sistema Milli-Q de la misma casa comercial para la eliminación de la materia orgánica. El agua obtenida contiene una cantidad de materia orgánica inferior a 5 ppb y presenta una resistividad inferior a $18,2 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$.

Sustratos sólidos

Para la deposición Langmuir-Blodgett se han utilizado varios sustratos. El sustrato empleado en cada caso se ha seleccionado en función de la técnica experimental utilizada para la caracterización. Los sustratos empleados son mica (muscovita) (AFM, SEM), obleas de silicio monocristalino (Elipsometría), discos de cuarzo (FLIM) y rejillas de cobre cubiertas con Formvar® (TEM).

La muscovita (mica) calidad V-1 fue suministrada por EMS (USA). La superficie de la mica es exfoliada utilizando cinta adhesiva transparente (Scotch® Tape) en el momento antes de su uso.

Obleas de silicio monocristalino, Si(100), suministradas por Siltronix (Francia), tienen un diámetro de una pulgada, están pulidas por una cara y se han utilizado sin tratamiento previo.

Los discos de cuarzo suministrados por TedPella (USA), son discos pulidos que poseen un diámetro de una pulgada y un grosor de 1/8 de pulgada. El procedimiento de limpieza utilizado para estos sustratos es el RCA.⁷ En primer lugar, los discos se lavan con acetona (calidad PAI, Panreac®), etanol (calidad PAI, Panreac®) y agua MilliQ. Se calienta a 70°C una mezcla de agua MilliQ y amoníaco (25% vol, Sigma Aldrich®) en proporción 5:1 (v/v), con un volumen total 60 ml, y en ese momento se añaden 10 ml de peróxido de hidrógeno (30% wt., Panreac®). Los discos se introducen en esta disolución durante 15 minutos a 70°C. Posteriormente los discos son lavados con abundante agua MilliQ y secados.

Las rejillas de cobre recubiertas con Formvar®, utilizadas para la técnica de TEM, son de la casa TedPella (USA).

III.2. Preparación de monocapas de Langmuir y procedimiento de estudio

Para la preparación de la monocapas se emplean disoluciones de los distintos compuestos en cloroformo. La elección de este disolvente se debe a que presenta buenas características de *spreading* sobre la interfase aire-agua además de ser un buen disolvente de las moléculas orgánicas.⁸

Para asegurar la correcta limpieza del agua empleada como subfase se mide la tensión superficial a distintas áreas, de modo que, si ésta difiere de la prevista para la temperatura de trabajo, se cierran las barreras y se aspira la interfase con una pipeta Pasteur de vidrio conectada a una bomba de agua Oakton modelo WP-15-1 hasta conseguir un valor para la tensión superficial del agua igual al tabulado para la temperatura de trabajo, con una precisión de 0.01 mN m^{-1} .

La deposición de las moléculas sobre la interfase se lleva a cabo mediante la adición de pequeños volúmenes (10-50 μl) de la disolución preparada utilizando una jeringa Hamilton de 50 μl , en distintas zonas de la interfase. Tras la adición se espera entre 20 y 30 minutos para asegurar la evaporación del disolvente y la correcta formación de la monocapa (equilibrio termodinámico).

En el estudio de propiedades de monocapas, la limpieza se convierte en un aspecto definitivo, por lo que se hace imprescindible establecer un protocolo de limpieza de la balanza. La cubeta se lava con agua y jabón neutro aclarando con abundante agua. En el último aclarado se utiliza agua Milli-Q templada. A continuación se limpia con acetona (calidad PAI) para eliminar los restos de agua, cloroformo (calidad PAI) y de nuevo con acetona para eliminar los restos de cloroformo, ambos reactivos suministrados por la casa comercial Panreac Química®. Por último, se arrastran los restos de acetona con abundante agua Milli-Q. Asimismo, al menos una vez a la semana antes de dicho protocolo, se procede a su limpieza con Derquim de la casa Sigma-Aldrich, un sustituto de mezcla crómica, compuesto de un agente oxidante, amonio peroxodisulfato $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (más del 90%), y otros ingredientes estabilizantes. El lavado de las barreras se realiza con abundante agua y posterior aclarado con agua Milli-Q.

La placa Wilhelmy se quema con metanol para eliminar las posibles sustancias adsorbidas. Una vez a la semana se debe limpiar utilizando una disolución diluida de ácido clorhídrico (HCl).

III.3. Técnicas Experimentales

III.3.1. Balanza de Langmuir

El equipo empleado para el estudio de las monocapas insolubles es una Balanza de Langmuir. De manera general, el equipo permite caracterizar las monocapas de Langmuir midiendo diferentes propiedades físicas, como la presión superficial y el potencial superficial en función del área disponible. Para modificar el área se utiliza un sistema mecánico de barreras móviles, que en este modelo se desplazan de forma simétrica. Por tanto, los elementos básicos constituyentes de la balanza de superficies son: la cubeta, el sistema mecánico de barreras móviles y la electrobalanza. En este trabajo se han empleado dos modelos de balanza de superficies, el modelo Minitrough y el Standard KSV2000-2 de la casa KSV Instruments LTD, obteniéndose isotermas reproducibles en ambas. En Figura III.8 y Figura III.9 se muestran ambos modelos.



Figura III.8. Balanza Minitrough de la casa comercial KSV Instrument LTD.

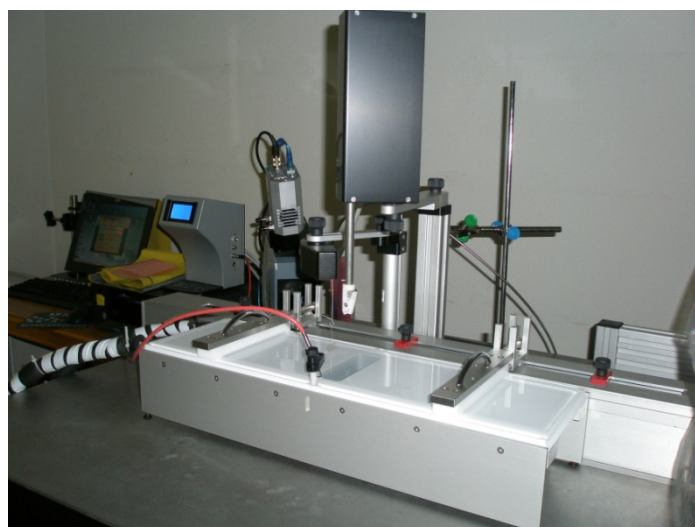


Figura III.9. Balanza Standard KSV2000-2 de KSV Instrument LTD.

La Balanza Minitrough consta de una cubeta de dimensiones efectivas de 36.4 cm por 7.5 cm y un área disponible al colocar las barreras de 243 cm². La balanza modelo Standard KS2000-2 alberga un volumen de subfase mayor debido al pozo situado en la cubeta, que hace posible la transferencia de películas Langmuir-Blodgett sobre sustratos sólidos, gracias a un brazo

mecánico, dipper, situado sobre el pozo. Dicha cubeta tiene unas dimensiones efectivas de 52 cm por 15 cm y un área disponible de 780 cm². El material con el que está fabricada es teflón, por lo que al ser un material hidrófobo la subfase adopta la forma de los bordes de la cubeta y con el agua forma un ángulo de contacto próximo a 90 grados, evitando así los fenómenos de mojado. La regulación de la temperatura de la subfase se controla en ambas balanzas mediante un encamisado situado en la parte inferior que contiene un serpentín por el que circula agua como líquido refrigerante que proviene de un criostato Lauda Ecoline RE-106. La temperatura en la interfase se controla con una sonda de temperatura de la casa KSV Instrument LTD.

Las barreras móviles están elaboradas con un material hidrófilo denominado Delrin[®] (polioximetileno). Al estar formadas por material hidrófilo se forma una curvatura cóncava con la subfase, lo que evita la pérdida de material de la monocapa por debajo de las barreras. Para asegurar que los cambios de área se producen correctamente las barreras están montadas sobre piezas de acero inoxidable y se encuentran conectadas a un dispositivo electromecánico que controla de forma automática su movimiento, permitiendo la programación de distintos tipos de experimentos. El margen de velocidad de movimiento de las barreras va desde 1 a 120.5 mm min⁻¹ en la balanza Minitrough y 400 mm min⁻¹ para el modelo Standard KSV2000-2.

Para las medidas de la tensión superficial se utiliza una placa Pt-Wilhelmy colocada en la interfase aire/agua, por lo que la presión superficial se obtiene de manera directa sin necesidad de corregir los valores obtenidos. La placa de platino poroso forma un ángulo nulo de contacto con la subfase de modo que el mojado de la superficie sea el adecuado. La placa está suspendida en una electrobalanza, así cuando la placa se pone en contacto con la interfase se produce un aumento de peso, ΔW , que se relaciona con la tensión superficial mediante la expresión:

$$\gamma = \frac{\Delta W}{p \cos \theta} \quad [\text{III.3}]$$

Donde p , es el perímetro de la placa (10 por 19.62 mm), y θ , el ángulo de contacto entre la subfase y la placa que viene dado por:

$$\left[\frac{h}{a} \right]^2 = 1 - \text{sen} \theta \quad [\text{III.4}]$$

En esta expresión a y h representan la longitud capilar y la altura de la parte superior del menisco formado sobre el nivel de la superficie líquida respectivamente.

La electrobalanza es capaz de medir presiones de 0.01 mN m^{-1} aunque la precisión de los datos en las condiciones experimentales no es superior a 0.1 mN m^{-1} debido a la influencia de factores externos como la temperatura y la estabilidad mecánica. Esta última se intenta minimizar colocando el dispositivo en una mesa antivibración.

III.3.2. Balanza de Langmuir-Blodgett

Para la deposición de las películas LB se ha utilizado la balanza de Langmuir de teflón modelo Standard KSV2000 (Finlandia), Figura III.10. Esta balanza tiene un área de 780 cm^2 , y unas dimensiones de 52 x 15 cm.



Figura III.10. Balanza Langmuir-Blodgett modelo Standard (KSV Instruments). En el recuadro se muestra el brazo *dipper* que sostiene el sustrato durante la deposición LB.

La transferencia de las monocapas de Langmuir desde la interfase aire-agua al sustrato sólido se lleva a cabo utilizando un brazo articulado con una pinza que sostiene el sustrato, *dipper*, conectado con la balanza a la interfase del ordenador. El *dipper* se controla a través del ordenador y se desplaza verticalmente, perpendicular a la interfase aire-agua. Para la transferencia es importante controlar y optimizar varios parámetros dependiendo del tipo de monocapa y sustrato. Algunos de estos parámetros son: la relación de transferencia, la velocidad de compresión de la monocapa, y la velocidad del *dipper* durante la deposición. Otros factores que afectan al proceso son la presión superficial, el tipo de moléculas que forman la monocapa o la temperatura y pH de la subfase. La deposición LB se realiza en este trabajo por *dipping up*, es decir, primero se sumerge el sustrato en la subfase, después se adiciona la monocapa y finalmente la monocapa se transfiere elevando el sustrato. En general, se realiza la deposición con el sustrato sumergido en la subfase cuando se trata de un sustrato hidrofílico (Figura III.11), y con el sustrato desde fuera de la subfase hacia dentro si son sustratos hidrofóbicos. Se pueden fabricar multicapas mediante sucesivos ciclos de deposición.^{9, 10} Durante la transferencia la presión superficial se mantiene constante por

compresión simétrica de las barreras. Los sustratos utilizados fueron cuarzo, muscovita (mica), silicio y rejillas de cobre para TEM.

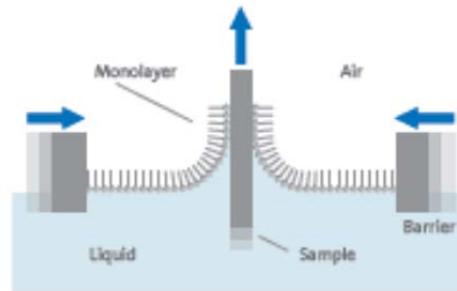


Figura III.11. Esquema de la deposición Langmuir-Blodgett, con el sustrato sumergido en la subfase.

III.3.3. Potencial Superficial (Sonda Kelvin)

El potencial superficial de una monocapa de tensioactivo adsorbido sobre una interfase proporciona información no sólo de la estructura de la doble capa eléctrica, si la hubiera, sino de la orientación de las moléculas en la interfase. Cuando existe una monocapa adsorbida en una interfase fluida se produce un aumento sensible del potencial de Volta existente entre esta superficie y un electrodo metálico situado a una cierta distancia. En una monocapa de Langmuir el potencial superficial mide el efecto de la presencia de la monocapa sobre el potencial de la subfase limpia, por lo que se determina como la diferencia entre el potencial de la subfase cubierta por la monocapa y de la subfase limpia.

$$\Delta V = V - V_{\text{subfase}} \quad [\text{III.5}]$$

Esta magnitud se mide mediante un electrodo vibrante o sonda Kelvin. Se compone de un electrodo metálico colocado a unos 2 mm de la superficie y otro de referencia sumergido en la subfase. De modo que si se hace vibrar el electrodo metálico cambiará la distancia entre el mismo y la interfase, y por tanto, la capacidad del condensador formado, apareciendo una corriente alterna superpuesta al potencial aplicado. Dicha corriente es proporcional al potencial superficial. El equipo cancela esta corriente aplicando una diferencia de potencial que coincide con el potencial superficial. La sonda Kelvin utilizada en este trabajo es el modelo SPOT 2 de la casa comercial KSV Instrument LTD que permite obtener valores de potencial superficial con una precisión de 20 mV. En la Figura III.12 se muestra una fotografía del equipo empleado.



Figura III.12. Fotografía de la sonda Kelvin modelo SPOT 2 de la casa comercial KSV Instrument LTD montado sobre la balanza de Langmuir.

Los modelos que se han ido desarrollando a lo largo de los años para la interpretación de las medidas de potencial superficial y que la relacionan con el momento dipolar de las moléculas que forman la monocapa, están basados en el modelo de Helmholtz.¹¹ Este modelo propone la estructura de la interfase como un condensador de placas paralelas espaciadas una distancia, d , igual al

espesor de la interfase, y cargadas con signos opuestos y una densidad superficial de carga, σ , por tanto, el incremento del potencial superficial debido a la presencia de la monocapa viene dado por:

$$\Delta V = \frac{4 \pi \sigma d}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{4 \pi z e d}{\varepsilon \varepsilon_0} \Gamma = \frac{\mu_n}{\varepsilon \varepsilon_0 A} \quad [\text{III.6}]$$

donde ε y ε_0 , son la permitividad eléctrica de la monocapa y la permitividad del vacío, respectivamente; d representa el espesor de la monocapa, σ es la densidad superficial de carga, Γ la concentración superficial y μ_n es la componente normal del momento dipolar por molécula adsorbida.

Las modificaciones realizadas sobre la ecuación de Helmholtz se han centrado en la interpretación de la contribución de los distintos grupos moleculares al momento dipolar. Así, Davies y Rideal¹² propusieron la descomposición del momento, μ_n , en tres componentes: μ_1 , que corresponde a la contribución de la reorientación de las moléculas de la subfase acuosa debido a la presencia de la monocapa; μ_2 , la contribución de los grupos polares, y μ_3 , la contribución de la parte hidrófoba. Dado que es imposible medir μ_1 de forma independiente, habitualmente se combina con μ_2 , ya que ambos dependen del grupo polar. Esta es la aproximación adoptada por Vogel y Möbius¹³, en la cual la monocapa se considera como un condensador de doble capa. Así los momentos dipolares efectivos se dividen en dos contribuciones, aire-interfase monocapa, μ^α , y monocapa-interfase agua, μ^ω , y el potencial superficial se expresa de la siguiente forma.

$$\Delta V = \frac{\mu^\alpha + \mu^\omega}{A \varepsilon_0} \quad [\text{III.7}]$$

Cuando la monocapa se comprime, el potencial superficial cambia debido a la alteración de la orientación del grupo polar o la cola hidrófoba.

Demchak y Fort¹⁴, introdujeron el concepto de permitividades relativas efectivas para las diferentes regiones, lo que permite tener en cuenta la polarización inducida por las moléculas vecinas. De este modo, proponen el modelo del condensador de tres capas, cuyo potencial superficial viene dado por:

$$\Delta V = \frac{1}{A \varepsilon_0} \left(\frac{\mu_1}{\varepsilon_1} + \frac{\mu_2}{\varepsilon_2} + \frac{\mu_3}{\varepsilon_3} \right) \quad [\text{III.8}]$$

La contribución μ_1/ε_1 es debida a la reorientación de las moléculas de agua, mientras que μ_2/ε_2 y μ_3/ε_3 corresponden a las regiones de los grupos hidrófilos e hidrófobos respectivamente.

En la Figura III.13 se hace un esquema de los tres modelos comentados.

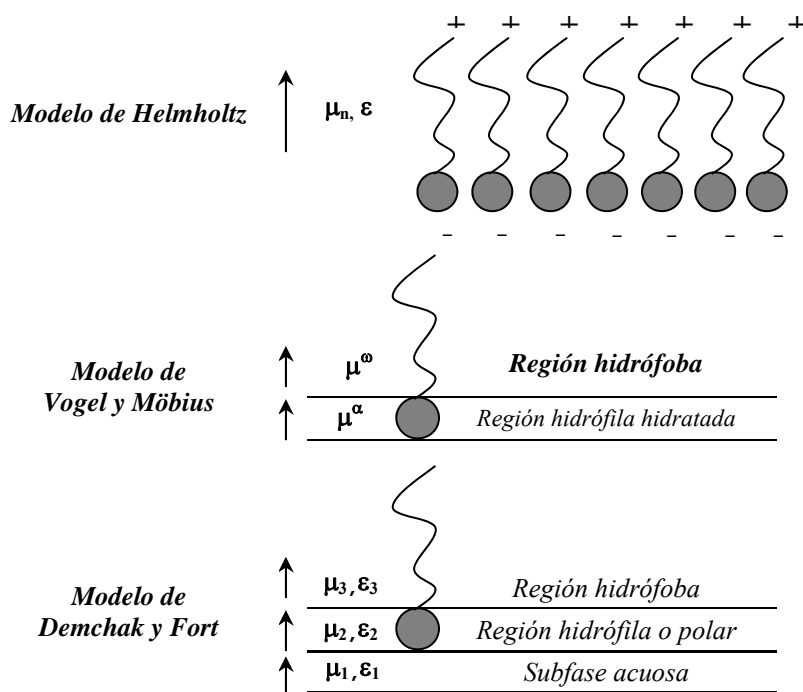


Figura III.13. Modelos para interpretar el potencial superficial de monocapas no iónicas.

El potencial superficial tiene un valor muy próximo a cero en monocapas gaseosas muy expandidas. La aparición de un valor de potencial superficial distinto de cero, a áreas por molécula muy altas de la isoterma, se atribuye a impurezas en la subfase.¹⁵ A medida que aumenta la densidad de moléculas adsorbidas, incluso en valores de presión superficial próximos a cero, el potencial comienza a aumentar. El área a la cual el potencial comienza a crecer de forma significativa se denomina área crítica y normalmente se encuentra alrededor de dos veces el área a la cual la presión superficial comienza a aumentar. La existencia del área crítica ha sido asociada con la formación de estructuras por enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos polares de las moléculas que forman la monocapa.¹⁶⁻¹⁸

En monocapas iónicas se forma una doble capa eléctrica debajo de la interfase que contribuye al potencial superficial en una cantidad Ψ_0 y que se incluye en la ecuación de Helmholtz para calcular el potencial de la monocapa.

El valor de Ψ_0 suele obtenerse utilizando el modelo de Gouy-Chapman para la doble capa eléctrica.¹⁹

$$\Delta V = \frac{\mu_n}{A \varepsilon \varepsilon_0} + \Psi_0 \quad [\text{III.9}]$$

III.3.4. Microscopía de Ángulo Brewster (BAM)

La Microscopía de Ángulo Brewster fue introducida de forma independiente por dos grupos^{20, 21} para la caracterización de monocapas moleculares en la interfase aire-agua, ya que proporciona información acerca de la organización bidimensional del material adsorbido, incluyendo tamaño y forma de los dominios de coexistencia de fases, así como, de las heterogeneidades que aparecen en la monocapa. La gran ventaja de esta técnica es que no entra en contacto con la monocapa, por lo que, no modifica las estructuras formadas, ni la contamina, como puede ocurrir en el caso de la microscopía de epifluorescencia.²²

El fundamento teórico en el que se basa esta técnica es el comportamiento que presenta la luz polarizada cuando es reflejada sobre una fina superficie dieléctrica. Cuando esto ocurre, el haz de luz incidente sobre la superficie se transforma en un haz de luz parcialmente polarizado, lo que significa que el vector eléctrico reflejado vibra en el plano paralelo a la superficie del material. Un esquema de este fenómeno se muestra en la Figura III.14.

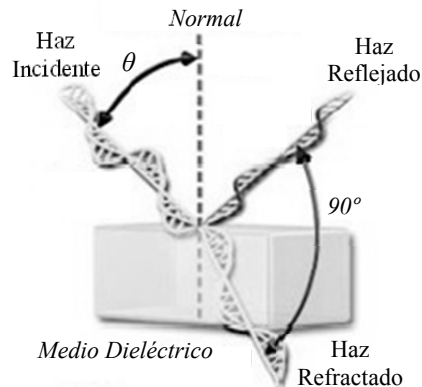


Figura III.14. Esquema del fenómeno de reflexión y refracción de la luz en medios dieléctricos, donde θ es el ángulo Brewster.

La intensidad de la luz reflejada depende del ángulo de incidencia. Para un haz de luz polarizada paralelo al plano de incidencia existe un ángulo en el cual no se produce reflexión, denominado ángulo Brewster que en el caso de la interfase aire-agua tiene un valor de 53.1° .²³

Fue Sir David Brewster quien, a comienzos del siglo XIX, descubrió que existen unos determinados ángulos de incidencia en los que la luz reflejada está totalmente polarizada en la dirección paralela al plano de la superficie. Se trata del ángulo Brewster que es característico de la sustancia que forma la superficie, del medio de propagación y está relacionado con los índices de refracción de las dos fases que originan la interfase según la siguiente ecuación:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen}(\theta_i)}{\text{sen}(\theta_r)} = \frac{\text{sen}(\theta_i)}{\text{sen}(\theta_{90} - \theta_i)} = \tan(\theta_i) \quad [\text{III.10}]$$

En la que θ_i y θ_r representan el ángulo de incidencia y de refracción respectivamente, n_1 el índice de refracción del medio por el que se propaga la luz y n_2 el índice de refracción del medio en el que se refleja la luz.

Cuando un haz de luz llega a una superficie de un medio transparente que tiene un índice de refracción mayor al del aire, por ejemplo agua, formando un ángulo de incidencia igual al del ángulo Brewster, el grado de polarización del haz reflejado es del 100 % con una orientación de los vectores eléctricos perpendiculares al plano de incidencia y paralelos a la superficie que los refleja. Así, el principio de funcionamiento del microscopio de ángulo Brewster se basa en el cambio en el índice de refracción, y por tanto, en el cambio en el ángulo Brewster que se origina cuando una sustancia se deposita en la interfase aire-agua para formar la monocapa y que produce la reflexión de la luz. Un esquema de este fenómeno se muestra en la Figura III.15.

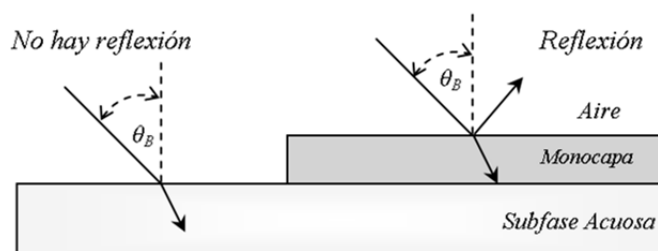


Figura III.15. Esquema del fenómeno de reflexión debido a la presencia de una monocapa en la interfase aire-agua siendo el ángulo de incidencia θ_B que es el ángulo Brewster.

El Microscopio de Ángulo Brewster (BAM) utilizado en este trabajo es de la casa comercial KSV Instrument LTD, modelo Optrel BAM 3000. De manera general, un microscopio de estas características presenta los siguientes componentes: Goniómetro, Fuente de luz y Módulo de Análisis. Una fotografía del BAM utilizado se muestra en la Figura III.16.

Goniómetro

El goniómetro (1) está compuesto por dos piezas móviles que permiten modificar tanto la altura con respecto a la interfase, como el ángulo que forman

dichas piezas. En cada una de estas piezas se encuentran colocados la fuente de luz y el módulo analizador.

Fuente de luz

La fuente de luz es un láser de Helio-Neón (2) que emite luz de una longitud de onda de 632.8 nm con una intensidad de 10 mW, que se encuentra unida a un polarizador (3).

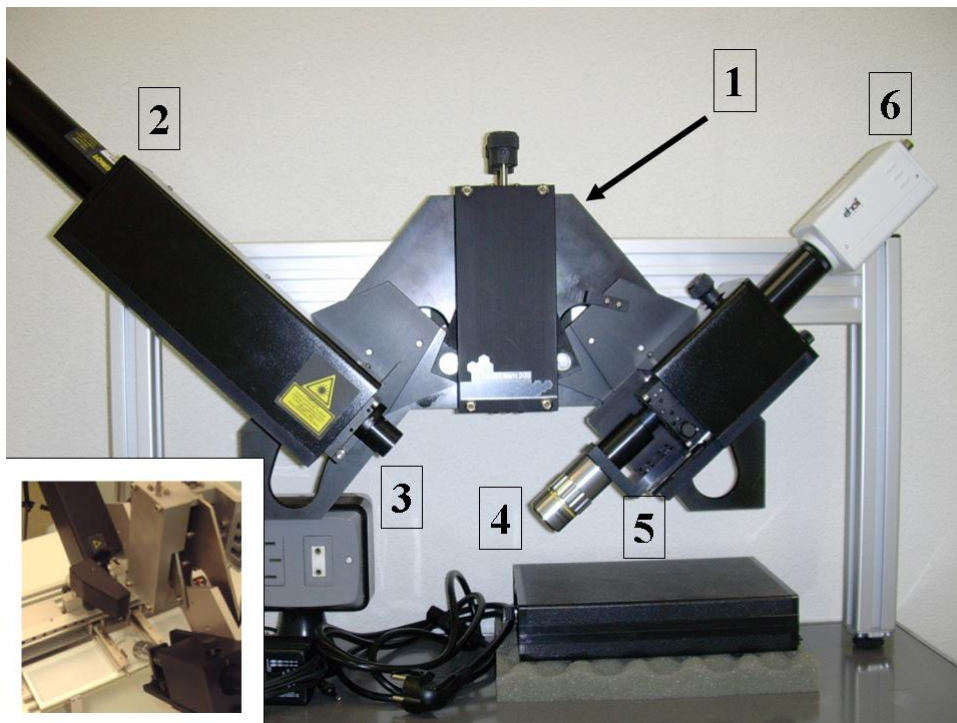


Figura III.16. Microscopio de Ángulo Brewster Optrel BAM 3000 de la casa KSV Instrument LTD.

Módulo de Análisis

El módulo de análisis consta de objetivo, polarizador y cámara. El objetivo óptico (4) es de la casa comercial Mitutoyo con una capacidad de 10 aumentos (10X). Unido a éste se encuentra un polarizador (5) cuya misión es

ajustar la dirección de polarización que procede de la superficie. Por último, la luz llega a una cámara digital (6) monocromática de alta resolución de la casa comercial EHD modelo Kam Pro-02 que posee una resolución de 768 X 494 pixels.

Esta técnica permite el estudio de la morfología de las interfases si se tiene en cuenta que, puesto que la luz en el ángulo Brewster está polarizada en la dirección de la superficie, la interfase aire-agua, si se coloca un polarizador en el haz reflejado dispuesto perpendicularmente a ese haz, la imagen que recogerá la cámara será nula, puesto que no le llega luz. Sin embargo, al añadir una sustancia que forma una monocapa insoluble, cambia el índice de refracción y por tanto cambia el ángulo Brewster, llegando luz a la cámara lo que permite ver una imagen de la interfase. En el caso de que la monocapa tenga fases con distinto índice de refracción lo que veremos serán imágenes claras y oscuras dependiendo de la diferencia del ángulo de la fase con respecto al ángulo Brewster de la interfase.

Las imágenes de BAM están digitalizadas y filtradas para reducir los fenómenos de difracción y así aumentar su calidad. De esta manera, las imágenes que proporciona el BAM son zonas de diferente tonalidad que se asignan a diferentes fases de la monocapa.²³

III.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La técnica de AFM se utiliza para caracterizar la morfología y espesor de las diferentes películas LB depositadas sobre varios sustratos. Las medidas se realizaron en condiciones de laboratorio utilizando el modo de medida *constant repulsive force mode*, con el equipo AFM Nanotec-Cervantes-Dulcinea (España). Posee una palanca flexible rectangular de nitruro de silicio (Si_3N_4) microfabricado (Olympus OMCL-RC800PSA) con una longitud de 100

μm , y una punta piramidal de silicio con una constante de fuerza de 0.73 mN m^{-1} . La frecuencia de barrido de las muestras está comprendida en el margen de 0.5-1.2 Hz por línea. El equipo está situado en una mesa antivibratoria, y en numerosas ocasiones es necesario minimizar el ruido acústico ambiental y electrónico. La adquisición y el análisis de las medidas se llevaron a cabo con el software libre WSxM 5.0 de Nanotec.²⁴ Las medidas se realizaron en el Centro de Láseres Pulsados Ultracortos Ultraintensos (CLPU), centro mixto en el que participa la Universidad de Salamanca.

Aunque la resolución depende del tipo de muestra, generalmente esta técnica tiene una resolución de 0.01 nm de altura (z) y una resolución lateral (x, y) de 0.7-5 nm para materia blanda. El funcionamiento de esta técnica se basa en las fuerzas de interacción/repulsión entre la punta y el material de la muestra estudiada. La punta está anclada a una palanca flexible gracias a la cual en función de las interacciones entre la punta y la superficie de la muestra se modifica la distancia entre ellos. Esta distancia es controlada ópticamente por el sistema, durante el escaneo de la muestra, a través de un haz láser enfocado en la parte de atrás de la palanca para monitorizar su desplazamiento, Figura III.17. El haz reflejado es recogido por un fotodiodo que multiplica el desplazamiento de la palanca, mejorando la sensibilidad del equipo, y a través de un circuito retroalimentado se controla la distancia entre la punta y la muestra, que el software convierte en mapa topográfico de la superficie de la muestra. Durante el barrido de la superficie de la muestra, el movimiento (posición 3D) de la punta se controla mediante un escáner construido en un sistema piezoeléctrico.

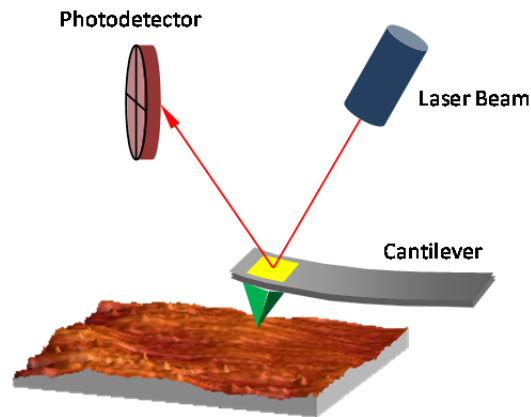


Figura III.17. Esquema de los principales componentes del AFM.

El origen de las interacciones entre la punta y la muestra son fuerzas de Van Der Waals, que dependen de la distancia (Figura III.18). En el modo de contacto, la sonda (punta-palanca) se mantiene a unos pocos angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre la sonda y la superficie es repulsiva. En el régimen de no contacto, la sonda se mantiene separada del orden de decenas a centenas de angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre la palanca y la muestra es atractiva (resultado de las interacciones de Van der Waals de largo alcance).

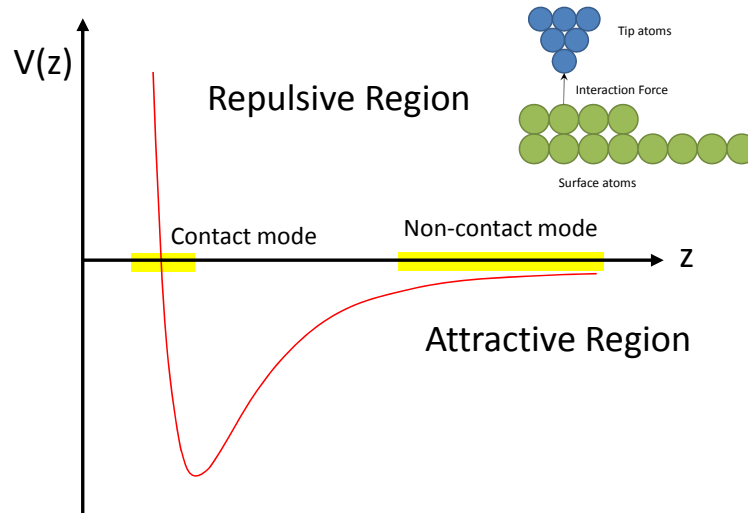


Figura III.18. Diagrama de energía potencial ($V(z)$) frente a distancia (z) entre la sonda y la muestra.

Los modos de operación de este equipo son:

Modo de Contacto. En este caso, la punta está ligeramente en contacto con la superficie de la muestra. Es posible trabajar con dos metodologías, ajustando la distancia entre la punta y la superficie o estableciendo la fuerza aplicada por la punta en la muestra, debido a que la desviación de la palanca flexible es proporcional a la fuerza que actúa sobre la punta, de acuerdo con la ley de Hooke, donde k es la constante de fuerza de la palanca. Con este modo es posible manipular o dañar la muestra y contaminar la punta.

Modo de No Contacto. En este modo, la sonda (punta-palanca) opera en la región de fuerza atractiva con distancias entre la punta y la muestra de 10-100 Å, minimizando la interacción entre la punta y la muestra. El uso de este modo permite barrer sin influir en la forma de la muestra analizada.

Modo de contacto intermitente (tapping). Es el modo que se ha utilizado principalmente en nuestras muestras, ya que permite obtener una alta resolución e imágenes reproducibles de la superficie de la muestra, evitando problemas como la fricción o adhesión de la punta. Sin embargo, la velocidad

de barrido es menor que en el modo de contacto. En este modo la palanca oscila próxima a su frecuencia de resonancia, usando un cristal piezoeléctrico controlado por un bucle de retroalimentación electrónico. Este bucle asegura que la interacción entre la punta y la muestra permanezca constante durante el barrido. Las fuerzas que actúan entre la muestra y la punta causan un cambio en la amplitud de oscilación, así como en la frecuencia de resonancia y fase de la palanca flexible. La selección de la frecuencia de oscilación óptima y la fuerza sobre la muestra se controlan mediante el software, manteniendo la fuerza en el nivel más bajo posible para evitar el daño de la superficie durante los contactos intermitentes que tienen lugar.²⁵

III.3.6. Elipsometría

La elipsometría fue introducida a finales del siglo XIX, y es una técnica óptica que se utiliza para investigar las propiedades de películas delgadas. Es aplicable a películas delgadas con un grosor de menos de un nanómetro a varios micrómetros. Se basa en el uso de luz elípticamente polarizada generada por la interacción entre la luz linealmente polarizada y la superficie. La elipsometría mide la variación de polarización en la reflexión o transmisión de la luz. El cambio de polarización va a depender de las propiedades de la muestra. De este modo es posible medir la polarización de la luz reflejada con una placa de cuarto de onda (QWP) seguido por un analizador. La orientación de la placa de cuarto de onda y el analizador varían hasta que no hay paso de luz a través del analizador. A partir de esta orientación y de la dirección de polarización de la luz incidente es posible calcular el cambio de fase relativo, Δ , y el cambio de amplitud relativa, Ψ , introducido por la reflexión de la superficie. Midiendo los cambios en las propiedades de reflexión es posible deducir el espesor de la película.

A continuación se explican unas nociones generales de este fenómeno. En la reflexión el plano de incidencia contiene el haz de luz antes y después de la reflexión, siendo perpendicular a la superficie. La radiación utilizada es plano-polarizada, y hay dos tipos de polarización: polarización p, cuando es polarizada en el plano de incidencia y s, cuando la polarización es perpendicular al plano de incidencia.

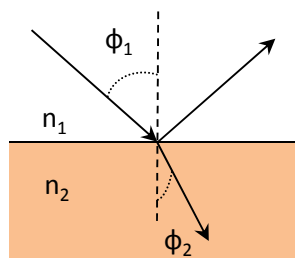


Figura III.19. Reflexión y transmisión de la luz en la interfase.

En la reflexión de radiación en una interfase que divide dos medios, Figura III.19, donde parte de la luz es reflejada y otra parte es transmitida, se define el coeficiente de reflexión de Fresnel, r , como la relación entre la amplitud de la onda reflejada y la incidente en la interfase. Para los dos estados de polarización de la luz incidente, p o s, el coeficiente de Fresnel se define como:

$$r_{12}^p = \frac{n_2 \cdot \cos \phi_1 - n_1 \cdot \cos \phi_2}{n_2 \cdot \cos \phi_1 + n_1 \cdot \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_1 - n_2 \cdot \cos \phi_2}{n_1 \cdot \cos \phi_1 + n_2 \cdot \cos \phi_2} \quad [\text{III.11}]$$

Donde los superíndices representan el estado de polarización de la onda, p o s, los subíndices 1 y 2 los medios que separan la interfase, y n es el índice de refracción complejo. La reflectancia, \mathfrak{R} , se define como la relación entre las intensidades incidente y reflejada, y se relaciona con r través de la expresión:

$$\mathfrak{R}^p = |r^p|^2 \quad \mathfrak{R}^s = |r^s|^2 \quad [\text{III.12}]$$

En las muestras analizadas hay varias interfases, por ello, la reflexión total es la suma de la reflexión en la superficie exterior, con todas las componentes de la reflexión en cada una de las interfases intermedias donde la luz es transmitida, Figura III.20.

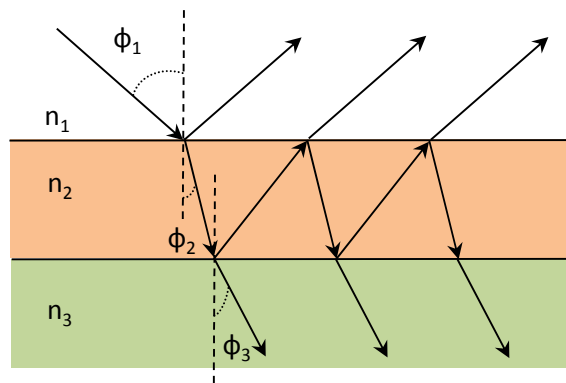


Figura III.20. Reflexión y transmisión con múltiples interfases.

Para estos casos, se utilizan las expresiones de Azzam y Heaven. Ellos dedujeron la relación entre la amplitud de la onda resultante con respecto a la incidente, es decir, el coeficiente de reflexión total, R .^{26, 27} En esta expresión, el subíndice ij ($i=1,2,3$ y $j = i+1$) se refiere a los coeficientes de reflexión entre el medio i y j . β es el espesor de fase de la película:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{h_{op}}{\lambda} \right) n_2 \cos\phi_2 \quad [\text{III.13}]$$

Donde h_{op} es el espesor de la película. Cuando $h_{op} \rightarrow 0$, el coeficiente de reflexión total es igual al coeficiente de Fresnel.

Tal y como se comentó anteriormente, entre la radiación incidente y reflejada, hay una diferencia o cambio de fase entre las componentes paralela y perpendicular, δ . La diferencia en la fase, entre el haz incidente (1) y el haz reflejado (2) define el primer ángulo elipsométrico, Δ , que varía entre 0 y 360°.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad [\text{III.14}]$$

Además la amplitud de las componentes de la luz se modifican, y esto está relacionado con el ángulo psi, Ψ , que puede variar entre 0 y 90°.

$$\tan\Psi = \left| \frac{R^p}{R^s} \right| \quad [\text{III.15}]$$

Estos dos ángulos se determinan experimentalmente en las medidas elipsométricas, y están relacionados con los coeficientes de reflexión total, p , según la ecuación fundamental de elipsometría.²⁸

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = e^{\Delta j} \cdot \tan\Psi \quad [\text{III.16}]$$

Equipo y análisis de datos

Las medidas de elipsometría fueron llevadas a cabo durante una estancia en el Grupo de Física I de la Universidad Complutense de Madrid en el CAI de Espectroscopía. El equipo utilizado es un elipsómetro modelo EP³ de la empresa Nanofilm, Alemania, y se ha empleado para determinar el índice de refracción y el espesor de las películas Langmuir-Blodgett depositadas sobre obleas de silicio recubiertas de óxido de silicio. La fuente de radiación es un haz laser de Nd:Yag con una λ de 520 nm (verde) y potencia máxima de 50 mW, mientras que en los experimentos realizados en este trabajo se utilizó una

potencia de $\sim 2\%$. El ángulo de incidencia del láser sobre las películas LB se controla con un goniómetro, que se ha ajustado a un ángulo de incidencia de 70° . Además se ha utilizado el elipsómetro como Microscopio de Ángulo Brewster (BAM), para obtener imágenes de las películas LB sobre los sustratos de silicio. El haz láser se enfoca sobre las películas LB en obleas de silicio colocadas en un plato goniómetro.

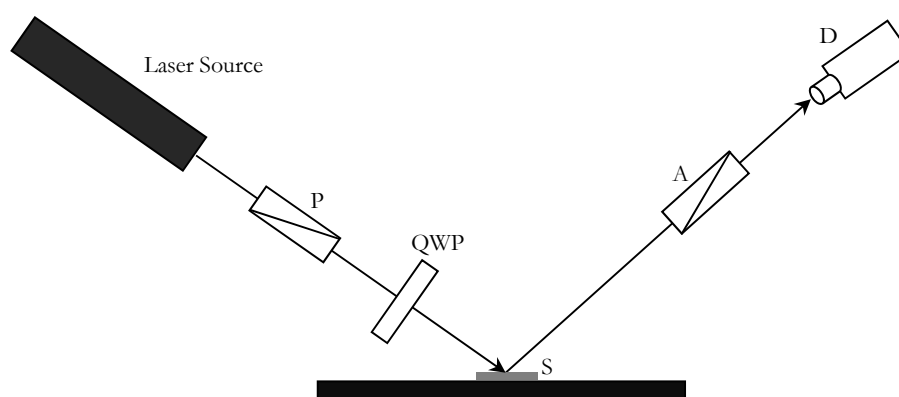


Figura III.21. Diagrama esquemático de un elipsómetro. P: prisma polarizador, QWP: placa de cuarto de onda, S: muestra, A: prima del analizador, D: detector de luz.

Los principales elementos ópticos del elipsómetro son: el polarizador (P), el analizador (A), la placa de cuarto de onda (QWP) y el detector (D), Figura III.21. El polarizador se utiliza para convertir la luz no polarizada en luz polarizada, el analizador para determinar el estado de polarización del haz. La placa de cuarto de onda permite polarizar elípticamente las componentes de la onda que salen del polarizador. La elipticidad producida por la placa compensa la elipticidad producida por la reflexión en la superficie, de modo que la luz que llega al analizador es linealmente polarizada. Como detector se utiliza una cámara CCD.

Para el análisis de los datos²⁷, se propone un modelo de dos capas. Se obtienen el espesor y el índice de refracción de cada capa, en el que los

ángulos elipsométricos obtenidos por medidas experimentales, Δ y Ψ , se ajustan. La precisión de estos ángulos elipsométricos es 0.0006. El análisis computacional de los datos se lleva a cabo con una ruta de minimización numérica como el método Simplex^{29, 30}, ajustando la elipticidad de las ecuaciones de Fresnel según el formalismo propuesto por Drude.³¹ El programa iterativo desarrollado en Excel[®] con la herramienta Solver[®], resuelve estas ecuaciones minimizando las diferencias entre los valores elipsométricos experimentales y ángulos calculados, extrayendo el valor que mejor ajusta para el espesor y el índice de refracción. En el modelo de dos capas propuesto la primera capa corresponde al sustrato, silicio con una capa de óxido nativo de ~2 nm, y un índice de refracción, $n = 4.1264 - 0.2300i$, la segunda capa es la película LB depositada. El espesor de la primera capa se ha calculado a partir de una oblea de silicio limpia.

III.3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica se fundamenta en la dualidad onda corpúsculo de los electrones, es decir, los electrones en movimiento presentan una onda asociada con una longitud de onda varios órdenes de magnitud menores que la luz visible, lo que permite alcanzar límites de resolución menores. Por otro lado, ya que los electrones son partículas cargadas pueden ser deflectados por lentes magnéticas o electrostáticas. Mediante una diferencia de potencial los electrones son acelerados hasta conseguir la velocidad deseada, y su trayectoria puede ser modificada por la presencia de un campo eléctrico o magnético para conseguir que el haz de electrones divergente del objetivo pueda enfocarse en un punto formando una imagen aumentada de la muestra. En este sentido, las lentes electrostáticas se usan en el sistema de iluminación del microscopio para extraer y acelerar los electrones, y las lentes magnéticas para controlar la densidad de la corriente del haz de electrones, su desplazamiento y proyección.

Cuando el haz de electrones entra en contacto con la muestra se produce un contraste que da lugar a la imagen observada, produciendo radiaciones secundarias que se pueden usar para obtener información complementaria. Esto permite combinar análisis y observación de la muestra, dando lugar a diferentes tipos de microscopios. Si la muestra es lo suficientemente delgada, una gran parte del haz de electrones llegará a pasar a través de ella, sin cambios en su trayectoria y energía, produciendo el haz transmitido, Figura III.22. Parte del haz incidente de electrones puede ser dispersado hacia delante dando lugar al haz dispersado, o hacia atrás conocido como haz retrodispersado (*backscattering*).³²

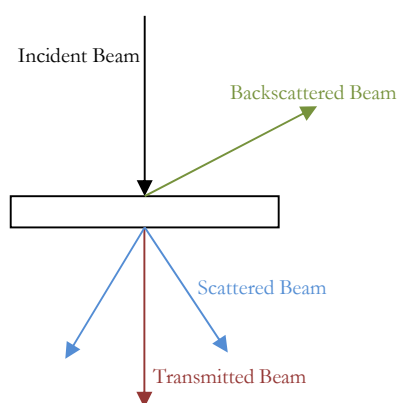


Figura III.23. Esquema de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

En la Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), las muestras son lo suficientemente delgadas (≤ 200 nm) como para ser transparentes a los electrones. Es irradiada con un haz de electrones paralelo de densidad de corriente uniforme que pasa a través de la muestra formando una imagen de la sección atravesada.

Las muestras fueron depositadas sobre rejillas de cobre recubiertas con carbono y Formvar® utilizando la técnica de Langmuir-Blodgett. Principalmente se utiliza el TEM para estudiar la distribución y tamaño de las

nanopartículas en la películas LB. Las imágenes de TEM fueron adquiridas con el TEM (ZEISS EM 902, Germany), con un voltaje de 80kV, perteneciente al Servicio de Microscopía de la Universidad de Salamanca. También se utilizó el equipo TEM JEOL JEM 4000 EX (100kV) del Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú (Universidad Complutense de Madrid).

III.3.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), los electrones se enfocan en la superficie de una muestra gruesa, opaca a los electrones. El haz incidente de electrones barre la superficie de la muestra y, como resultado de la interacción, se produce la emisión de un haz de electrones secundario. La muestra refleja y/o retrodispersa los electrones lo cual da lugar a la señal. Esta señal es conducida a un tubo de rayos catódicos. La intensidad de emisión depende del ángulo incidente del haz de electrones sobre la superficie del material, y por tanto de la topografía de la muestra. En este tubo existe una sincronización entre el movimiento de barrido del haz de electrones a través de la muestra y el movimiento del haz de rayos catódicos, por lo que se produce una representación punto a punto del área explorado formándose la imagen en tres dimensiones que es observada y fotografiada.³²

Concretamente la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con haz de Iones Focalizados (Helios 450 dual-beam FIB/SEM) ha permitido la caracterización de las películas LB de QDs depositadas sobre mica. La potencia del haz de electrones empleada es de 5-10 kV. El acceso a esta técnica es posible a través de una colaboración con el International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL).

III.3.9. Microscopía de tiempos de vida de Fluorescencia (FLIM)

La técnica de microscopía de tiempos de vida de fluorescencia (FLIM) se ha utilizado para investigar las propiedades de fotoluminiscencia de la película LB sobre sustratos de cuarzo. Estas medidas se llevaron a cabo en colaboración con el Grupo de Fotoquímica Molecular (Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal) durante una estancia doctoral de tres meses. Esta técnica nos permite estudiar la dinámica de fluorescencia en los QDs analizando las curvas de decaimiento e imágenes de fluorescencia.

El equipo utilizado es un microscopio confocal de fluorescencia resuelta en el tiempo, MicroTime200 de la casa comercial PicoQuant GmbH (Berlin, Germany), Figura III.24. La fuente de excitación es un diodo láser pulsado de 480 nm longitud de onda de excitación (2.5 MHz de tasa de repetición) que pasa a través de un filtro de banda estrecha y es reflejado con un dicróico divisor de haz en un microscopio de base invertida. El microscopio IX 71 Olympus[®] incorpora un objetivo de inmersión de agua (x60) que enfoca el haz láser en la muestra recoge su emisión. Para proteger la película LB del agua se coloca un *coverslip* de vidrio entre la gota de agua y la muestra. Las medidas de los puntos y las áreas (80x80 μm^2 , 400x400 pixels, tiempo de integración 2 ms por pixel) se llevaron a cabo barriendo la muestra con una mesa móvil.



Figura III.24. Fotografía de la unidad óptica (MicroTime 200, PicoQuant) unida al microscopio Olympus. Zoom del objetivo y del porta muestras.

Para seleccionar un punto o área de la muestra, el microscopio está conectado con un piezo scanner XY de alta resolución, controlado por ordenador. Además hay una cámara CCD integrada en el camino óptico de haz, que sirve como herramienta de diagnóstico para la calidad del enfoque monitorizando la luz retrodispersada por una interfase de vidrio, permitiendo así enfocar el láser en la muestra. La emisión de fluorescencia se recoge con el mismo objetivo, filtrada por un espejo dichroico y un filtro para eliminar la luz dispersada, pasando posteriormente por un *pinhole* de 100 μm para hacer posible la detección confocal. La emisión de fluorescencia es detectada con fotodiodos de avalancha utilizando el método de *time-correlated single photon counting* (TCSPC) con una resolución de 152 ps/canal. Filtros paso-banda adicionales se colocan antes de los fotodiodos de avalancha para seleccionar el rango espectral de emisión. En la Figura III.25 se muestra un esquema de la unidad óptica.

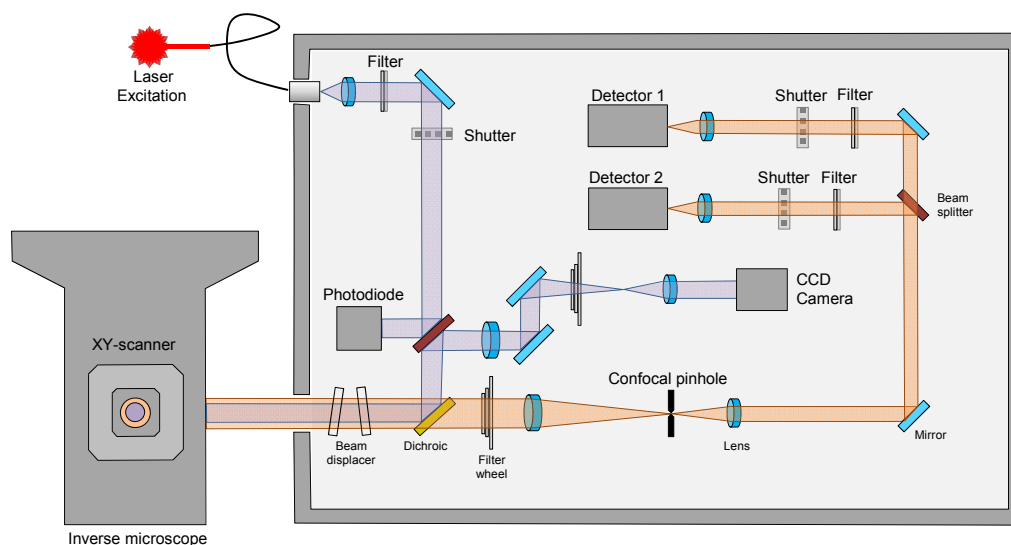


Figura III.25. Esquema de la unidad óptica MicroTime 200 (PicoQuant) indicando los diferentes componentes: el sistema de detección confocal con un pinhole y dos canales de detección con separadores del haz; shutters electromecánicos instalados en el camino óptico de excitación y en frente de cada detector para asegurar un funcionamiento seguro del sistema.

La adquisición de datos se realiza con el sistema TCSPC TimeHarp 200 (PicoQuant GmbH) en el modo *Time-Tagged Time-Resolved* (TTTR) que permite almacenar toda la información relevante para cada fotón detectado. Esta información es el tiempo de llegada del fotón al detector relativo al correspondiente pulso de excitación láser, la posición de la muestra y el número del canal de detección. El software SymPhoTime[®] (versión 4.7.) se utiliza para controlar la unidad óptica, así como el controlador digital de posición o los *shutters*, y realizar las medidas.

Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC)

En el modo TCSPC³³ cada fotón que llega al detector es relacionado en el tiempo con el pulso de referencia. Este método se basa en la medida precisa de la diferencia de tiempo entre el momento de excitación y la llegada del primer fotón al detector. La muestra es excitada por una fuente láser pulsada y a medida que los electrones excitados vuelven al estado fundamental la

muestra comienza a emitir fotoluminiscencia. Al mismo tiempo que se produce la excitación, el módulo de TCSPC recibe una señal de referencia del detector por un camino óptico secundario que pone en marcha un reloj interno. La fotoluminiscencia se recoge y filtra hasta que no llega más de un fotón por pulso de excitación al detector. El detector produce un pulso de voltaje en respuesta al fotón, y este fotón detiene el reloj interno. En ese momento se registra el tiempo transcurrido entre el pulso de excitación y el de emisión. Este proceso se repite para millones de fotones, creando un histograma que muestra la correlación entre el número de fotones, que es proporcional a la intensidad de fotoluminiscencia, y el tiempo de llegada tras la excitación. Este histograma corresponde a la curva de decaimiento de fluorescencia, y es analizado para extraer el tiempo de vida y la amplitud de la señal.

Modo *Time-Tagged Time-Resolved* (TTTR)

Este modo de medida se basa en adicionar una segunda información de tiempo, el *time tag*, a cada medida de tiempo de TCSPC.³⁴ Esta etiqueta de tiempo se toma de un reloj en movimiento continuo y representa el tiempo de llegada de cada fotón relativo al comienzo del experimento. De este modo, un fotón en la corriente de datos de TTTR está formado por tres piezas individuales de información: el tiempo TCSPC, el *time tag* y la información de ruta; así toda la información de la dinámica del fotón se conserva. El esquema de medida de TTTR se muestra en la Figura III.26.

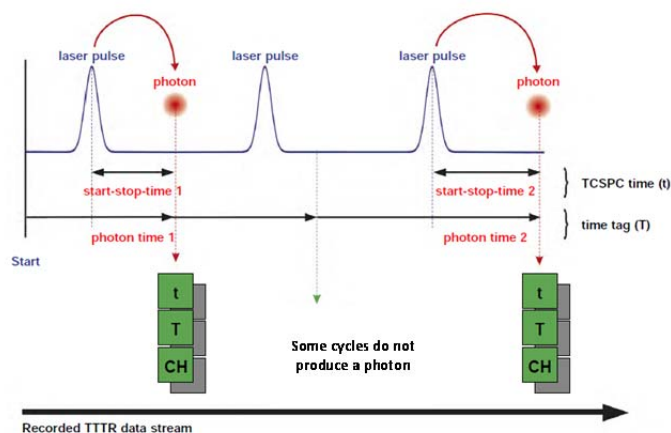


Figura III.26. Esquema de medida de Time-Tagged Time Resolved (TTTR). Las diferencias de tiempo entre el momento de excitación y la llegada del primer fotón al detector es el tiempo de TCSPC (t) y es almacenado en la corriente de datos de TTTR junto con el *time tag* (T) y la información sobre el detector del que proviene el fotón (CH).

Son posibles distintos procedimientos de análisis, el de tiempos de vida de fluorescencia (FLIM) nos permite obtener información sobre el entorno local de las moléculas en la muestra a partir de la emisión resuelta en el tiempo.

Procedimiento de Ajuste de Decaimientos

El análisis de los tiempos de vida se realiza utilizando los software Symphotime® y FluoFit® de PicoQuant.³⁵ Las curvas de decaimiento fueron ajustadas iterativamente a una función de decaimiento multiexponencial (Ecuación III.17), teniendo en cuenta la respuesta del instrumento. Los datos deben ser una convolución de la respuesta del instrumento y el tiempo de vida de fotoluminiscencia real. Para quitar la respuesta del instrumento, se realiza un ajuste de reconvolución. Las cuentas de fondo se fijan como un parámetro constante en cada ajuste. Esta función es la respuesta del instrumento a un pulso corto, y se mide como la curva de decaimiento del pulso de excitación láser.

$$I(t) = \int_{-\infty}^t IRF(t') \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} dt' \quad [\text{III.17}]$$

Los parámetros que se ajustan son: τ_i , que es el tiempo de vida de la componente i del decaimiento; A_i , la amplitud de la componente i , en cuentas; $Bkgr_{\text{Dec}}$, las cuentas de fondo del decaimiento; $Bkgr_{\text{IRF}}$ cuentas de fondo del IRF; y $Shift_{\text{IRF}}$, el desplazamiento de tiempo entre el decaimiento y el IRF. La suma de los factores A se normaliza a la unidad.

El valor de τ se determina minimizando la suma de los residuales al cuadrado entre la función ajustada y los datos experimentales. La calidad del ajuste se evalúa a partir del valor de la función Chi-cuadrado, χ^2 . Un valor próximo a la unidad indica que se ha obtenido un buen ajuste.

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N W(t_i)^2 [Decay(t_i) - Fit(t_i)]^2 \quad [\text{III.18}]$$

donde N es el número de canales ajustados y p el número de parámetros ajustados. La diferencia, $N-p$, son los grados de libertad. El decaimiento, $Decay(t_i)$, es un conjunto de N valores de intensidad, es decir, la curva de decaimiento experimental. Los valores $Fit(t_i)$ se calculan utilizando el modelo exponencial y los valores iterados de los parámetros del modelo. $W(t_i)$ es el factor de peso.

La bondad del ajuste realizado en las curvas de decaimiento se puede obtener por la representación de los residuales, $R(t_i)$, entre los puntos experimentales y ajustados frente al tiempo. Es una herramienta que permite observar donde ocurren las desviaciones.

$$R(t_i) = W(t_i)[Decay(t_i) - Fit(t_i)] \quad [\text{III.19}]$$

La función de correlación de los residuales nos permite evaluar la bondad del ajuste. Valores pequeños y aleatoriamente distribuidos de la función de autocorrelación indican un buen ajuste.

Además a efectos comparativos entre las distintas muestras, es posible obtener el valor de tiempo de vida promedio (τ_{AV}) a partir de la ecuación siguiente³⁶:

$$\tau_{AV} = \frac{\sum a_i \tau_i^2}{\sum a_i \tau_i} \quad [\text{III.20}]$$

donde a_i es el factor pre-exponencial del tiempo de vida y τ_i el tiempo de vida obtenido en el ajuste de las curvas de decaimiento.

La fracción de intensidad de cada componente, f_i , que proporciona información acerca de la contribución relativa de cada componente i , se calcula a partir de la expresión:

$$f_i = \frac{a_i \tau_i}{\sum_j a_j \tau_j} \quad [\text{III.21}]$$

Imágenes de FLIM

El software SymPhoTime® se utiliza para el tratamiento de las imágenes de FLIM, calculando el tiempo de vida para cada pixel a partir del histograma TCSPC como un promedio sopesado de los componentes de los canales. En cada imagen, el color se relaciona con el tiempo de vida, y el brillo es función de la intensidad emitida.

III.3.10. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)

La Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) es un dispositivo gravimétrico ultrasensible, que mide masa mediante cambios en la frecuencia de oscilación de un cristal de cuarzo piezoeléctrico al ser perturbado por la adición de una sustancia. Se utiliza para caracterizar la formación de películas delgadas, del orden de nanómetros. Sus aplicaciones más comunes incluyen medidas en proteínas, polímeros, tensioactivos y células sobre superficies en líquidos. Está formado por un cristal delgado de cuarzo en forma de disco con electrodos metálicos depositados a ambos lados. El electrodo inferior actúa como contacto eléctrico con el resto del circuito oscilador y el superior es la zona donde se deposita el material. Cuando a un material piezoeléctrico se le aplica un campo eléctrico sufre una deformación mecánica. La dirección y magnitud de la deformación piezoeléctrica depende de la dirección del campo eléctrico aplicado relativo al eje del cristal. Como consecuencia, un campo eléctrico oscilante va a inducir ondas de deformación mecánica en el cristal. La frecuencia de resonancia del cristal, f , viene dada por la expresión³⁷:

$$f = v \frac{v_q}{2t_q} = v f_0 \quad \text{[III.22]}$$

Donde v_q es la velocidad de onda (velocidad del sonido) en el plato de cuarzo y t_q es el espesor del plato de cuarzo. La frecuencia de resonancia para $v=1$ se conoce como frecuencia de resonancia fundamental, f_0 , $v=3$ es el tercer armónico, y así sucesivamente. Únicamente son válidos los armónicos impares, ya que en los cristales de cuarzo al excitar la resonancia de la frecuencia fundamental aparecen armónicos en los múltiplos impares de dicha frecuencia.



Figura III.27. Fotografías del equipo de Microbalanza de Cristal de Cuarzo Disipativa (QCM-D) (Q-Sense E1, Gothenburg, Sweden).

El equipo utilizado en este trabajo es una Balanza de Cristal de Cuarzo Disipativa (QCM-D) modelo Q-Sense E1 (Gothenburg, Sweden), Figura III.27. El sensor de cristal de cuarzo utilizado para todos los experimentos consiste en un cristal de cuarzo con corte AT, con electrodos de oro recubiertos de SiO_2 (QSX 303, Q-Sense). El cristal es excitado para oscilar a su frecuencia fundamental característica $f_0 = 5$ MHz y a sus armónicos impares ($v = 3, 5, 7$ y 11). En muchas de las representaciones gráficas se presentan los valores de Δf y ΔD correspondientes al tercer armónico (15 MHz), que ha demostrado ser el más preciso y presenta mayor relación señal-ruido.³⁸

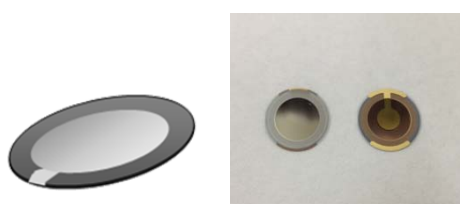


Figura III.28 Representación esquemática y fotografía de un cristal de cuarzo con electrodos de oro recubiertos de SiO_2 .

La adición de masa sobre la superficie del cristal se registra como un decrecimiento en la frecuencia de resonancia (Δf), mientras que los cambios en el factor disipación (ΔD) están relacionados con las propiedades viscoelásticas

y con cambios conformacionales que se producen en la película. Cuando la capa adsorbida sobre el sensor es completamente rígida, las curvas de la frecuencia normalizada ($\Delta f/\nu$) para los distintos armónicos se superponen, al igual que las curvas de la disipación (ΔD). Además, cuando la variación de la disipación es menor del 5% respecto al cambio en la frecuencia, ($\Delta D/\Delta f$), se considera que el material es rígido³⁹ y por tanto se puede aplicar la relación de Sauerbrey⁴⁰ (ecuación II.5) para convertir los valores de cambio de frecuencia en masa.

En las situaciones en las que la película adsorbida no es rígida la ecuación de Sauerbray no es aplicable, ya que una película viscoelástica no va a acoplarse completamente a la oscilación del cristal, de modo que la relación de Sauerbrey va a sobreestimar la masa en la superficie del sensor. Una película viscoelástica amortigua la oscilación del sensor, así la energía de disipación (D) de la oscilación del sensor está relacionada con la viscosidad de la película y se define según la ecuación II.7.

Cuando la contribución de la viscoelasticidad de la capa no es depreciable las curvas de los distintos armónicos de ($\Delta f/\nu$) y ΔD no van a converger, y el cambio en la disipación será mayor del 5% respecto al cambio en la frecuencia, ($\Delta D/\Delta f$), por lo que los datos de ($\Delta f/\nu$) y ΔD deben ajustarse utilizando un modelo viscoelástico. En estos casos se ha utilizado el modelo de Voigt (ecuaciones II.11 y II.12) para películas viscoelásticas⁴¹ para determinar la masa absorbida, el espesor y los parámetros reológicos de la película utilizando el software de tratamiento de datos Qtools incorporado en el equipo (Q-Sense). Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Voigt utilizando los valores del tercer, quinto, séptimo noveno y undécimo armónicos minimizando el valor de Chi-cuadrado (χ^2) para obtener el mejor ajuste. Para realizar estos ajustes es necesario introducir los valores de densidad y viscosidad del fluido, que en el caso de este trabajo fue cloroformo al tratarse

de moléculas insolubles en agua. La densidad y viscosidad utilizadas fueron 1480 kg m^{-3} y $0.000563 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. La densidad de la película adsorbida o densidad efectiva se suele considerar entre la densidad de una capa de polímero y la del disolvente utilizado.^{38, 42} Utilizando este criterio la densidad la efectiva se ha considerado 1300 kg m^{-3} para las películas de polímero y tensioactivo.

III.4. Bibliografía

1. Zana, R.; Benrraou, M.; Rueff, R., Alkanediyl-.alpha.,.omega.-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072-1075.
2. Yu, W. W.; Peng, X., Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2368-2371.
3. Cotton, F. A.; Barnes, R. D.; Bannister, E., The effect of complex-formation by phosphine oxides on their P-O stretching frequencies. *Journal of the Chemical Society* **1960**, 2199-2203.
4. Kopping, J. T.; Patten, T. E., Identification of Acidic Phosphorus-Containing Ligands Involved in the Surface Chemistry of CdSe Nanoparticles Prepared in Tri-N-octylphosphine Oxide Solvents. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5689-5698.
5. Jasieniak, J.; Smith, L.; Embden, J. v.; Mulvaney, P.; Califano, M., Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468-19474.
6. López-Díaz, D.; Velázquez, M. M., Evidence of glass transition in thin films of maleic anhydride derivatives: Effect of the surfactant coadsorption. *Eur. Phys. J. E* **2008**, *26*, 417-425.
7. Kern, W., *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. Noyes Publications: New Jersey, 1993.
8. Gaines, G. L., *Insoluble monolayers at the air-water interface*. Interscience Publishers 1966.
9. Blodgett, K. B., Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 1007-1022.
10. Chechel, O. V.; Nikolaev, E. N., Devices for Production of Langmuir-Blodgett Films. *Instruments and Experimental Techniques* **1991**, *34*, 750-762.

11. Helmholtz, H., *Abhandlungen von Thermodynamik Chemischer Vorgänge*. Leipzig, 1902.
12. Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*. Academic Press: New York, 1963.
13. Vogel, V.; Möbius, D., Local surface potentials and electric dipole moments of lipid monolayers: Contributions of the water/lipid and the lipid/air interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *126*, 408-420.
14. Demchak, R. J.; Fort Jr, T., Surface Dipole Moments of Close-packed Un-ionized Monolayers at the Air-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, *46*, 191-202.
15. Taylor, D. M.; Oliveira Jr, O. N.; Morgan, H., The effect of water quality on the electrical characteristics of Langmuir monolayers. *Thin Solid Films* **1989**, *173*, L141-L147.
16. Morgan, H.; Taylor, D. M.; Oliveira Jr, O. N., Lateral conduction at a monolayer-water interface. *Thin Solid Films* **1989**, *178*, 73-79.
17. Morgan, H.; Martin Taylor, D.; Oliveira Jr, O. N., Proton transport at the monolayer-water interface. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1991**, *1062*, 149-156.
18. Oliveira Jr, O. N.; Taylor, D. M.; Morgan, H., Modelling the surface potential-area dependence of a stearic acid monolayer. *Thin Solid Films* **1992**, *210-211, Part 1*, 76-78.
19. Adamson, A. W.; Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed.; Willey & Sons, Inc.: New York, 1997.
20. Hënon, S.; Meunier, J., Microscope at the Brewster angle: Direct observation of first order phase transitions in monolayers. *Rev. Sci. Instr.* **1991**, *62*, 936-939.
21. Hoenig, D.; Moebius, D., Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 4590-4592.
22. Loschek, R.; Möbius, D., Metallation of porphyrins in lipid monolayers at the air/water interface. *Chemical Physics Letters* **1988**, *151*, 176-182.
23. Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira Jr, O. N., Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *91*, 221-293.
24. Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.
25. Butt, H.-J.; Cappella, B.; Kappl, M., Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports* **2005**, *59*, 1-152.
26. Heavens, O. S., *Optical Properties of Thin Solid Films* Dover Publications: New York, 1965.

27. R.M.A., A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland: Amsterdam, 1977.
28. Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press Inc.: London, 1993.
29. Bertsekas, D. P., *Nonlinear Programming*. Athenas Scientific: Belmont, 1999.
30. Fakharaai, Z.; Valadkhan, S.; Forrest, J. A., Qualitative Discrepancy between Different Measures of Dynamics in Thin Polymer Films. *European Physical Journal E* **2005**, *18*, 143-148.
31. Drude, P., *The Theory of Optics*. Longmans, Green and Co.: New York, 1901.
32. González, R.; Pareja, R.; Ballesteros, C., *Microscopía Electrónica*. EUDEMA: Madrid, 1991.
33. Wahl, M., *Technical Note on Time-Correlated Single Photon Counting*. PicoQuant GmbH2009.
34. Wahl, M., *Technical Note on Time-Tagged Time-Resolved*. PicoQuant GmbH2004.
35. FluoFit, *User's Manual and Technical Data*. PicoQuant GmbH2004.
36. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer: New York, 2006.
37. Steinem, C.; Janshoff, A., *Piezoelectric Sensors*. Springer-Verlag: Berlin, 2007.
38. Irwin, E. F.; Ho, J. E.; Kane, S. R.; Healy, K. E., Analysis of Interpenetrating Polymer Networks via Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir* **2005**, *21*, 5529-5536.
39. Benedetti, T. M.; Torresi, R. M., Rheological Changes and Kinetics of Water Uptake by Poly(ionic liquid)-Based Thin Films. *Langmuir* **2013**, *29*, 15589-15595.
40. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **1959**, *155*, 206-222.
41. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. *Physica Scripta* **1999**, *59*, 391.
42. Müller, M. T.; Yan, X.; Lee, S.; Perry, S. S.; Spencer, N. D., Lubrication Properties of a Brushlike Copolymer as a Function of the Amount of Solvent Absorbed within the Brush. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5706-5713.

IV. Resultados

**IV.1. Monocapas de Langmuir de tensioactivo geminal, polímero y
mezclas polímero/tensioactivo**

IV.1. Monocapas de Langmuir de tensioactivo geminal, polímero y mezclas polímero/tensioactivo

Las películas delgadas de polímeros y tensioactivos se utilizan frecuentemente para controlar y modificar las propiedades de los sustratos utilizados en diferentes aplicaciones como la fabricación de nanomateriales o dispositivos biocompatibles.¹ Una metodología para obtener películas delgadas de material insoluble es la fabricación de monocapas de Langmuir. La importancia de estas monocapas aumenta cuando éstas se utilizan como estructuras de base para la formación de películas Langmuir-Blodgett (LB), de gran interés tanto desde el punto de vista biológico como tecnológico. En la elaboración de estas películas suelen utilizarse tanto moléculas de polímero como de tensioactivo, o mezclas de ambos. Para ello es necesario conocer las propiedades de las monocapas de Langmuir precursoras a partir de las cuales se preparan las películas Langmuir-Blodgett.

Recientemente, los estudios de propiedades superficiales de electrolitos simples han adquirido una renovada atención ya que juegan un papel fundamental en la química de la atmósfera,² así como en muchas áreas de la Química Física como la electroquímica, catálisis, liberación de fármacos o separación de iones.³ Algunos trabajos encontrados en bibliografía ilustran la influencia de la serie Hofmeister de iones, en la organización de monocapas iónicas en la interfase aire-agua y el efecto de estos iones en la estructura de las monocapas.^{4, 5} Esta serie surgió al estudiar el efecto que producen los iones sobre la estructura de proteínas y macromoléculas en disolución siendo procesos que también ocurren en la interfase, por lo que sería posible observar relaciones similares en el caso de monocapas adsorbidas en la interfase aire-líquido. Las interacciones entre los iones disueltos en la subfase y las moléculas adsorbidas en la interfase aire-agua son de gran importancia en la fabricación de películas LB de calidad con potenciales aplicaciones en

tecnología de películas delgadas, ya que condicionan la organización de las moléculas adsorbidas.⁶ Una de las mayores dificultades en la fabricación de materiales para electrónica molecular es que se requiere una alta organización intermolecular para conseguir las propiedades deseadas. Una metodología para obtener esta organización molecular es el autoensamblaje de moléculas anfifílicas en una monocapa preparada sobre una subfase salina y su posterior transferencia a un sólido con la metodología LB. De este modo, cuando los iones están presentes en la subfase, las monocapas de tensioactivo se vuelven más ordenadas⁷ y se transfieren más fácilmente a sustratos sólidos.⁸ Estos sistemas autoensamblados son interesantes desde el punto de vista fundamental⁹ y para sus aplicaciones tecnológicas.^{10, 11}

En este trabajo se ha utilizado como sistema autoensamblado el tensioactivo geminal catiónico, abreviado como 18-2-18, ya que los tensioactivos geminales proporcionan una alta actividad superficial respecto a los tensioactivos monocatenarios¹² y pueden ser utilizado como plantilla (*template*) para la fabricación de nanomateriales.¹³ El comportamiento de los tensioactivos geminales solubles en agua ha sido ampliamente estudiado en disolución y en la interfase aire-agua,¹⁴ sin embargo las propiedades de las monocapas de tensioactivos geminales insolubles ha recibido menos atención¹⁵⁻²⁰, aunque presentan características adecuadas para la deposición de nanopartículas con aplicaciones tecnológicas como dispositivos de almacenamiento de energía solar o cristales líquidos. Por otro lado, está establecido que las mezclas que contienen moléculas de polímero y tensioactivo proporcionan un efecto sinérgico en el proceso de agregación de las moléculas en disolución,²¹ y en las propiedades superficiales de las monocapas.²²⁻²⁷ Sin embargo, existen pocos estudios de monocapas de Langmuir formadas por tensioactivos y polímeros. Por eso se aborda el estudio de las propiedades de las monocapas mixtas formadas por el tensioactivo

geminal 18-2-18 y el polímero PMAO, con la intención de utilizar películas LB de estas mezclas para la deposición de nanopartículas. Se escogió este polímero ya que anteriormente se habían utilizado derivados de anhídrido maléico en películas LB para la fabricación de dispositivos electrónicos sub-micrométricos,²⁸ puesto que son estables frente a haces electrónicos.²⁹

En este capítulo se recogen los resultados correspondientes a la caracterización de las monocapas de Langmuir del tensioactivo geminal 18-2-18 y de las monocapas mixtas PMAO/tensioactivo. Además, se ha estudiado el efecto que producen las subfases salinas sobre las propiedades de las monocapas del tensioactivo 18-2-18. La caracterización de estas monocapas se ha realizado registrando las isothermas presión superficial-área molecular, π -A, a partir de las cuales se determina la elasticidad de equilibrio de la monocapa, las isothermas de potencial superficial-área molecular y finalmente se han obtenido imágenes la monocapa utilizando la microscopía de ángulo Brewster. Para estudiar el efecto de las interacciones específicas entre aniones y tensioactivos en la estructura y propiedades de las películas de Langmuir y LB se estudia el efecto de diferentes aniones de la serie Hofmeister disueltos en la subfase sobre las propiedades de las películas del tensioactivo geminal. También se estudia el efecto de los cationes divalentes sobre el gradiente de concentración de aniones próximo a la interfase.

IV.1.1. Monocapas de Langmuir del tensioactivo geminal 18-2-18: Efecto de subfases iónicas

IV.1.1.1. Propiedades de equilibrio de las monocapas del tensioactivo

Metodología de preparación

Las monocapas de tensioactivo se caracterizan mediante las isotermas de presión superficial-área por molécula, π -A. Para la obtención de éstas se puede proceder de dos formas: una mediante la modificación de la concentración superficial a través de adición de cantidades sucesivas de tensioactivo y registrando la presión (área constante), y otra cambiando el área disponible en la monocapa con el movimiento de las barreras tras la adición de una cantidad de material determinada. Al primer caso se le denomina procedimiento de adición y al segundo de compresión.

Se procede adicionando la cantidad necesaria de tensioactivo sobre la subfase y esperando el tiempo necesario para que se alcance una presión superficial constante, y por tanto el estado de equilibrio termodinámico. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio depende de la concentración de tensioactivo añadido y va desde 20 hasta 45 minutos desde la adición. En el procedimiento de compresión, cuando se ha adicionado material suficiente sobre la monocapa para alcanzar valores de presión próximos a 1 mN m^{-1} se procede a la compresión de la monocapa mediante el sistema de barreras explicado anteriormente, Figura III.9.

Puesto que en las monocapas de tensioactivos de estructura sencilla no suelen producirse procesos de asociación, reorganización u otros procesos dinámicos, las isotermas obtenidas por los dos procedimientos suelen coincidir, excepto en la zona de colapso de la monocapa. En esta zona se producen estructuras tridimensionales que pueden disolverse en la subfase acuosa, por lo

que la isoterma de adición suele quedar por debajo de la de compresión. Se han comparado las isotermas de presión superficial obtenidas por los dos procedimientos. En el caso de la isoterma de compresión la velocidad de compresión de las barreras fue de 5 mm min^{-1} . La Figuras IV.1.1 y IV.1.2 muestran los resultados obtenidos sobre una subfase acuosa y sobre subfase iónica de NaBr 0.2 M. Este comportamiento se repite para todas las subfases salinas utilizadas en este trabajo.

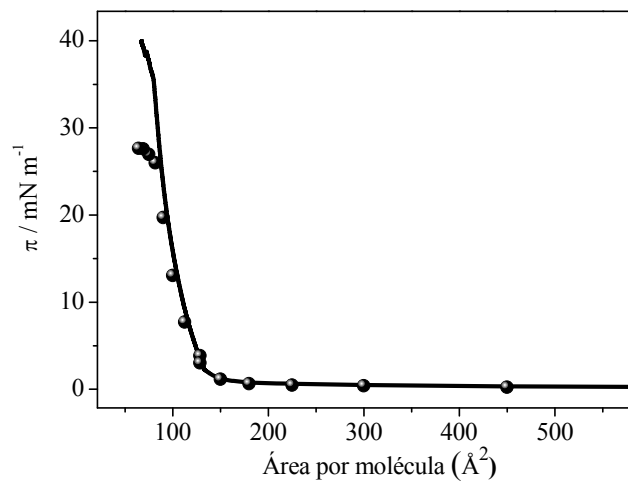


Figura IV.1.1. Isotermas de presión superficial-área del tensioactivo geminal 18-2-18 realizadas sobre subfase agua a 293 K: los puntos corresponden a la isoterma de adición y la línea a la de compresión a una velocidad de barreras de 5 mm min^{-1} .

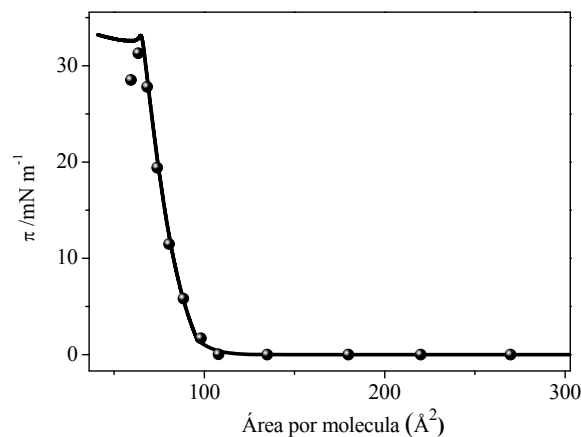


Figura IV.1.2. Isotermas de presión-área del tensioactivo geminal 18-2-18 realizadas sobre subfase iónica $[\text{NaBr}] = 0.2\text{M}$ a 293 K: los puntos corresponden a la isoterma de adición y la línea a la de compresión a una velocidad de barreras de 5 mm min^{-1} .

En todos los sistemas estudiados las isotermas obtenidas por los dos procedimientos coinciden dentro del margen de error experimental, excepto en la zona del colapso, en la que como se explicó anteriormente la isoterma obtenida por compresión tiene unos valores de presión más altos que los obtenidos por adición. Esto indica que las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18, aun siendo una molécula más compleja que la de un tensioactivo monocatenario, presentan un comportamiento similar al de estos tensioactivos. Puesto que no estamos interesados en estudiar estados correspondientes al colapso de la monocapa, se seleccionó la metodología de compresión simétrica de barreras para preparar las isotermas.

Estabilidad de la monocapa

Para comprobar que las monocapas formadas son completamente insolubles en la subfase, es decir, que el tensioactivo forma monocapas estables, se ha registrado la presión con el tiempo durante 3 o 4 horas manteniendo el área constante a distintas presiones correspondientes a los

diferentes estados superficiales de las moléculas adsorbidas. En los distintos sistemas estudiados la presión se mantiene constante dentro del margen de error experimental, observándose un descenso de presión menor al 0.1%, por lo que se concluye que las monocapas preparadas son estables.

A continuación se realizan ciclos de compresión-expansión con la intención de comprobar si los estados alcanzados son realmente de equilibrio o por el contrario se observa histéresis en los ciclos de expansión o compresión. En la Figura IV.1.3 se han representado a modo de ejemplo tres ciclos completos, pudiéndose apreciar que no existen diferencias significativas entre los ciclos de compresión y expansión, es decir, la monocapa no presenta histéresis, tiene un comportamiento reversible tal y como cabe esperar de una monocapa de un tensioactivo insoluble. Los resultados obtenidos cuando se introducen subfases iónicas son análogos a los que acabamos de describir, no observándose histéresis en los ciclos de compresión-expansión.

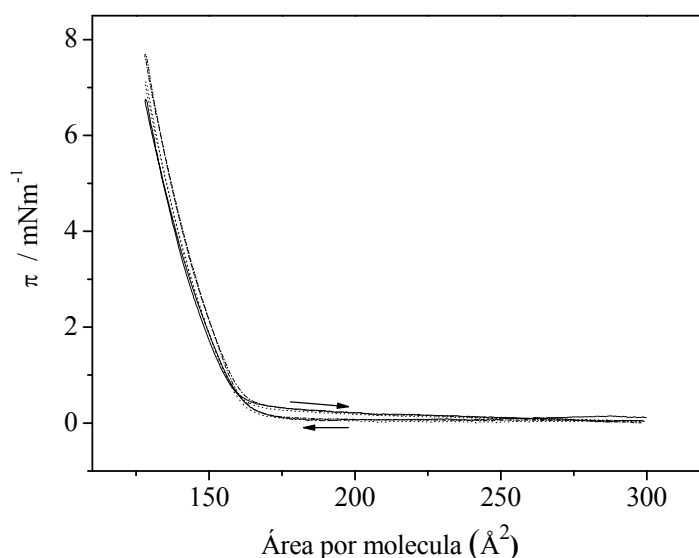


Figura IV.1.3. Ciclos de compresión-expansión en monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18 a 293 K.

Efecto de la temperatura sobre la isoterma

Otro factor que afecta la estructura de las monocapas es la temperatura, por lo que se obtuvieron las isothermas de presión superficial a distintas temperaturas. En la Figura IV.1.4 se presentan las isothermas de presión obtenidas para monocapas preparadas sobre subfases de agua a 288 K, 293 K, 301 K y 307 K. Los valores representados indican que la isoterma se desplaza a áreas por molécula mayores al aumentar la temperatura. Éste es un comportamiento típico que está causado por la agitación térmica de las propias moléculas en la monocapa. Al aumentar la temperatura los movimientos de las moléculas adsorbidas aumentan y las monocapas se expanden. Este proceso se invierte al alcanzar la temperatura conocida como *temperatura de desorción*. A esta temperatura las moléculas de tensioactivo se disuelven en la subfase y por lo tanto la presión superficial disminuye. Tal y como ha sido estudiado previamente por otros autores³⁰ en las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18, la temperatura a partir de la cual se produce la desorción es de 302 K. En la Figura IV.1.4 se observa que para un mismo valor de área, la isoterma preparada a 307 K tiene un valor de presión superficial menor que la de 301 K debido a la desorción de moléculas de tensioactivo de la interfase. Por lo que, en esta investigación se ha escogido como temperatura de trabajo 293 K, temperatura inferior a la temperatura de desorción del tensioactivo, $T_d = 302$ K.³⁰

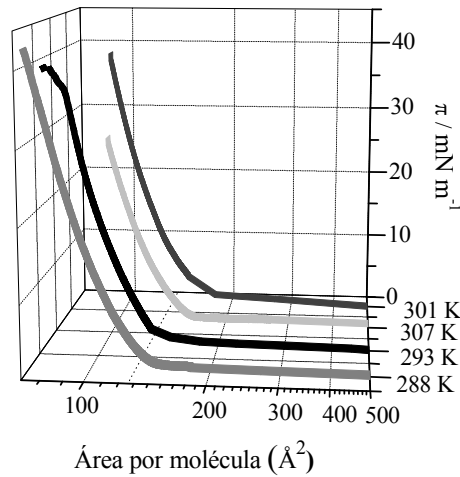


Figura IV.1.4. Isothermas de presión-área del tensioactivo geminal 18-2-18 preparadas a 288 K, 293 K, 301 K y 307 K en subfase de agua pura.

Estados de la monocapa: Elasticidad superficial de equilibrio

La capacidad de almacenamiento de energía del sistema por compresión instantánea se relaciona con la elasticidad superficial de equilibrio de la monocapa, ε_0 . La elasticidad superficial de equilibrio determina el estado superficial en el que se encuentra la monocapa.³¹ Los valores de elasticidad se obtienen a partir de la isoterma presión superficial mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_0 = \Gamma \left(\frac{\delta \pi}{\delta \Gamma} \right)_T \quad [\text{IV.1.1}]$$

Los valores obtenidos se encuentran representados en la Figura IV.1.5b. A efectos comparativos en la Figura IV.1.5a. se han representado las isotermas de presión superficial-área por molécula de la monocapa sobre subfase acuosa a 293 K, obtenidas por adición (círculos) y compresión simétrica de las barreras (línea).

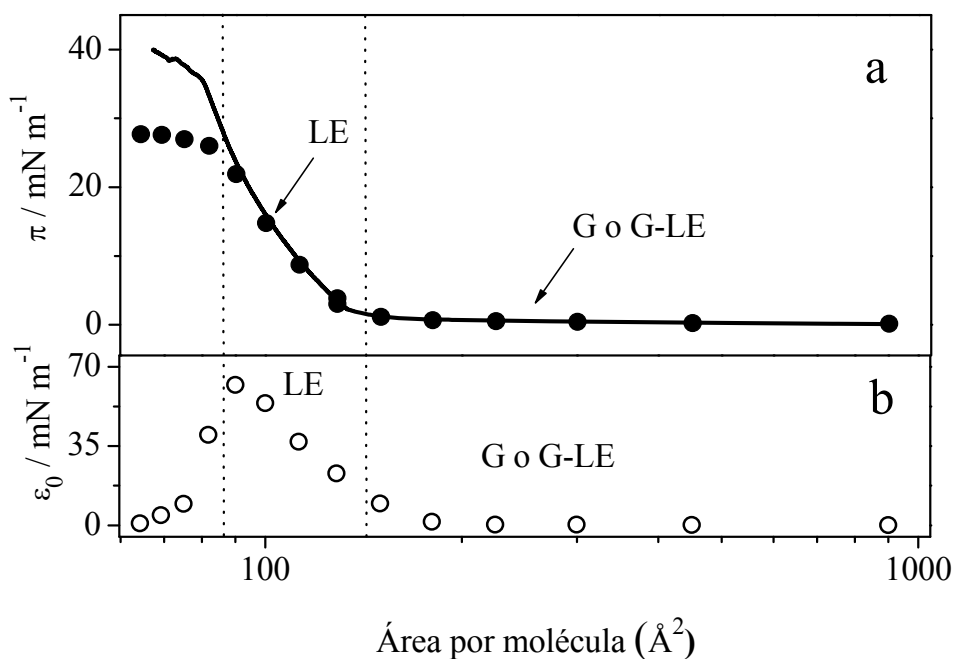


Figura IV.1.5. (a) Isotherma de presión superficial del tensioactivo geminal 18-2-18 obtenida a 293 K por adición (círculos sólidos) y por compresión simétrica (línea) (b) Variación de la elasticidad de equilibrio, obtenida a partir de la ec. IV.1.1, con la concentración superficial de tensioactivo.

Para valores de área superficial superiores a 200\AA^2 la elasticidad de equilibrio, ϵ_0 , es próxima a cero. Este comportamiento se atribuye a un sistema mecánico cuasi-perfecto en 2D, conocido como estado gaseoso, G. Los valores de elasticidad superficial de equilibrio que se obtienen para el intervalo de valores de área superficial menores a 200\AA^2 hasta el colapso de la monocapa son característicos de la fase líquido expandido, LE.³² Esto indica que durante

la compresión, antes de la fase de colapso no aparece la fase condensada o líquido comprimido, LC. Esto concuerda con los resultados obtenidos por otros autores para monocapas de tensioactivo geminal con un espaciador mayor que el utilizado en este trabajo.¹⁹ Si se continúa disminuyendo el área, la elasticidad disminuye, esto se debe a que en la zona de colapso se forman estructuras tridimensionales que pueden ser solubles en la subfase, por lo que al perder material en la monocapa su elasticidad disminuye. La elasticidad alcanza un valor máximo alrededor de los 60 mN m^{-1} para la monocapa del tensioactivo en agua a 293 K.

Microscopía de ángulo Brewster

La microscopía de ángulo Brewster, permite obtener información acerca de la estructura de los distintos estados de la monocapa de tensioactivo. La existencia de mesetas, en las isothermas de presión, es decir, zonas en las que se mantiene constante la presión son indicativas de una posible coexistencia de fases. En estas zonas de coexistencia de fases, a menudo se observan dominios que pueden hacerse visibles por microscopía de epi-fluorescencia^{33, 34} y por microscopía de Ángulo Brewster.^{33, 35} En el caso de la microscopía de epi-fluorescencia, es necesario añadir a la monocapa una molécula fluorescente que haga de contraste entre las diferentes fases, lo que puede perturbar la estructura de la monocapa, por lo que se prefiere la microscopía de ángulo Brewster para observar la existencia o no de dichos dominios en las distintas regiones.

En el caso particular de la monocapa del tensioactivo 18-2-18, se obtienen las imágenes de BAM para confirmar el estado de la monocapa en la región gaseosa, ya que a menudo suelen producirse interacciones entre las moléculas que dan lugar a dominios en el estado gaseoso que luego desaparecen en el estado de LE. Para analizar este comportamiento se tomaron

imágenes en la zona del plateau de las isothermas de presión y elasticidad superficial ($385 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$) y en la región de LE ($95 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$), que se encuentran señaladas con flechas en la isoterma representada en la Figura IV.1.5.

En la Figura IV.1.6 se muestran las imágenes de BAM obtenidas para la monocapa de tensioactivo a 293 K.

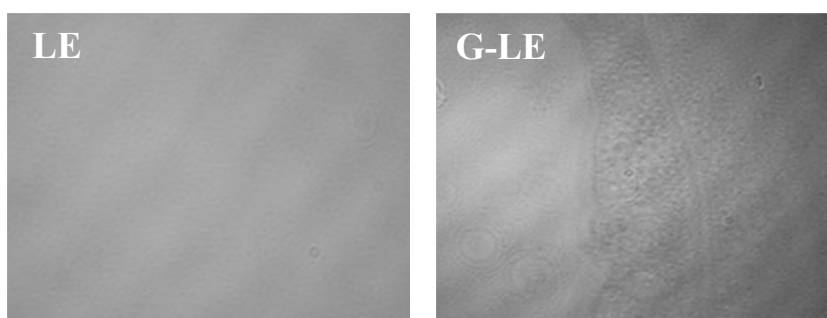


Figura IV.1.6. Imágenes obtenidas por BAM de la monocapa del geminal 18-2-18 sobre una subfase acuosa a 293 K a concentraciones superficiales correspondientes a las regiones de líquido expandido, LE y gas-líquido expandido, G-LE. Las flechas en la isoterma de la Figura IV.1.5 corresponden a las monocapas observadas por BAM. Dimensiones de las imágenes: $350 \times 270 \mu\text{m}$.

Las imágenes de BAM muestran que en la región de LE hay una total ausencia de dominios, mientras que en la región designada hasta ahora como gaseosa o gas-líquido expandido, G-LE, aparecen dominios circulares y en forma de tiras. La aparición de estos dominios en zonas tan diluidas de la monocapa se han observado en otras monocapas de tensioactivos³⁶ y se atribuye a una región de coexistencia de fases gas-líquido expandido (G-LE). Por lo tanto, esta región que presenta dominios en la monocapa del tensioactivo geminal se adscribe a una zona de coexistencia de fases gas-líquido expandido.

IV.1.1.2 Efecto de los electrolitos sobre la monocapa del tensioactivo

El efecto de la presencia de iones en la subfase sobre las propiedades de la monocapa de tensioactivo se ha estudiado centrándose en tres aspectos diferentes: la influencia de la concentración de electrolito en la subfase, el efecto del tipo de anión (serie Hofmeister) y el efecto del catión. En este último caso, se seleccionan sales de distintos cationes divalentes y que tengan el anión común nitrato.

Efecto de la concentración de electrolito en la subfase sobre la monocapa del tensioactivo

Para estudiar el efecto de la concentración de electrolito sobre la monocapa se preparan subfases en las que se varía la concentración de bromuro sódico entre 0.01 M y 0.4 M. La Figura IV.1.7 muestra las isothermas de compresión del tensioactivo geminal obtenidas a 293 K.

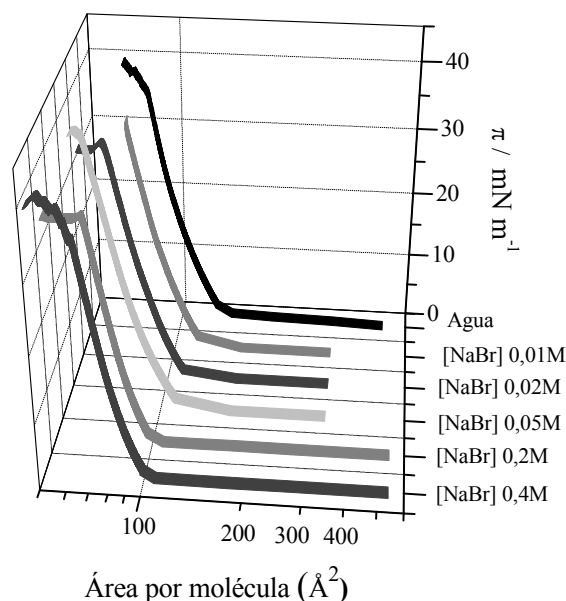


Figura IV.1.7. Influencia de la concentración de NaBr en las isoterma de presión-área para monocapas de tensioactivo geminal a 293 K: Agua, 0.01 M NaBr, 0.02 M NaBr, 0.05 M NaBr, 0.20 M NaBr y 0.4 M NaBr.

Los resultados presentados en la Figura IV.1.7 indican que a medida que aumenta la concentración de electrolito en la subfase la isoterma se desplaza hacia menores valores de área por molécula, es decir se vuelve más comprimida. Para obtener una información cualitativa de este comportamiento se analizó la variación del área por molécula correspondiente al estado superficial de líquido expandido con la concentración de bromuro sódico.

El área ocupada por molécula se obtiene extrapolando a presión cero en la zona de LE de la isoterma como se muestra en la Figura IV.1.8. En la Figura IV.1.9 se muestra la variación del área por molécula en las monocapas del tensioactivo con la concentración de NaBr en la subfase.

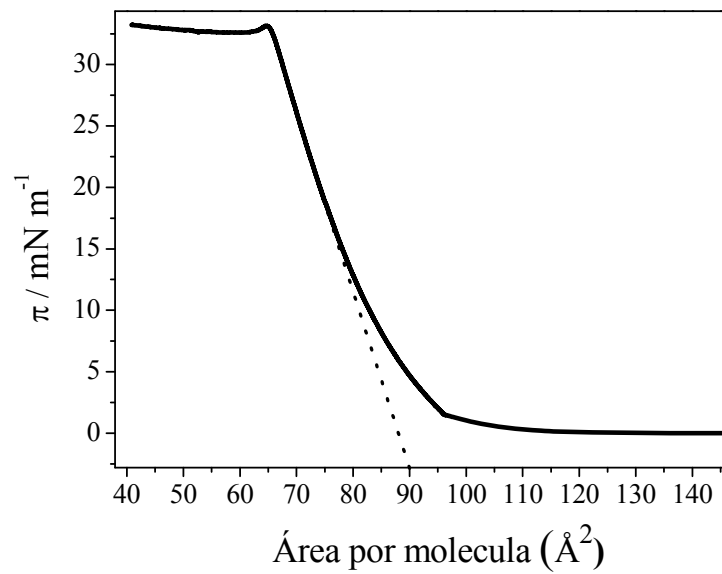


Figura IV.1.8. Área extrapolada a presión cero en la región LE de la isoterma presión-área de tensioactivo geminal a 293 K, subfase NaBr 0,20 M.

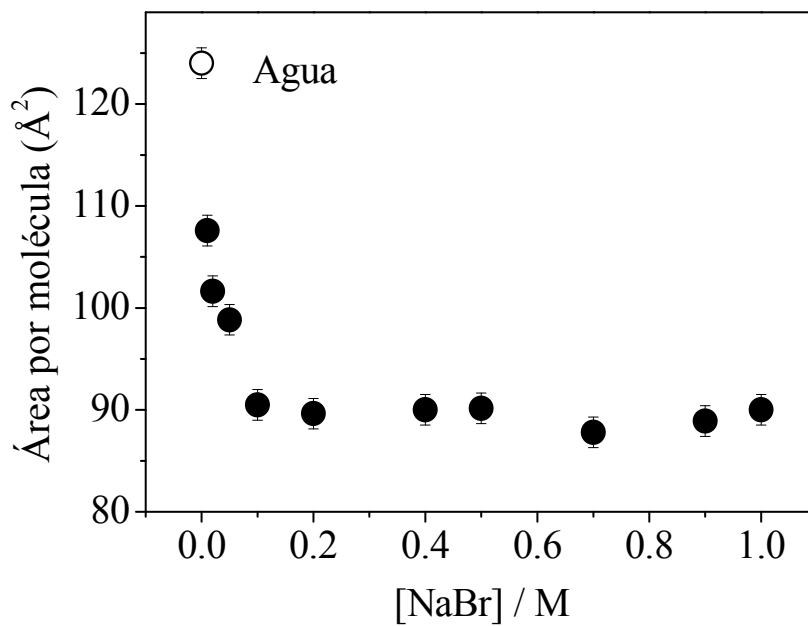


Figura IV.1.9. Variación del área por molécula de la monocapa de tensioactivo geminal con la concentración de NaBr disuelto en la subfase.

En la Figura IV.1.9 se observa una rápida disminución del área por molécula a medida que aumenta la concentración de NaBr, hasta alcanzar la máxima condensación de la monocapa, en la que el área por molécula permanece constante en concentraciones superiores a 0.1 M de NaBr en la subfase. Una tendencia similar se observa para otras sales estudiadas.

Este comportamiento es típico en monocapas de tensioactivos iónicos³⁶ y se atribuye a que iones de carga contraria al tensioactivo, en este caso los iones bromuro, apantallan la carga del tensioactivo, por lo que disminuyen las fuerzas repulsivas entre las cabezas polares del tensioactivo geminal, permitiendo un mayor acercamiento entre ellas, y por lo tanto un mayor empaquetamiento de las moléculas adsorbidas en la interfase.

A partir de los valores experimentales de presión superficial se ha calculado también la elasticidad de equilibrio, ϵ_0 , ec. [IV.1.1] y se ha comparado con los valores de elasticidad obtenidos cuando la subfase es agua (Figura IV.1.5).

En la Figura IV.1.10 se comprueba que las isothermas de elasticidad de las monocapas sobre subfase NaBr tienen la misma morfología que las correspondientes a la subfase acuosa y los valores de la elasticidad permiten identificar los distintos estados en los que se encuentran las moléculas en la monocapa. Aunque la morfología de las isothermas es similar a las del agua, se observan dos diferencias importantes. La primera es que las regiones se desplazan hacia áreas menores respecto a las isothermas preparadas en subfase de agua, y que el máximo valor de la elasticidad aumenta en presencia de NaBr en la subfase, de 60 mN m^{-1} a 85 mN m^{-1} .

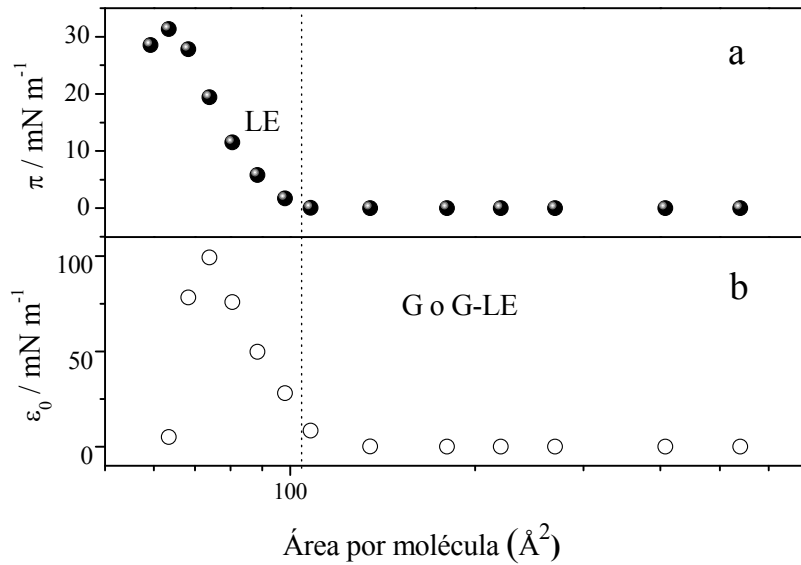


Figura IV.1.10. (a) Isotherma presión-área a 293 K del tensioactivo geminal 18-2-18 sobre subfase de bromuro de sodio 0.2 M. (b) Variación de la elasticidad de equilibrio con el área por molécula.

Mediante microscopía de Ángulo Brewster se observó la morfología de las monocapas de tensioactivo en las distintas regiones para monocapas preparadas sobre la subfase iónica. En la Figura IV.1.11 se muestran dichas imágenes de la monocapa realizadas a diferentes concentraciones superficiales de tensioactivo y 293 K para la monocapa preparada sobre subfase NaBr 0.2 M.

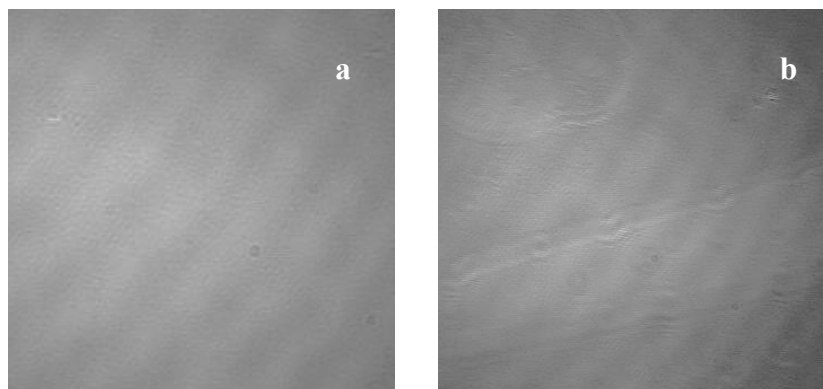


Figura IV.1.11. Imágenes obtenidas por BAM de la monocapa de tensioactivo geminal sobre una subfase de NaBr 0.2 M para las regiones de la isoterma: (a) LE y (b) G-LE.

La Figura IV.1.11 no muestra dominios en el estado de líquido expandido, Figura IV.1.6a, mientras que en la zona del plateau de la isoterma se observan dominios tubulares, Figura IV.1.6b. Estos dominios son mayores que los observados en agua (Figura IV.1.6) Esto podría ser debido a que al disminuir las repulsiones, por apantallamiento de la carga del tensioactivo por los iones en la subfase, las atracciones entre las cadenas hidrocarbonadas aumentan formándose dominios de mayor tamaño. La existencia de dominios en esta región vuelve a poner de manifiesto la coexistencia de estados gas-líquido expandido.

Nuestros resultados muestran un comportamiento típico en el que la adición de electrolitos en la subfase apantalla la carga de las cabezas polares del tensioactivo y en consecuencia permite un mayor empaquetamiento de las moléculas en la monocapa.

Efecto del anión del electrolito sobre la monocapa del tensioactivo. Serie Hofmeister.

Para evaluar este aspecto se seleccionaron sales cuyos aniones se encuentran clasificados según la serie Hofmeister. Se estudia la influencia de los aniones disueltos en la subfase sobre las propiedades de la monocapa de

tensioactivo empleando sales sódicas de: cloruro, bromuro, nitrato, perclorato, yoduro y tiocianato. La concentración del anión disuelto en la subfase se ha mantenido constante en 0.20 M, para todas las sales estudiadas, ya que a esta concentración las moléculas de tensioactivo en la interfase están en el estado más comprimido, según el estudio de la influencia de la concentración presentado anteriormente.

En la Figura IV.1.12. se presentan las isothermas de presión superficial-área por molécula (π -A) para las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18 sobre subfases en las que se disuelven sales de sodio de diferentes aniones representativos en la serie Hofmeister. Las isothermas se han obtenido a 293 K.

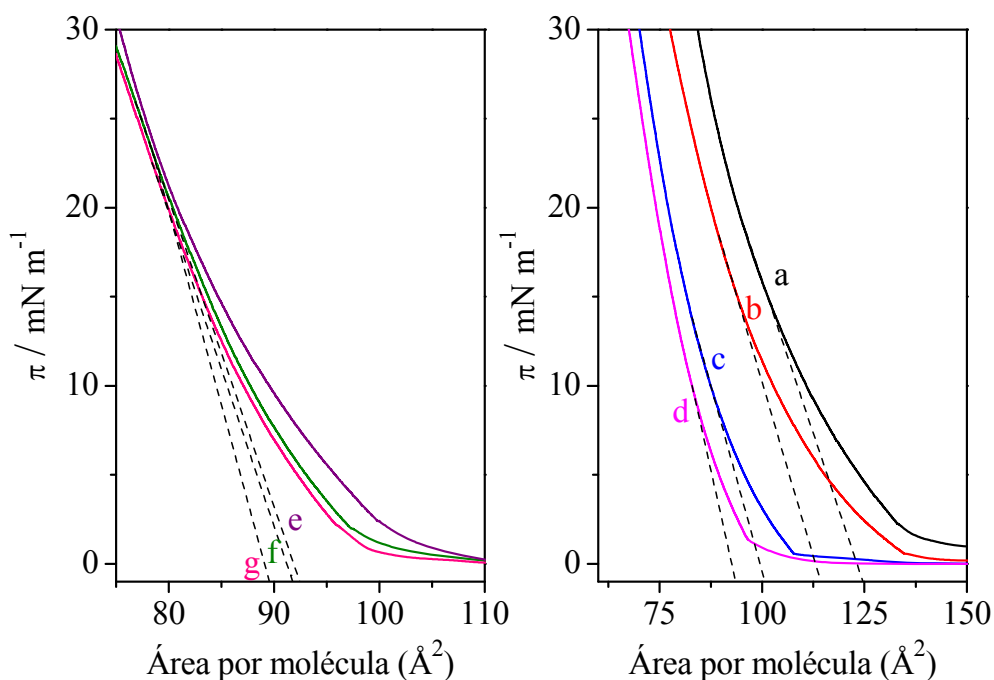


Figura IV.1.12. Isothermas de presión superficial obtenidas a 293 K para las monocapas de Langmuir de tensioactivo geminal preparadas sobre subfases que contienen una concentración 0.2 M de los siguientes aniones: a) agua, b) cloruro, c) nitrato, d) bromuro, e) yoduro, f) perclorato, g) tiocianato. El catión en todos los casos es Na^+ .

Las isothermas obtenidas para todos los aniones estudiados presentan una morfología similar a la observada para monocapas preparadas sobre subfase agua. Sin embargo, se puede apreciar un desplazamiento de las isothermas a áreas menores, es decir, monocapas más condensadas, según el orden: $\text{agua} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$. En la Figura IV.1.13 se representa el área por molécula calculada a partir de la extrapolación a presión cero de la isoterma en la región más empaquetada.

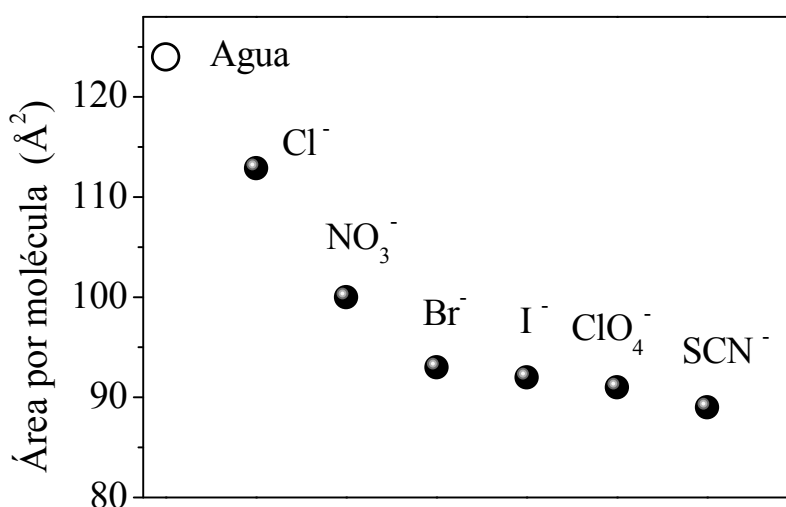


Figura IV.1.13. Área por molécula en la monocapa de tensioactivo geminal 18-2-18 para los aniones de la serie Hofmeister y en subfase agua.

A partir de los valores de presión superficial se ha obtenido también la elasticidad superficial de equilibrio, ϵ_0 , de las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18 preparadas sobre las distintas subfases iónicas. Los valores obtenidos muestran que antes del colapso de la monocapa las moléculas se encuentran en el estado de líquido expandido.

Las imágenes obtenidas por BAM de las regiones más diluidas de las monocapas preparadas sobre diferentes subfases salinas muestran la presencia de dominios, Figura IV.1.14. Por lo tanto, tal y como ocurría en las monocapas

preparadas sobre agua, esa región correspondiente a la zona del plateau de las isothermas π -área se adscribe a una coexistencia de fases gaseosa-líquido expandido (G-LE) en la que existen dominios en el estado gaseoso, ya que en la región de LE no se observan dominios.

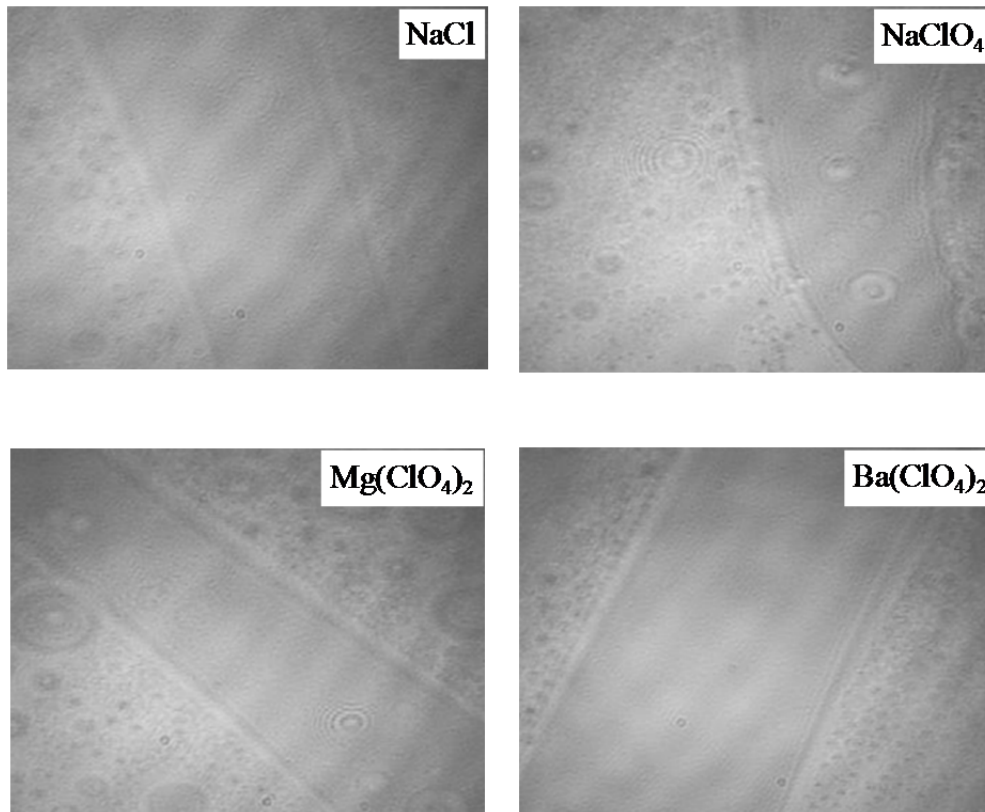


Figura IV.1.14. Imágenes de BAM de las regiones G-LE de las isothermas del tensioactivo geminal sobre diferentes subfases salinas. Dimensiones de las imágenes: 350x270 μm .

El área por molécula extrapolada a presión superficial cero y los valores del máximo de elasticidad de equilibrio para el estado LE se recogen en la Tabla IV.1.1. A efectos comparativos la tabla también presenta los valores correspondientes para la monocapa sobre subfase agua. El área por molécula para la monocapa sobre agua es 124 \AA^2 . Este valor está de acuerdo con el área molecular obtenida para el mismo tensioactivo geminal con tres grupos

metileno como espaciador, 18-3-18, (1.28 nm²).²⁰ En monocapas preparadas sobre subfases salinas el valor del área por molécula disminuye según la serie: $agua > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$, y el máximo valor de la elasticidad superficial de equilibrio aumenta al avanzar en la serie. Estos hechos pueden atribuirse al apantallamiento de la carga eléctrica del tensioactivo por los electrolitos disueltos en la subfase. Así, cuando la carga eléctrica del tensioactivo absorbido en la interfase es apantallada, las repulsiones disminuyen, aumentando el empaquetamiento de las cadenas y la elasticidad de la monocapa.

Tabla IV.1.1. Máximo de elasticidad superficial de equilibrio y valores de área por molécula para monocapas de tensioactivo geminal en el estado LE sobre diferentes subfases.

Subfase	$\epsilon_{\max} / \text{mN m}^{-1}$	Área por molécula (Å ²)
Agua	60	124
NaCl	75	113
NaNO ₃	85	100
NaBr	85	93
NaI	100	92
NaClO ₄	110	91
NaSCN	120	89

Para intentar explicar el comportamiento observado al variar el anión del electrolito, se ha obtenido información adicional sobre la influencia de los aniones sobre la monocapa de tensioactivo geminal con el potencial superficial. En la Figura IV.1.15 se presentan las isotermas de potencial superficial para el tensioactivo geminal sobre subfases iónicas de algunos aniones de la serie Hofmeister.

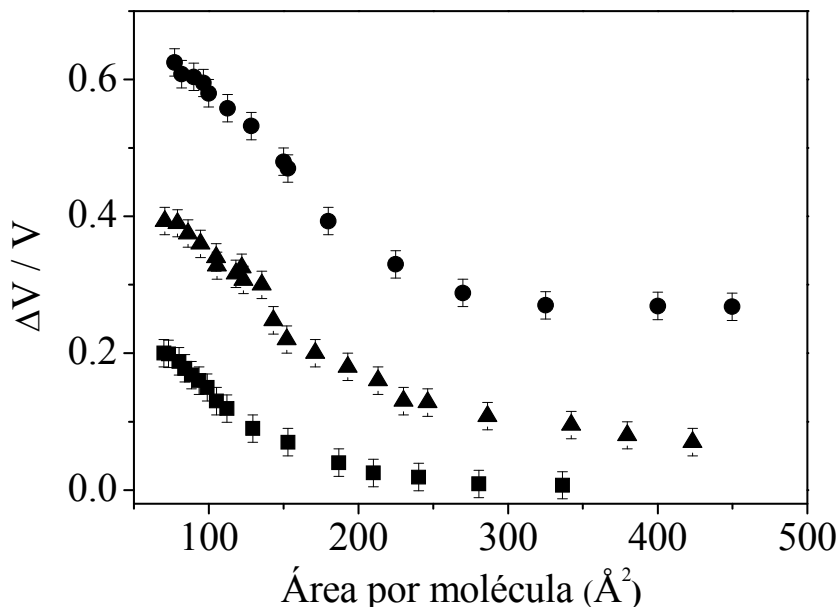
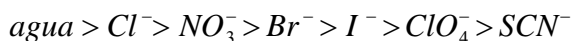


Figura IV.1.15. Isothermas de potencial superficial a 293 K de las monocapas de tensioactivo geminal preparadas sobre diferentes subfases: (círculos) agua; (triángulos) 0.20 M NaCl y (cuadrados) 0.20 M NaClO₄.

Las isothermas de potencial superficial de las monocapas preparadas sobre diferentes subfases salinas muestran la morfología típica de un tensioactivo iónico, ya que al aumentar la concentración superficial, menor área, las moléculas del tensioactivo se orientan más perpendiculares a la interfase por lo que aumenta el valor de la componente normal del vector momento dipolar (ecuación III.9), aumentando así el potencial eléctrico en la superficie.³⁴

Por otra parte, los resultados en la Figura IV.1.15 muestran que los valores de potencial superficial son siempre positivos, como corresponde a una monocapa formada por moléculas de tensioactivo catiónico. Además, el potencial superficial a un determinado valor de área disminuye según la serie:



Todos estos resultados indican que los aniones tienen distinta habilidad para compensar la carga eléctrica del tensioactivo. Este comportamiento es congruente con el efecto de ion específico observado en otras monocapas catiónicas,⁴ Figura IV.1.16. Otros efectos específicos de aniones se han observado en las propiedades de monocapas con tensioactivos zwitteriónicos.³⁷⁻³⁹

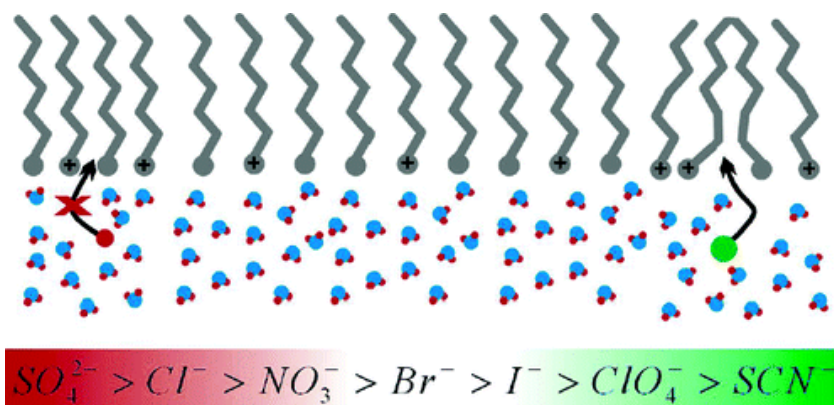
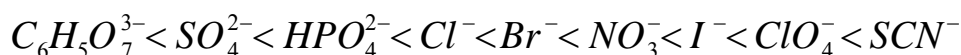


Figura IV.1.16. Esquema del comportamiento de los iones de la serie Hofmeister en la subfase de una monocapa del tensioactivo catiónico.⁴

De acuerdo con la interpretación dada por Gurau, el efecto de la adición de sales en la subfase sobre las propiedades de equilibrio de las monocapas de tensioactivo depende de la habilidad de los aniones para compensar la carga eléctrica de los tensioactivos absorbidos en la interfase aire-agua. Los aniones van a ser atrapados en mayor o menor medida por las cabezas hidrófilas del tensioactivo geminal penetrando en la monocapa para actuar como puente entre las cabezas catiónicas del tensioactivo. Esto va a disminuir la repulsión entre ellas, permitiendo así una mayor compactación de la monocapa.

Los resultados demuestran que la habilidad de los aniones para

apantallar la carga del tensioactivo catiónico aumenta en el orden: $Cl^- < NO_3^- < Br^- < I^- < ClO_4^- < SCN^-$. Este orden coincide con la serie Hofmeister de aniones, Esquema IV.1.1, excepto un cambio en el orden entre los aniones bromuro y nitrato.



Esquema IV.1.1. Serie Hofmeister de aniones.⁴⁰

La serie Hofmeister fue establecida para ordenar los aniones basándose en su habilidad para precipitar proteínas en disoluciones acuosas.⁴⁰ Se conoce que hay una amplia variedad de procesos que siguen esta serie, tales como solubilidad de sales, potencial zeta, actividad de electrolitos, concentración micelar crítica, estabilidad coloidal, etc.⁴¹

La anomalía observada por la inversión entre el ion nitrato y bromuro puede estar relacionada con un factor que afecte el comportamiento de los iones al acercarse a la interfase, como podría ser un cambio en la estructura del ion cuando pasa de la disolución a la interfase. Mientras que los haluros, cloruro y bromuro, son esféricos, el nitrato con una estructura triangular plana tendía más dificultades para penetrar en la interfase. Recientemente, resultados teóricos⁴²⁻⁴⁴ y experimentales⁴⁵⁻⁴⁸ han ilustrado la influencia de la serie Hofmeister en la afinidad de aniones por la interfase aire-agua. Los experimentos obtenidos mediante espectroscopia vibracional de suma de frecuencias (VSFG)^{45, 48} y generación del segundo armónico (SHG)⁴⁹, indican que la afinidad de los aniones por la interfase aumenta según la serie Hofmeister. Un resultado especialmente relevante obtenido mediante VSFG muestra la existencia de bandas correspondientes a la vibración de tensión simétrica de los iones NO_3^- .^{50, 51} El hecho de que la tensión simétrica pueda ser observada por VSFG apunta a cambios en la estructura de los iones NO_3^-

adsorbidos en la interfase, respecto a su estructura en disolución, ya que la tensión simétrica de la estructura plana del NO_3^- en disolución, simetría D_{3h} , no es activa en VSFG.⁵⁰ Esta evidencia experimental podría ayudar a interpretar nuestros resultados, ya que un cambio estructural de este tipo permitiría al anión nitrato penetrar en mayor medida en la interfase y disminuir las repulsiones entre las cargas positivas de las moléculas de tensioactivo, dando lugar a un área menor, justificando así la inversión observada en el orden entre los aniones bromuro y nitrato respecto a la serie Hofmeister.⁴¹

La espectroscopia vibracional de suma de frecuencias también ha demostrado que los cationes divalentes aumentan la afinidad de los aniones por la interfase aire-agua.^{50, 51} Por tanto, a continuación se estudia el efecto de la adición de diferentes cationes divalentes en la subfase sobre las propiedades de equilibrio de las monocapas de tensioactivo geminal 18-2-18.

Efecto de cationes divalentes en la subfase sobre la monocapa de tensioactivo.

Para estudiar el efecto la presencia de cationes divalentes sobre la estructura de las monocapas se seleccionaron los cationes divalentes del grupo de metales alcalinotérreos. La elección de estas sales se basó en el creciente uso de iones divalentes como Mg^{+2} y Ca^{+2} para la formación de agregados estables, muy útiles en el transporte de fármacos.⁵² Para la obtención de estos agregados se emplean mezclas de polímeros con tensioactivos a las que se añaden sales de iones divalentes para lograr una unión más efectiva entre ambos.⁵² Para el mejor conocimiento de su estabilidad es necesario conocer cómo afectan los iones a las propiedades de la interfase, responsable de esta estabilización. Puesto que una de las maneras de obtener información sobre las propiedades de las interfases es el estudio de las monocapas de Langmuir aire-

agua, se ha estudiado el efecto que producen los cationes divalente sobre las monocapas de tensioactivo geminal.

En la Figura IV.1.17 se presentan las isothermas de presión superficial-área por molécula obtenidas para las monocapas de tensioactivo geminal preparadas en subfases que contienen sales de nitrato de cationes divalentes. Todas las subfases se han preparado con una concentración de sales de 0.1 M.

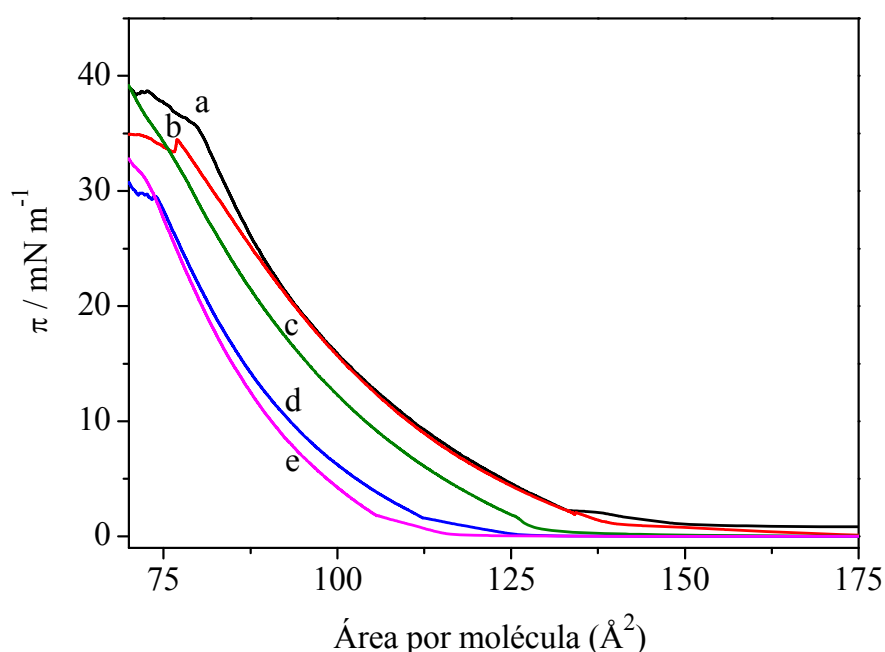


Figura IV.1.17. Isothermas de presión superficial para las monocapas de Langmuir del tensioactivo geminal a 293 K sobre subfases que contienen sales de nitrato de diferentes cationes divalentes: a) agua, b) magnesio, c) calcio, d) estroncio, e) bario. La concentración de las sales en la subfase es de 0.1 M.

Como se aprecia en la Figura IV.1.17, las isothermas se desplazan a menores valores de área por molécula a medida que se incrementa el tamaño del catión divalente. Es decir, para una misma presión superficial, el área ocupada por molécula de tensioactivo es menor a medida que aumenta el tamaño del catión.

Se ha determinado el área ocupada por molécula por extrapolación de la isoterma a presión cero. Los resultados se presentan en la Figura IV.1.18.

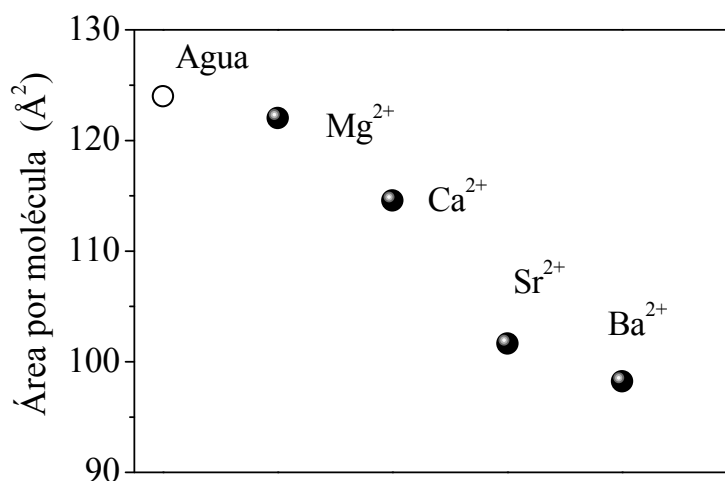


Figura IV.1.18. Variación del área ocupada por una molécula de tensioactivo con distintos cationes divalentes disueltos en la subfase.

A la vista de los resultados obtenidos, el área que ocupan las moléculas del tensioactivo geminal en la interfase en presencia de sales de nitratos de cationes divalentes en la subfase sigue el orden siguiente $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$.

A partir de las isotermas de presión superficial se ha obtenido también la elasticidad de equilibrio, ϵ_0 , para el tensioactivo geminal sobre las distintas subfases iónicas en las que se ha variado el catión divalente. El valor máximo de ϵ_0 aumenta según la serie $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. Este aumento en la elasticidad es debido a que al aumentar el tamaño del ion las moléculas de tensioactivo se encuentran más empaquetadas formando una monocapa más rígida. Por otra parte, aunque la elasticidad en estas subfases presenta un valor superior al valor obtenido para la monocapa preparada sobre agua, sus valores son menores que los de las monocapas preparadas sobre una subfase que

contiene aniones situados más a la derecha de la serie Hofmeister, Br^- , ClO_4^- , anteriormente presentados. Los valores máximos de la elasticidad superficial de equilibrio y del área por molécula extrapolada a presión superficial cero en la región de líquido expandido se recogen en la Tabla IV.1.2, en la que también se presentan los valores obtenidos para diferentes sales de perclorato de cationes divalentes.

Tabla IV.1.2. Máximo de elasticidad superficial de equilibrio y valores de área por molécula para monocapas de tensioactivo geminal preparadas en diferentes subfases salinas.

Subfase	$\epsilon_{\text{max}} /$ mN m^{-1}	Área por molécula (\AA^2)	Subfase	$\epsilon_{\text{max}} /$ mN m^{-1}	Área por molécula (\AA^2)
Agua	60	124	Agua	60	124
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	62	122	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	84	97
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	65	115	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	88	94
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	68	102	-	-	-
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	75	98	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	103	85

Los resultados en la Tabla IV.1.2 muestran que el área por molécula disminuye al aumentar el tamaño del catión, y demuestran que la monocapa se vuelve más empaquetada según el orden $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. La elasticidad aumenta siguiendo la misma serie. Estos resultados muestran la importancia que tienen los contraiones en la afinidad de un anión por la interfase aire-agua, y está de acuerdo con resultados teóricos⁵³ y experimentales^{50, 51} que estudian el efecto de los cationes divalentes en la estructura de la interfase aire-agua. En estos trabajos se observó que la concentración de cationes y aniones en la interfase crece según la serie:⁵¹ $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Este comportamiento se relaciona con la capacidad de formar pares iónicos entre el anión y los distintos cationes, y la mayor interacción se producirá entre el anión y los cationes menos hidratados, mayor

tamaño.⁵⁰ La mayor presencia de estos cationes en la interfase aumenta la concentración de aniones capaces de apantallar la carga del tensioactivo disminuyendo las repulsiones entre las moléculas adsorbidas, obteniéndose así monocapas más comprimidas.

IV.1.1.3. Películas Langmuir-Blodgett del tensioactivo geminal

Con el objetivo de evaluar la influencia de las subfases salinas sobre las propiedades de las películas LB del tensioactivo geminal 18-2-18, se han preparado películas de Langmuir sobre una subfase acuosa y sobre subfases que contienen distintos electrolitos, que posteriormente se transfieren desde la interfase aire-agua a mica utilizando la metodología Langmuir-Blodgett. La morfología de las películas Langmuir-Blodgett se observa a través de las imágenes obtenidas con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). En la Figura VI.1.19 se muestran las imágenes y los perfiles de la sección transversal de las películas LB preparadas a partir de monocapas de Langmuir del tensioactivo sobre diferentes subfases para distintas concentraciones superficiales de tensioactivo. En la Figura IV.1.19a se observa la imagen de la película LB construida a partir de la monocapa de Langmuir en subfase agua correspondiente al estado LE ($\pi=19 \text{ mN m}^{-1}$ y $\Gamma=1.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$). La imagen muestra una película con una altura de perfil de AFM $\sim 0.8 \text{ nm}$. Esta altura es inferior a la longitud de la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de carbono totalmente extendida (2.4 nm)²¹, indicando que las moléculas de tensioactivo no permanecen completamente verticales a esta presión superficial. Este comportamiento es similar al observado previamente para películas LB de otros tensioactivos geminales.²⁰

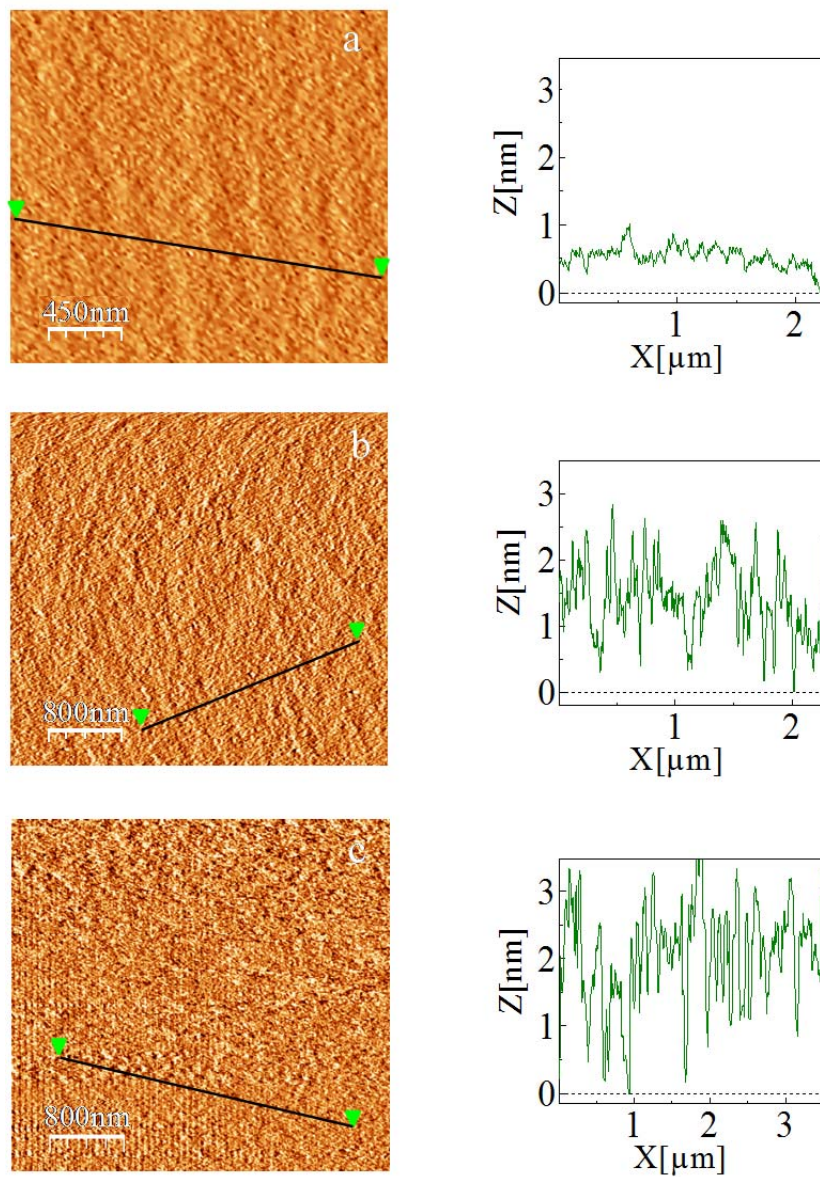


Figura IV.1.19. Imágenes de AFM de las películas LB en mica de las monocapas de tensioactivo geminal: a) sobre subfase agua a la presión superficial de 19 mN m^{-1} ; b) en subfase salina de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M a la presión superficial de 10 mN m^{-1} y c) en subfase salina 0.1 M de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ a 30 mN m^{-1} .

Se ha explorado el efecto que producen las sales disueltas en la subfase sobre la morfología de las películas LB. Para ello se transfieren monocapas de Langmuir en estado LE preparadas sobre diferentes subfases salinas con la

misma concentración superficial de tensioactivo geminal que la película preparada sobre subfase agua ($\Gamma = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$). En la Figura IV.1.19b se presenta la imagen de AFM, y perfil de altura obtenido a partir de ella, para la película LB preparada en una subfase de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.10 M a 10 mN m^{-1} . La imagen muestra una película prácticamente homogénea de moléculas de tensioactivo con alturas de perfil entre 2 y 2.5 nm. Esta altura es similar a la longitud de la cadena de la molécula tensioactivo, lo que indica que el empaquetamiento de la monocapa de tensioactivo cuando su carga está apantallada produce que las moléculas estén perpendiculares a la interfase. En la Figura IV.1.19c se muestra la imagen de AFM de la película LB construida transfiriendo una monocapa de Langmuir concentrada en el estado LE ($\Gamma = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$) preparada sobre $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0.10 M, a una presión mayor, de 30 mN m^{-1} . Se observa una distribución homogénea, y una altura de perfil promedio próxima a 2.5 nm. Cabe destacar que por debajo de la región de colapso, incluso en las monocapas más concentradas, no se detecta la formación de micelas en la superficie, este comportamiento es contrario a resultados encontrados en monocapas de tensioactivos geminales catiónicos con espaciadores mayores que el del tensioactivo 18-2-18¹⁸, en los cuales se observan estructuras circulares atribuidas a la presencia de micelas superficiales. Nuestro resultado concuerda con resultados de dinámica molecular⁵⁴ llevados a cabo con tensioactivos geminales, en los que se demuestra que solamente los tensioactivos con espaciadores cortos ($\leq 3 \text{ CH}_2$) dan monocapas estables, mientras que cuando la longitud del espaciador aumenta, las moléculas de tensioactivo se mueven desde la interfase a la monocapa por debajo de la interfase dando lugar a la formación de agregados.⁵⁴

De acuerdo con estos resultados es posible concluir que las imágenes de AFM de las películas LB son congruentes con las propiedades de equilibrio de

las monocapas de Langmuir discutidas anteriormente. Así, las imágenes de AFM revelan que las monocapas de tensioactivo geminal se vuelven más empaquetadas y las moléculas están prácticamente perpendiculares a la superficie cuando la carga eléctrica de las moléculas de tensioactivo está apantallada de forma efectiva por iones disueltos en la subfase acuosa.

IV.1.2. Monocapas de Langmuir mixtas polímero PMAO/tensioactivo geminal

A continuación se muestran los resultados del estudio de las monocapas mixtas de Langmuir y películas de Langmuir-Blodgett formadas por mezclas del polímero PMAO y el tensioactivo geminal 18-2-18.

Caracterización de las monocapas mixtas de polímero y tensioactivo

Un aspecto importante en el estudio de las monocapas mixtas es la diferencia existente entre las isotermas en función del método de preparación.⁵⁵ En la preparación de las monocapas mixtas de PMAO/tensioactivo geminal se han ensayado dos metodologías de preparación diferentes. La primera de estas metodologías consiste en la adición conjunta de ambos componentes previamente mezclados en cloroformo, *co-adición*. En la segunda metodología, denominada *adición sucesiva*, los dos componentes se disuelven por separado en cloroformo y se depositan sobre la superficie acuosa en sucesivas adiciones.

En el caso de la metodología de *adición sucesiva*, se estudia el efecto producido por el orden de adición de los componentes, para lo que inicialmente se adiciona uno de los componentes, y después de que la monocapa alcanza el equilibrio, se añade el otro compuesto, esperando el tiempo necesario para alcanzar el nuevo equilibrio termodinámico. El mismo procedimiento se lleva a cabo cambiando el orden de deposición de los componentes.

En la Figura IV.1.20 se muestran las isothermas obtenidas por compresión para las mezclas PMAO/tensioactivo de fracción molar de tensioactivo $X_{\text{Geminal}} = 0.3$ utilizando ambos métodos: *co-adición* y *adición sucesiva* cambiando el orden de adición de los componentes sobre la monocapa.

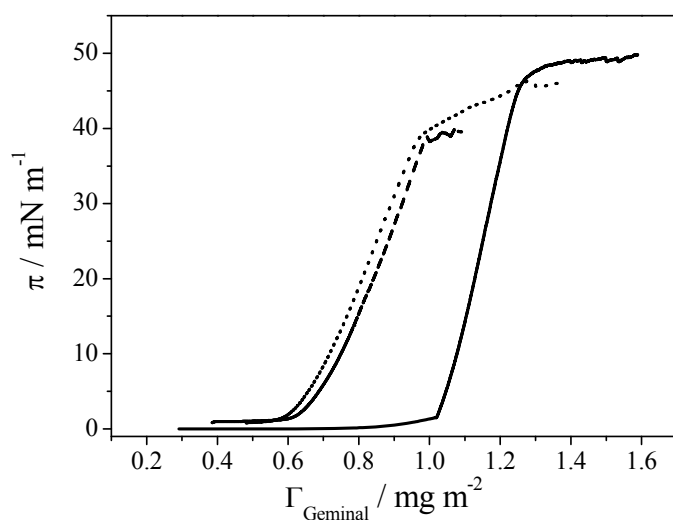


Figura IV.1.20. Isothermas presión–concentración de tensioactivo ($X_{\text{Geminal}} = 0.3$) obtenidas a 293 K en las que se estudia el efecto de la preparación de la monocapa mixta. La línea de puntos corresponde a la *adición sucesiva* del polímero + tensioactivo, la línea rayada a la *adición sucesiva* de tensioactivo + polímero y la continua a la *co-adición* de los dos componentes.

Los resultados obtenidos indican que cuando los dos componentes se añaden de forma consecutiva, por *adición sucesiva* en cualquier orden de adición, la isoterma presenta unos valores similares dentro del margen de error experimental. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la deposición por *co-adición* de los dos componentes (polímero/tensioactivo), se producen cambios en la isoterma. La diferencia más significativa es que la monocapa mixta obtenida por *co-adición* es más comprimida que cuando ésta se ha formado por *adición sucesiva* de los componentes. Así, a una misma presión superficial la

concentración superficial es mayor en la isoterma obtenida por *co-adición*, en todo el margen de presiones estudiado. Este hecho podría ser debido a que cuando se prepara la disolución de los dos compuestos en cloroformo se producen interacciones de tipo atractivo entre el tensioactivo y el polímero, de manera que al depositar estas moléculas en la interfase ocupan un área menor que la que ocuparían al adsorberse por *adición consecutiva*, como se ha observado en otras monocapas mixtas de polímero y tensioactivo.²⁵

Las monocapas obtenidas por ambas metodologías son estables, sin embargo, las más empaquetadas y reproducibles se obtuvieron siempre por el método de *co-adición*. Puesto que este comportamiento se observa para todas las mezclas, se escoge este procedimiento para preparar las monocapas mixtas de Langmuir precursoras de las películas LB. Nuestros resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores que han demostrado que este es el mejor método para obtener monocapas mixtas estables formadas por polímeros y tensioactivos.⁵⁵

Está establecido que las monocapas mixtas polímero/tensioactivo presentan efectos sinérgicos sobre las propiedades superficiales,³² como es la concentración superficial. Puesto que los efectos sinérgicos están normalmente relacionados con interacciones atractivas entre los componentes en la interfase, para confirmar este hecho se lleva a cabo un estudio termodinámico de estas mezclas registrando las isotermas de presión superficial de monocapas mixtas con distinta composición. En la Figura IV.1.21 se presentan las isotermas de presión superficial obtenidas a varias composiciones.

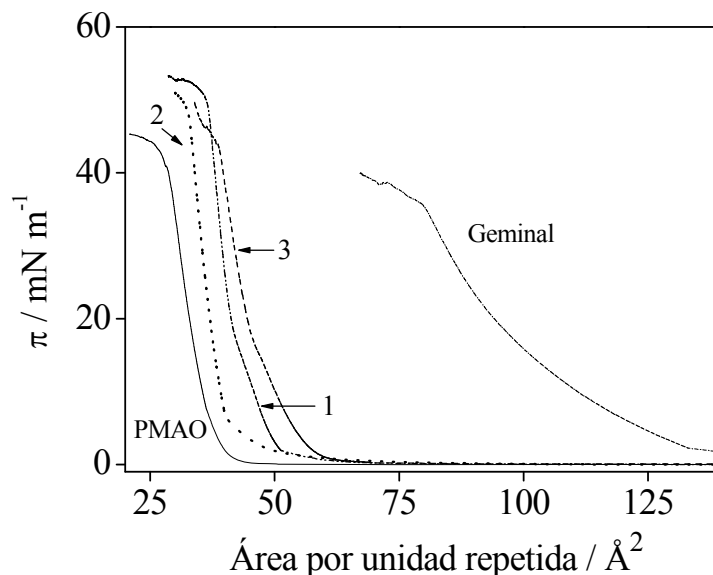


Figura IV.1.21. Isotermas de presión superficial de las monocapas de Langmuir mixtas PMAO/tensioactivo geminal obtenidas a 293 K a una fracción molar de tensioactivo de: 0.25 (1); 0.33 (2); 0.40 (3); las isotermas de presión superficial del PMAO y el tensioactivo geminal también se presentan.

El comportamiento ideal de una monocapa mixta está relacionado con la miscibilidad de sus componentes,³¹ y se estudia por medio de la dependencia del área de exceso, A_{exc} , con la composición de la mezcla. El área de exceso se calcula mediante la expresión:³¹

$$A_{exc} = A_{12} - (X_1A_1 + X_2A_2) \quad [IV.1.2]$$

donde A_{12} representa el área media por molécula en la monocapa mixta obtenida en la isoterma, y A_1 , A_2 son las áreas por molécula experimentales de los componentes puros al mismo valor de presión superficial. X_1 y X_2 representan la fracción molar de cada componente en la interfase.

El área de exceso puede ser cero cuando los dos componentes son inmiscibles o cuando los componentes forman una mezcla ideal. Por otro lado, áreas de exceso distintas de cero son características de interacciones entre los componentes.³¹

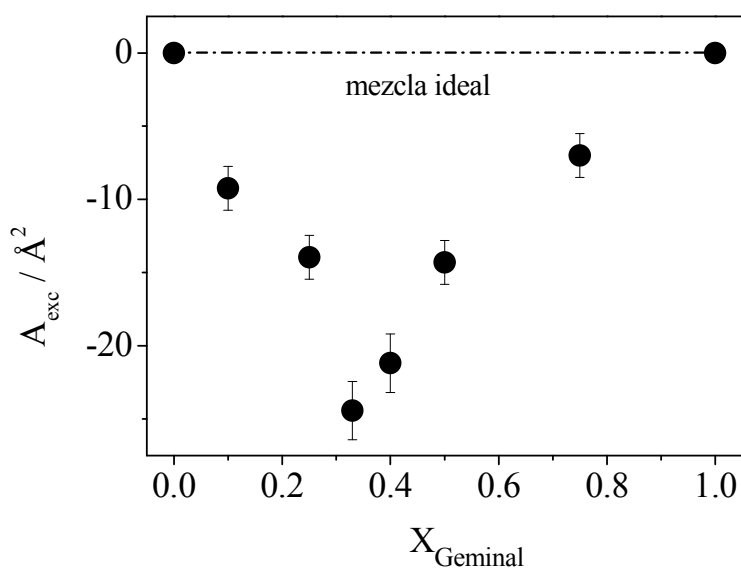


Figura IV.1.22. Área de exceso molecular (A_{exc}) frente a la fracción molar de tensioactivo en las monocapas mixtas PMAO/tensioactivo geminal.

En la Figura IV.1.22 se presentan los valores de área de exceso, A_{exc} , frente la fracción molar de tensioactivo geminal, X_{Geminal} . En todo el intervalo de composiciones existen desviaciones negativas del área de exceso. Este comportamiento indica la existencia de interacciones atractivas entre las moléculas en la interfase, resultando monocapas altamente empaquetadas cuya elasticidad es también mayor que la que presentan las monocapas de los componentes puros, como se muestra en las Figuras IV.1.21 y IV.1.23, respectivamente.

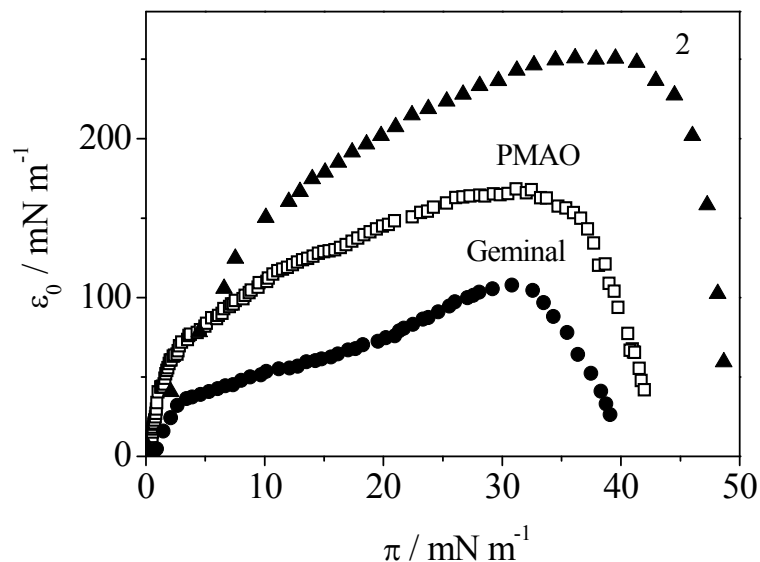


Figura IV.1.23. Elasticidad superficial de equilibrio frente a la presión superficial para las monocapas de Langmuir de PMAO, tensioactivo geminal y mezclas PMAO/tensioactivo geminal ($X_{\text{Geminal}}=0.33$) (2).

Puesto que las mayores desviaciones del comportamiento ideal corresponden a la composición $X_{\text{Geminal}} = 0.33$, se transfiere una monocapa de Langmuir mixta de esta composición. Se ha seleccionado una monocapa de presión superficial 30 mN m^{-1} ya que corresponde a un estado de alta densidad superficial, con un valor alto de elasticidad de equilibrio (Figura IV.1.23), en el cual la monocapa no ha alcanzado el colapso. La imagen de AFM de esta película LB se presenta en la Figura IV.1.24, y muestra una película prácticamente continua de moléculas de polímero y tensioactivo con una altura del perfil de AFM $\sim 2 \text{ nm}$.

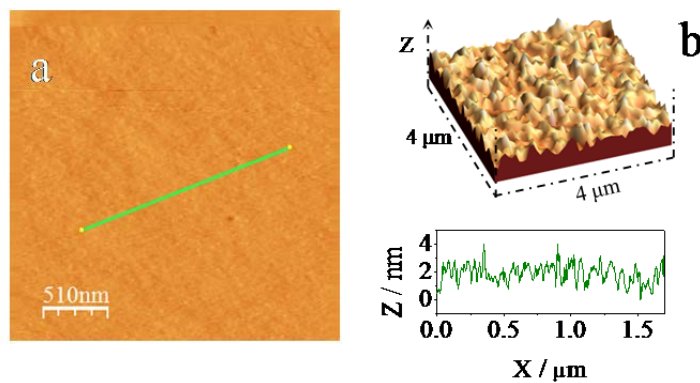


Figura IV.1.24. Imágenes 2D (a) y 3D (b) de AFM de películas LB mixtas PMAO/tensioactivo geminal (fracción molar de Geminal 0.33), transferidas a la presión superficial de 30 mN m^{-1} sobre mica.

IV.1.3. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han presentado e interpretado los resultados correspondientes a las propiedades de las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18 sobre subfase acuosa, así como, el efecto producido por la presencia de iones en la subfase sobre las propiedades de dicha monocapa. Además se ha estudiado la estructura y propiedades de las monocapas mixtas formadas por mezclas PMAO/tensioactivo geminal. Las conclusiones más importantes se resumen a continuación:

El tensioactivo geminal catiónico 18-2-18 forma monocapas estables de tipo Langmuir tanto sobre una subfase acuosa como sobre disoluciones de electrolitos. Además, las isothermas preparadas sobre una subfase salina son más comprimidas que las preparadas sobre subfase acuosa.

La presencia de aniones en la subfase acuosa influye en las características superficiales de la monocapa del tensioactivo geminal catiónico 18-2-18, de acuerdo con la serie de iones Hofmeister con una alteración en el orden entre los aniones bromuro y nitrato en la serie. Por otro lado, para un

mismo anión, el contraión también influye en las propiedades superficiales de las películas de tensioactivo geminal, de forma que los cationes de mayor tamaño dan lugar a monocapas más comprimidas.

Las monocapas de 18-2-18 pueden transferirse a sustratos de mica utilizando la metodología LB. Las imágenes de AFM de estas películas muestran que las moléculas de tensioactivo están más empaquetadas y se colocan orientadas perpendicularmente a la interfase cuando los aniones apantallan eficazmente la carga eléctrica de los grupos catiónicos del tensioactivo. Por otro lado, no se observan agregados micelares en la interfase con el tensioactivo 18-2-18, como ocurre en las películas LB de tensioactivos geminales con espaciadores de mayor número de átomos de carbono.¹⁸

Las conclusiones obtenidas sobre la estructura y propiedades de las monocapas mixtas formadas por el polímero PMAO y el tensioactivo geminal 18-2-18 muestran que las monocapas mixtas están altamente empaquetadas, dando lugar a desviaciones negativas del área de exceso indicativas de interacciones atractivas entre las moléculas en la interfase, y dando lugar a monocapas más elásticas que los componentes puros. Las monocapas mixtas que presentan mayor empaquetamiento y un máximo de elasticidad de equilibrio corresponden a aquellas con una composición en fracción molar de tensioactivo próxima a 0.33. La imagen de AFM de esta monocapa transferida a mica por la metodología LB muestra una película prácticamente continua con una altura de perfil de ~2 nm, compatible con la longitud de las cadenas hidrocarbonadas de 18 átomos de carbono del polímero PMAO y del tensioactivo geminal 18-2-18.

IV.1.4. Bibliografía

1. Balzer, B. N.; Micciulla, S.; Dodoo, S.; Zerball, M.; Gallei, M.; Rehahn, M.; v. Klitzing, R.; Hugel, T., Adhesion Property Profiles of Supported Thin Polymer Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 6300-6306.
2. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N., Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science* **1997**, *276*, 1045-1051.
3. Volkov, A. G.; Deamer, D. W.; Tanelian, D. L.; Markin, V. S., *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
4. Gurau, M. C.; Lim, S.-M.; Castellana, E. T.; Albertorio, F.; Kataoka, S.; Cremer, P. S., On the Mechanism of the Hofmeister Effect. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10522-10523.
5. Turshatov, A. A.; Möbius, D.; Bossi, M. L.; Hell, S. W.; Vedernikov, A. I.; Lobova, N. y. A.; Gromov, S. P.; Alfimov, M. V.; Zaitsev, S. Y., Molecular Organization of an Amphiphilic Styryl Pyridinium Dye in Monolayers at the Air/Water Interface in the Presence of Various Anions. *Langmuir* **2006**, *22*, 1571-1579.
6. Roberts, G., *Langmuir-Blodgett films*. Plenum Press New York 1990.
7. Schwartz, D. K., Langmuir-Blodgett film structure. *Surface Science Reports* **1997**, *27*, 245-334.
8. Ghaskadvi, R. S.; Carr, S.; Dennin, M., Effect of subphase Ca⁺⁺ ions on the viscoelastic properties of Langmuir monolayers. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 3675-3678.
9. Bloch, J. M.; Yun, W., Condensation of monovalent and divalent metal ions on a Langmuir monolayer. *Physical Review A* **1990**, *41*, 844-862.
10. Knipping, E. M.; Lakin, M. J.; Foster, K. L.; Jungwirth, P.; Tobias, D. J.; Gerber, R. B.; Dabdub, D.; Finlayson-Pitts, B. J., Experiments and Simulations of Ion-Enhanced Interfacial Chemistry on Aqueous NaCl Aerosols. *Science* **2000**, *288*, 301-306.
11. Laskin, A.; Gaspar, D. J.; Wang, W.; Hunt, S. W.; Cowin, J. P.; Colson, S. D.; Finlayson-Pitts, B. J., Reactions at Interfaces As a Source of Sulfate Formation in Sea-Salt Particles. *Science* **2003**, *301*, 340-344.
12. McGregor, C.; Perrin, C.; Monck, M.; Camilleri, P.; Kirby, A. J., Rational Approaches to the Design of Cationic Gemini Surfactants for Gene Delivery. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6215-6220.
13. Esumi, K.; Hara, J.; Aihara, N.; Usui, K.; Torigoe, K., Preparation of Anisotropic Gold Particles Using a Gemini Surfactant Template. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *208*, 578-581.
14. Zana, R., Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 205-253.

15. Li, Z. X.; Dong, C. C.; Wang, J. B.; Thomas, R. K.; Penfold, J., Unusual Surface Structure in Layers of Cationic Gemini Surfactants Adsorbed at the Air/Water Interface: A Neutron Reflection Study. *Langmuir* **2002**, *18*, 6614-6622.
16. Chen, X.; Wang, J.; Shen, N.; Luo, Y.; Li, L.; Liu, M.; Thomas, R. K., Gemini Surfactant/DNA Complex Monolayers at the Air-Water Interface: Effect of Surfactant Structure on the Assembly, Stability, and Topography of Monolayers. *Langmuir* **2002**, *18*, 6222-6228.
17. Zhang, G.; Zhai, X.; Liu, M., Spacer-Controlled Aggregation and Surface Morphology of a Selenocarbocyanine Dye on Gemini Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 10455-10460.
18. Qibin, C.; Xiaodong, L.; Shaolei, W.; Shouhong, X.; Honglai, L.; Ying, H., Cationic Gemini surfactant at the air/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *314*, 651-658.
19. Li, R.; Chen, Q.; Zhang, D.; Liu, H.; Hu, Y., Mixed monolayers of Gemini surfactants and stearic acid at the air/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *327*, 162-168.
20. Chen, Q.; Zhang, D.; Li, R.; Liu, H.; Hu, Y., Effect of the spacer group on the behavior of the cationic Gemini surfactant monolayer at the air/water interface. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 8782-8787.
21. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in aqueous solution*. 2nd ed.; Wiley 2003.
22. Delgado, C.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Effect of the Addition of Polyelectrolytes on Monolayers of Carboxybetaines. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 687-693.
23. Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Properties of CHAPS micelles modulated by different polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *366*, 12-17.
24. Ribera, R.; Velázquez, M. M., Effect of Water-Soluble Polymers on the Surface Properties of 3-(Dimethyldodecylammonio)Propanesulfonate in Aqueous Solutions. *Langmuir* **1999**, *15*, 6686-6691.
25. López-Díaz, D.; Velázquez, M. M., Evidence of glass transition in thin films of maleic anhydride derivatives: Effect of the surfactant coadsorption. *Eur. Phys. J. E* **2008**, *26*, 417-425.
26. Gupta, S.; Singh, N.; Sastry, M.; Kakkar, R.; Pasricha, R., Controlling the assembly of hydrophobized gold nanoparticles at the air-water interface by varying the interfacial tension. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1072-1077.
27. Heisig, S. E.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Interaction Between Polyethyleneimine and Zwitterionic Surfactant: Effect on Association Processes in Bulk and Deposition onto Solid Wafers. *Journal of Colloid Science and Biotechnology* **2012**, *1*, 33-41.

28. Jones, R.; Winter, C. S.; Tredgold, R. H.; Hodge, P.; Hoorfar, A., Electron-beam resists from Langmuir-Blodgett films of poly(styrene/maleic anhydride) derivatives. *Polymer* **1987**, *28*, 1619-1626.
29. Kumaki, J.; Hashimoto, T., Two-Dimensional Microphase Separation of a Block Copolymer in a Langmuir-Blodgett Film. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 423-424.
30. Wang, Y.; Marques, E. F.; Pereira, C. M., Monolayers of gemini surfactants and their catanionic mixtures with sodium dodecyl sulfate at the air-water interface: Chain length and composition effects. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7458-7466.
31. Gaines, G. L., *Insoluble monolayers at the air-water interface*. Interscience Publishers 1966.
32. Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*. Academic Press: New York, 1963.
33. Dynarowicz-Latka, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira Jr, O. N., Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *91*, 221-293.
34. Velázquez, M. M.; Ortega, F.; Monroy, F.; Rubio, R. G.; Pegiadou, S.; Pérez, L.; Infante, M. R., Langmuir monolayers of the zwitterionic surfactant hexadecyl 1-N-l-tryptophan glycerol ether. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *283*, 144-152.
35. Gonçalves da Silva, A. M.; Romão, R. S.; Lucero Caro, A.; Rodríguez Patino, J. M., Memory effects on the interfacial characteristics of dioctadecyldimethylammonium bromide monolayers at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *270*, 417-425.
36. Giner, I.; Pera, G.; Lafuente, C.; López, M. C.; Cea, P., Influence of the Hofmeister series of anions on the molecular organization of positively ionized monolayers of a viologen derivative. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *315*, 588-596.
37. Aroti, A.; Leontidis, E.; Maltseva, E.; Brezesinski, G., Effects of Hofmeister Anions on DPPC Langmuir Monolayers at the Air-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15238-15245.
38. Leontidis, E.; Aroti, A., Liquid Expanded Monolayers of Lipids As Model Systems to Understand the Anionic Hofmeister Series: 2. Ion Partitioning Is Mostly a Matter of Size. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 1460-1467.
39. Leontidis, E.; Aroti, A.; Belloni, L., Liquid Expanded Monolayers of Lipids As Model Systems to Understand the Anionic Hofmeister Series: 1. A Tale of Models. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 1447-1459.
40. Hofmeister, F., *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247-260.
41. Kunz, W.; Henle, J.; Ninham, B. W., 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 19-37.

42. Schnell, B.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Distribution of Hydrophobic Ions and Their Counterions at an Aqueous Liquid–Liquid Interface: A Molecular Dynamics Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2285-2294.
43. Vrbka, L.; Mucha, M.; Minofar, B.; Jungwirth, P.; Brown, E. C.; Tobias, D. J., Propensity of soft ions for the air/water interface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 67-73.
44. Thomas, J. L.; Roeselová, M.; Dang, L. X.; Tobias, D. J., Molecular Dynamics Simulations of the Solution–Air Interface of Aqueous Sodium Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 3091-3098.
45. Liu, D.; Ma, G.; Levering, L. M.; Allen, H. C., Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air–Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2252-2260.
46. Levering, L. M.; Sierra-Hernández, M. R.; Allen, H. C., Observation of Hydronium Ions at the Air–Aqueous Acid Interface: Vibrational Spectroscopic Studies of Aqueous HCl, HBr, and HI. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8814-8826.
47. Petersen, P. B.; Saykally, R. J., Evidence for an Enhanced Hydronium Concentration at the Liquid Water Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 7976-7980.
48. Chen, X.; Yang, T.; Kataoka, S.; Cremer, P. S., Specific Ion Effects on Interfacial Water Structure near Macromolecules. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12272-12279.
49. Petersen, P. B.; Saykally, R. J.; Mucha, M.; Jungwirth, P., Enhanced Concentration of Polarizable Anions at the Liquid Water Surface: SHG Spectroscopy and MD Simulations of Sodium Thiocyanide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10915-10921.
50. Xu, M.; Spinney, R.; Allen, H. C., Water Structure at the Air–Aqueous Interface of Divalent Cation and Nitrate Solutions†. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 4102-4110.
51. Xu, M.; Tang, C. Y.; Jubb, A. M.; Chen, X.; Allen, H. C., Nitrate Anions and Ion Pairing at the Air–Aqueous Interface†. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2082-2087.
52. Bordi, F.; Cametti, C.; Sennato, S., Polyions act as an electrostatic glue for mesoscopic particle aggregates. *Chemical Physics Letters* **2005**, *409*, 134-138.
53. Sovago, M.; Wurpel, G. W. H.; Smits, M.; Müller, M.; Bonn, M., Calcium-Induced Phospholipid Ordering Depends on Surface Pressure. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11079-11084.
54. Khurana, E.; Nielsen, S. O.; Klein, M. L., Gemini Surfactants at the Air/Water Interface: A Fully Atomistic Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 22136-22142.

55. Gonçalves da Silva, A. M.; Viseu, M. I.; Campos, C. S.; Rechená, T., Effect of the spreading procedure on the formation of cationic–anionic mixed monolayers. *Thin Solid Films* **1998**, *320*, 236-240.

IV.2. Preparación y caracterización de películas de QDs con tensioactivo geminal y polímero

IV.2. Preparación y caracterización de películas de QDs con tensioactivo geminal y polímero

Los puntos cuánticos, Quantum Dots, son nanocristales semiconductores emisores de fluorescencia que en los últimos años están siendo considerados excelentes candidatos para ser utilizados como biosensores¹, para aplicaciones biomédicas², como marcadores para obtener imágenes selectivas en organismos vivos³ y como dispositivos fotovoltaicos^{4, 5} u optoelectrónicos.⁶ Para estas últimas aplicaciones tecnológicas es necesario disponer estas nanopartículas sobre un sustrato sólido.⁷ La transferencia de dicho tipo de material a sólidos, requiere la organización de las nanopartículas en estructuras ordenadas que pueden dar lugar a propiedades diferentes, las cuales dependen de la morfología de la película de nanopartículas.⁸⁻¹² Estas nanopartículas tienden a aglomerarse debido a interacciones atractivas entre ellas^{13, 14} y a la poca afinidad que generalmente tienen con los sólidos utilizados como soporte, lo cual hace disminuir la calidad de los dispositivos. Por este motivo, los esfuerzos más recientes están dirigidos a la utilización de polímeros y tensioactivos para minimizar la agregación 3D de las nanopartículas. A pesar del gran interés que este tema ha generado en los últimos años, y el elevado número de trabajos realizados, sigue siendo un tema de gran actualidad dirigido al desarrollo de materiales multifuncionales con nuevas propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas.¹⁵

El autoensamblaje se ha establecido como una técnica eficaz en la preparación de diferentes tipos de nanomateriales. Concretamente, las películas delgadas de compuestos orgánicos pueden servir para la fabricación de dispositivos basados en QDs, en un intento de conseguir materiales suficientemente dispersos en los que la aglomeración de las nanopartículas sea minimizada.¹⁶ La metodología Langmuir-Blodgett permite la variación de la densidad de partículas, espaciado y disposición comprimiendo las películas

mediante barreras. Por tanto ofrece la posibilidad de preparar películas reproducibles de nanopartículas, controlando la distancia interpartícula necesaria para utilizar los nanomateriales en diferentes aplicaciones tecnológicas.^{17, 18}

En este trabajo se han seleccionado dos moléculas anfífilas para dirigir la organización de los QDs: el polímero PMAO y el tensioactivo geminal 18-2-18. Estas moléculas podrían anclarse al sustrato hidrófilo a través de su parte polar mientras a través de interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas del compuesto anfífilo y el estabilizante de las nanopartículas favorecen la adhesión de los QDs al sólido. Se ha escogido el polímero PMAO ya que está demostrado que interacciona con nanopartículas hidrófobas estabilizándolas y evitando su agregación.¹⁹⁻²² Además, se han incorporado de forma efectiva nanopartículas estabilizadas con PMAO sobre sustratos sólidos con la metodología LB,²³ y las películas delgadas de PMAO se han utilizado para compatibilizar los QDs con aplicaciones como biosensores.²⁴

Además de polímeros, con frecuencia se utilizan también tensioactivos para controlar el autoensamblaje de nanomateriales.²⁵⁻²⁷ En particular los tensioactivos geminales, formados por dos monómeros de tensioactivo unidos por un espaciador, presentan una elevada adsorción sobre superficies sólidas además de compatibilidad biológica.^{28, 29} Así, las películas LB de tensioactivos geminales como el 18-4-18 y 18-12-18 se han utilizado para recubrir sustratos y mejorar la adsorción de macromoléculas como es el colágeno sobre sólidos.³⁰ Otros trabajos han propuesto combinar este tipo de tensioactivos con ADN para aplicaciones biotecnológicas.^{31, 32} De acuerdo con esto, se espera que las películas LB del tensioactivo geminal 18-2-18 sean efectivas para utilizarlas como recubrimiento de sustrato en la deposición de QDs.

En este capítulo se estudian las propiedades de películas de Langmuir-Blodgett (LB) formadas por QDs y sistemas autoensamblados como son el polímero PMAO o el tensioactivo geminal 18-2-18 y sus mezclas. Uno de los factores que puede influir en la morfología de las películas es la metodología de preparación, por lo que en la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la preparación de películas LB de QDs en matrices de PMAO, tensioactivo geminal y mezclas de ambos compuestos. Esta primera metodología denominada *co-spreading*, consiste en preparar las monocapas de Langmuir mixtas a partir de mezclas de QDs con el tensioactivo o polímero. Estas monocapas se caracterizan mediante la determinación de sus propiedades termodinámicas, y se estudia su morfología a través de diversas técnicas microscópicas.

La segunda metodología de preparación de las películas de QDs sobre sólidos consiste en modificar las propiedades superficiales de los sólidos cubriéndolos con monocapas autoensambladas.^{30, 33-36} Esta estrategia facilita la incorporación de las nanopartículas en los sólidos mejorando el mojado de las mismas. Una de las dificultades de la aplicabilidad de las películas de QDs proviene de los procesos de *dewetting*, que inducen la agregación de las nanopartículas deteriorando las propiedades físicas de las películas.³⁷ Con este objetivo en mente, en los resultados presentados en la segunda parte de este capítulo, se ha recubierto el sustrato sólido con películas LB de polímero, tensioactivo o mezclas de ambos, depositando posteriormente la película LB de QDs. Se estudia el efecto del recubrimiento del sustrato, así como la influencia del tipo de material utilizado sobre la organización de los QDs.

Puesto que las películas de QDs más regulares se obtienen con esta metodología de preparación; y además en un trabajo previo realizado por nuestro grupo se demostró que esta metodología conduce a películas con mayor intensidad de emisión de fotoluminiscencia,³⁸ en la última parte de este

capítulo se estudian las propiedades fotoluminiscentes de estas películas de QDs con la técnica de microscopía de fluorescencia de tiempos de vida (FLIM). Se aborda el estudio de las propiedades de emisión de fluorescencia ya que es un factor esencial para la aplicación de QDs como componentes en la fabricación de LEDs.^{7, 39, 40}

IV.2.1. Películas mixtas de Langmuir y Langmuir-Blodget de QDs con matrices de PMAO y tensioactivo geminal

IV.2.1.1 Películas mixtas de QDs y polímero PMAO

Con el objetivo de organizar los QDs en matrices ordenadas de dos dimensiones (2D), se preparan películas de Langmuir mixtas formadas por el polímero PMAO como matriz y QDs de CdSe. Se ha estudiado el efecto de la composición preparando películas que contienen distinta fracción molar de polímero PMAO, X_{PMAO} , definida como:

$$X_{PMAO} = \frac{n_{PMAO}}{(n_{PMAO} + n_{QD})} \quad [IV.2.1]$$

En esta ecuación n_{PMAO} representa la cantidad de polímero en términos de unidad repetida, es decir por unidad de monómero, y n_{QD} es la cantidad de QDs. Las monocapas de Langmuir mixtas formadas por el polímero PMAO y CdSe QDs se transfieren de la interfase aire-agua sobre mica utilizando la metodología LB. Estas monocapas de Langmuir se transfieren por compresión simétrica de barreras (5 mm min^{-1}), con el sustrato sumergido en la subfase elevándolo verticalmente a una velocidad de 5 mm min^{-1} .

Como se comentó en el capítulo anterior, las propiedades de una monocapa mixta dependen de la técnica de deposición utilizada.^{41, 42} Para preparar monocapas mixtas de PMAO y QDs se pueden utilizar los dos métodos descritos: la adición de una disolución que contiene ambos componentes previamente mezclados, *co-adición*, y la adición por separado de cada uno de los componentes disueltos en cloroformo, denominado *adición sucesiva e independiente*.

Para escoger la técnica que conduce a los mejores resultados, mayor cantidad depositada y mayor reproducibilidad, se comparan las isotermas de QDs con polímero o tensioactivo por ambas metodologías. Un ejemplo ilustrativo de estos resultados se presenta en la Figura IV.2.1. Los resultados muestran que por ambos métodos las isotermas son estables, sin embargo las monocapas más reproducibles y empaquetadas se obtienen utilizando la metodología de *co-adición*.

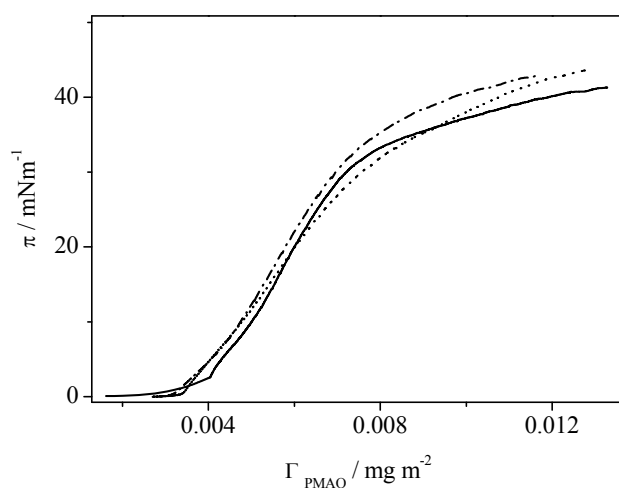


Figura IV.2.1. Isotermas presión–concentración de polímero ($X_{\text{PMAO}} = 0.5$) obtenidas a 293 K en las que se estudia el efecto de la preparación de la monocapa mixta PMAO/QDs. La línea de puntos corresponde a la adición del QDs, + polímero la línea rayada a la adición de polímero + QDs y la continua a la co-adición de los dos componentes.

Este mayor grado de empaquetamiento podría deberse a la existencia de interacciones entre las moléculas de QDs y el polímero o tensioactivo. Puesto que este comportamiento se observa para todas las mezclas, se ha escogido este método para preparar las películas de Langmuir mixtas precursoras de las películas LB. Además, este método ha demostrado ser el mejor para obtener monocapas mixtas estables en múltiples sistemas formados por tensioactivos/polímeros,⁴¹ polímeros/nanopartículas⁴³ y tensioactivos/nanopartículas.⁴² En el caso de nuestro sistema, se espera que las películas LB obtenidas presenten una distribución homogénea de QDs, evitando la formación de estructuras en 3D debido a la interacción entre la matriz de PMAO o tensioactivo geminal con el sustrato y con los QDs.

La Figura IV.2.2 muestra las isothermas del polímero PMAO y de las monocapas mixtas PMAO/QDs, preparadas por *co-adición* a diferente composición. Como se observa, la morfología de estas curvas cambia con la composición superficial, de modo que la isoterma con mayor proporción de polímero (4), $X_{\text{PMAO}} = 0.98$, es similar a la isoterma de PMAO puro, alcanzando el colapso a valores de presión superficial mayores que las mezclas con menos cantidad de polímero.

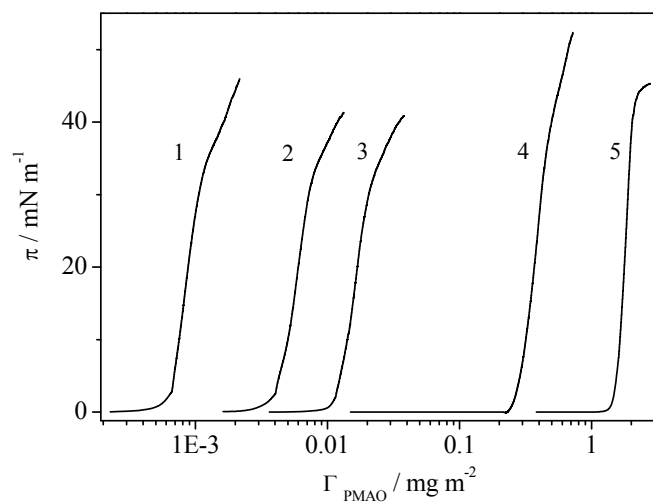


Figura IV.2.2. Isothermas de presión superficial de las monocapas de Langmuir mixtas PMAO/QDs a la fracción molar de polímero de: 0.1 (1); 0.5 (2); 0.75 (3); 0.98 (4) y PMAO puro (5).

Para conocer los estados superficiales en los que se encuentra la monocapa en cada composición superficial, se ha obtenido la elasticidad de equilibrio a partir de las isothermas de presión superficial y la ecuación IV.1.1. Los resultados se presentan en la Figura IV.2.3, donde se muestra la variación de la elasticidad superficial de equilibrio, ϵ_0 , frente a la presión superficial para las distintas isothermas.

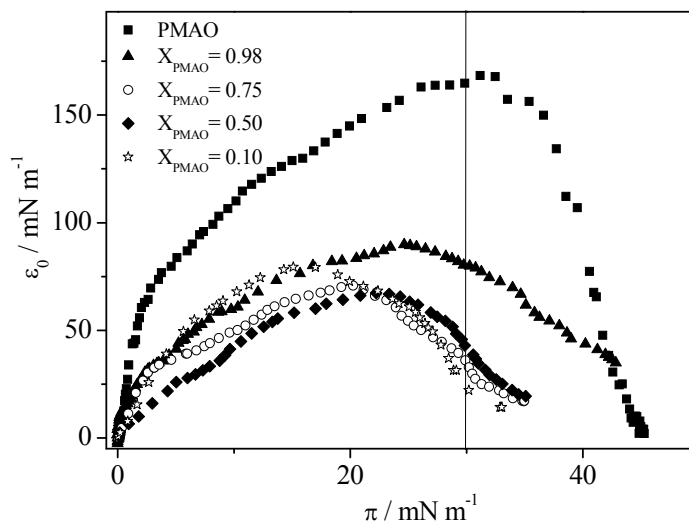


Figura IV.2.3. Elasticidad superficial de equilibrio vs. presión superficial para las monocapas de Langmuir mixtas PMAO/QDs a la fracción molar de polímero de: 0.1 (☆); 0.5 (◆); 0.75 (○); 0.98 (▲); PMAO puro (■).

Las isothermas de presión superficial y de elasticidad de equilibrio obtenidas para el polímero PMAO presentan la tendencia característica de las monocapas de un polímero, en las que la elasticidad de equilibrio aumenta con la concentración superficial hasta que alcanza un valor máximo. Más allá de ese valor, la elasticidad de equilibrio, ϵ_0 , disminuye ya que las moléculas de polímero están muy próximas y los grados de libertad conformacional de las cadenas de polímero disminuyen, dando lugar a la disminución de la elasticidad.^{41, 44} Antes de alcanzar el valor máximo, la elasticidad de equilibrio aumenta a distinta velocidad por debajo y por encima del valor de presión superficial de 4 mN m^{-1} . Alrededor de este valor de presión superficial la elasticidad de equilibrio alcanza un valor correspondiente al estado superficial líquido condensado (LC).

En las monocapas mixtas PMAO/QDs, Figura IV.2.3, el valor de la elasticidad de equilibrio, ε_0 , disminuye drásticamente comparando con los valores obtenidos para la monocapa de polímero. Esta disminución se observa incluso en las monocapas con pequeña concentración de QDs en la mezcla, $X_{\text{PMAO}} = 0.98$. De forma contraria a lo que ocurre en las monocapas de polímero, los valores de elasticidad para las monocapas mixtas PMAO/QDs corresponden al estado superficial de líquido expandido (LE). Este comportamiento apunta a una interdigitalización de las cadenas de polímero con las cadenas del ligando estabilizador de los QDs, óxido de trioctil fosfina (TOPO). De este modo, la interdigitalización del PMAO y los QDs impide la interacción entre las moléculas de polímero, evitando la formación del estado superficial líquido comprimido (LC) de la monocapa de polímero.

En la Figura IV.2.4a y IV.2.4b se presentan la isoterma de presión superficial y elasticidad de equilibrio obtenidas para la monocapa de QDs preparada a 293K. Como se muestra en la figura la morfología es semejante a las isotermas con baja concentración de polímero en la mezcla, referida como isoterma 1 de la Figura IV.2.2.

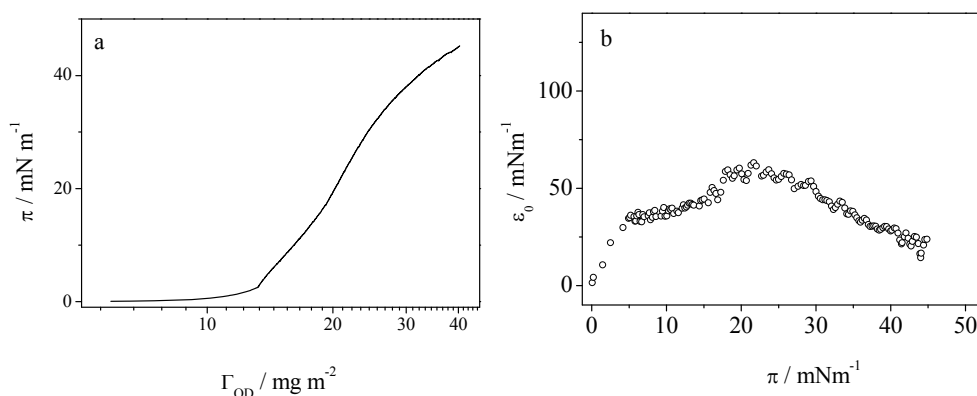


Figura IV.2.4. (a) Isotherma de presión superficial y (b) elasticidad superficial de equilibrio de la monocapa de QDs preparada a 293 K.

Las películas de Langmuir con diferente composición de PMAO fueron

transferidas desde la interfase aire-agua sobre sustratos sólidos a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , utilizando la metodología Langmuir-Blodgett. La presión superficial de 30 mN m^{-1} , señalada en la Figura IV.2.3, coincide con el valor máximo de elasticidad de las monocapas de polímero, donde se espera obtener un alto recubrimiento de QDs, y la máxima organización de nanopartículas en la matriz polimérica.

Para analizar la morfología de las películas LB se utilizan las técnicas de elipsometría, SEM y AFM. Se ha analizado en primer lugar la estructura de las películas LB de los componentes individuales, QDs y PMAO, depositados a 30 mN m^{-1} , para tener una referencia sobre la que comparar las películas obtenidas al depositar las mezclas. Las imágenes de AFM y la altura obtenida de los perfiles de AFM se recogen en la Figura IV.2.5.a y IV.2.5.b, para las películas de QDs y PMAO, respectivamente.

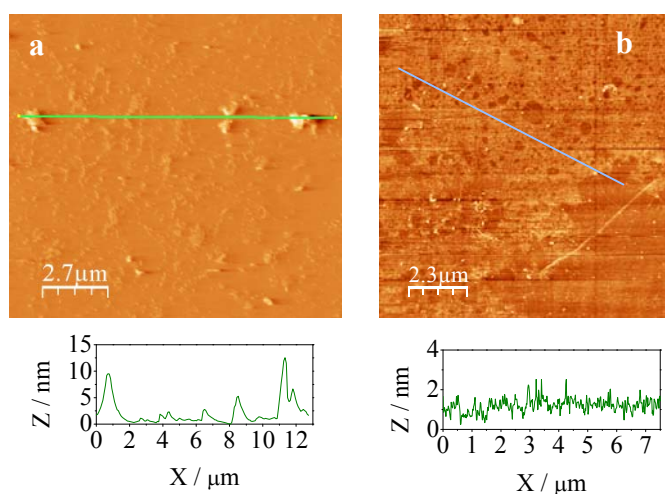


Figura IV.2.5. Imágenes de AFM de las películas de LB de (a) QDs y (b) PMAO transferidas sobre mica a la presión superficial de 30 mN m^{-1} .

Tal y como se muestra en la Figura IV.2.5.a, los QDs depositados directamente sobre el sólido dan lugar a agregados con altura superior al

diámetro de las nanopartículas lo que confirma la agregación 3D de los QDs, tal y como ha sido descrito previamente.⁴⁵ La formación de estos agregados 3D se debe a las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas del ligando estabilizador de los QDs (TOPO) y el sustrato sólido, en este caso mica, más débiles que las interacciones de los QDs entre sí, favoreciendo la agregación entre ellos. Las películas LB de polímero PMAO depositado sobre mica, Figura IV.2.5.b, presentan por el contrario algunos agujeros producidos por el proceso de secado de la película, conocido como proceso de *dewetting*. El crecimiento de agujeros tiene lugar cuando la contribución de la fuerza gravitatoria predomina sobre la energía interfacial y las fuerzas de van der Waals. En esta situación, el *dewetting* comienza con la nucleación de agujeros en defectos de la película, de modo que esta se rompe y el crecimiento de los agujeros se produce al desplazarse material desde el núcleo hacia los bordes, acumulándose en estos de forma que delimita un mosaico cuyas celdas están centradas alrededor de los agujeros formados.⁴⁶

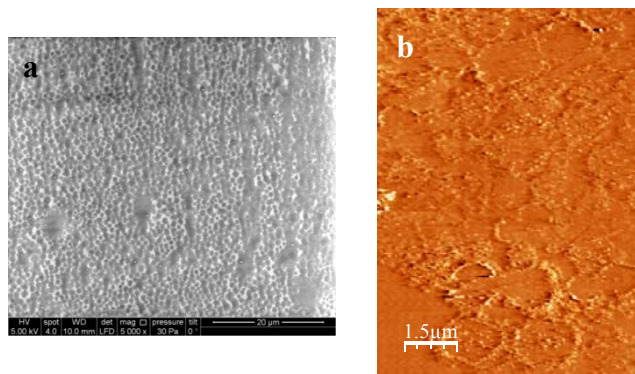


Figura IV.2.6. Imágenes de (a) SEM y (b) AFM de las películas de LB mixtas de PMAO/QDs a la fracción molar de polímero de 0.5. Las monocapas de Langmuir se transfieren a la presión superficial de 30 mN m^{-1} .

En la Figura IV.2.6 se presentan las imágenes obtenidas por SEM y AFM de las películas LB mixtas PMAO/QDs a $X_{\text{PMAO}} = 0.5$. Comparando estas

imágenes con la presentada en la figura IV.2.5.a, podríamos decir que la adición del polímero PMAO incrementa el recubrimiento superficial de QDs evitando los agregados 3D. Este hecho se puede interpretar considerando que los QDs pueden adsorberse al polímero por interacciones atractivas entre las cadenas de polímero y el ligando de los QDs (TOPO), mejorando así la adhesión de los QDs sobre el sustrato sólido. La Figura IV.2.6a muestra la imagen de SEM de las películas preparadas con una composición superficial de $X_{\text{PMAO}} = 0.50$. La figura muestra un mosaico hexagonal aparentemente bien organizado, que si se observa a pequeña escala mediante AFM, Figura IV.2.6b, muestra la coexistencia de distintos tipos de agregados como estructuras hexagonales abiertas y aglomerados. El tamaño de los agujeros en los dominios hexagonales se ha obtenido a partir de las imágenes de SEM y AFM, tomando un promedio de 25 dominios por muestra. Los resultados estadísticos del tamaño de los dominios se recogen en la Tabla IV.2.1.

Tabla IV.2.1. Tamaño promedio de los agujeros y bordes de los dominios hexagonales observados en las películas LB mixtas de PMAO/QDs.

Matriz	X_{Matriz}	Tamaño de hueco ^a		
		X-dirección / μm	Y-dirección / μm	Tamaño de borde/ μm
PMAO	0.50	2.1 ± 0.5	1.7 ± 0.7	
	0.75	1.2 ± 0.21	1.1 ± 0.4	
	0.98	0.16 ± 0.09	0.14 ± 0.06	0.10 ± 0.02

^a Los valores reportados son valores promedio y el error representa la desviación estándar determinada por al menos 25 medidas.

La altura de las películas determinada a partir de los perfiles de AFM depende del agregado escogido. Es interesante destacar que la altura de perfil de los bordes de los agujeros es de ~ 3 nm, lo cual es compatible con el diámetro de los QDs (3.4 nm). El espesor de las películas se ha obtenido

también por elipsometría, dando un valor de (5.0 ± 0.3) nm, que es ligeramente superior a la altura de perfil determinada por AFM. Esta diferencia puede deberse a que la elipsometría analiza un área mucho mayor que la microscopía de AFM, por lo que el valor de espesor determinado por elipsometría es el promedio de los espesores de diferentes agregados en la región seleccionada. Cuando la concentración de polímero se incrementa hasta una fracción molar de $X_{\text{PMAO}} = 0.98$, se observa una película continua de QDs. Un ejemplo ilustrativo de este hecho es la imagen obtenida con el elipsómetro, que se presenta en la Figura IV.2.7a.

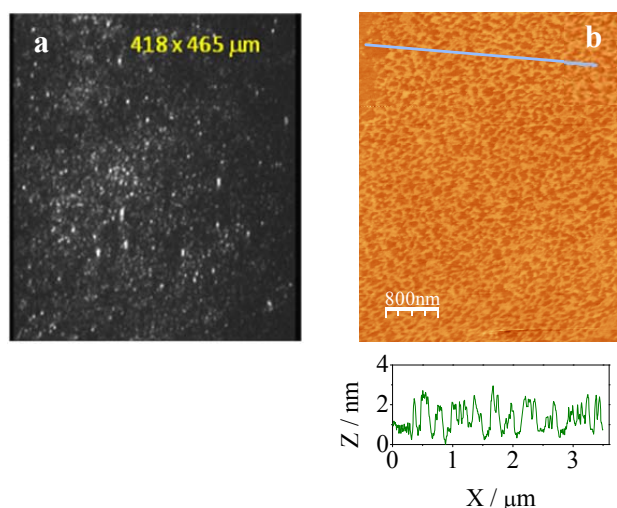


Figura IV.2.7. Imágenes obtenidas por (a) elipsometría y (b) AFM de las películas LB mixtas de PMAO/QDs a la fracción molar de polímero de 0.98, transferidas a la presión superficial de 30 mN m^{-1} .

En la imagen de elipsometría de la película se observa un elevado recubrimiento en una región superficial amplia, que se analiza con AFM para observar a menor escala la estructura de la película. La imagen de AFM, Figura IV.2.7b, muestra la acumulación de material en los bordes que delimitan los huecos de una red hexagonal. Tal y como se recoge en la Tabla IV.2.1, el diámetro de los huecos es de $\sim 0.16 \mu\text{m}$ y la altura de los perfiles de AFM de

los bordes es de ~ 3 nm, próxima al diámetro de los QDs. Las imágenes presentadas en las Figuras IV.2.6 y IV.2.7, junto con la Tabla IV.2.1, apuntan a una evolución de la morfología de las películas de QDs en función de la concentración superficial de polímero en la mezcla.

Como se comentó anteriormente, la formación de estructuras tipo mosaico se atribuye a procesos de secado de la película. En el sistema formado por la mezcla PMAO/QDs, la morfología tipo mosaico apunta al mecanismo de *dewetting* referido como nucleación y coalescencia de agujeros.⁴⁶ En este mecanismo la contribución de las fuerzas gravitatorias predomina sobre la energía interfacial y las fuerzas de van der Waals.⁴⁷⁻⁴⁹ Un modelo teórico de dinámica molecular propone la formación de redes hexagonales en películas de copolímeros de bloque y nanopartículas cuando la concentración de nanopartículas es aproximadamente del 3%.^{50, 51} Los resultados presentados para las películas mixtas PMAO/QDs están de acuerdo con estas predicciones teóricas, ya que en nuestro caso las películas formadas por dominios hexagonales se observan incluso a fracciones molares de nanopartículas de 0.02 (2% de QDs).

Cuando la fracción molar de QDs se incrementa por encima de 0.25, la polidispersión de los agujeros en la red hexagonal aumenta, como se muestra en los datos estadísticos de tamaños de la Tabla IV.2.1. Además, el tamaño de los agujeros disminuye al aumentar la cantidad de PMAO en la mezcla. Cuando la fracción molar de QDs aumenta por encima de 0.5, $X_{\text{QD}} \geq 0.50$, la red hexagonal coexiste con aglomerados de QDs, y estos aglomerados predominan cuando la fracción molar de QDs se incrementa por encima de 0.9, $X_{\text{QD}} \geq 0.9$. Estos hechos indican que a partir de una determinada concentración de QDs, las interacciones atractivas entre las nanopartículas comienzan a dirigir la adsorción sobre el sustrato sólido, dando lugar a la aglomeración de las nanopartículas.

IV.2.1.2 Películas mixtas de QDs y tensioactivo geminal 18-2-18

Una metodología alternativa para modular el auto-ensamblaje de los QDs, y que podría evitar los patrones con huecos hexagonales, podría consistir en utilizar moléculas de tensioactivo.^{1, 25, 52-56} El siguiente intento consiste en explorar esta alternativa transfiriendo películas de Langmuir mixtas formadas por el tensioactivo geminal 18-2-18 y QDs desde la interfase aire-agua a sustratos de mica. Se ha escogido este tensioactivo puesto que tiene cadenas hidrocarbonadas de la misma longitud (C₁₈) que el polímero PMAO; sin embargo posee un grupo hidrófilo distinto que puede dirigir el autoensamblaje de las nanopartículas de una forma diferente. Por otro lado, el tensioactivo 18-2-18 forma películas de LB homogéneas sobre mica, indicando que existen fuertes interacciones atractivas con el sustrato sólido.⁵² Cabe esperar que estas características mejoren la adhesión de los QDs al sustrato.

Previamente a la deposición de las películas LB, se han obtenido las isotermas de presión superficial de películas preparadas a partir de mezclas Geminal/QDs de distinta composición, Figura IV.2.8. A efectos comparativos se presentan las isotermas en términos de concentración de tensioactivo expresada como mg m⁻², para mantener las mismas unidades en las que se presentaron las isotermas de polímero (Figura IV.2.2).

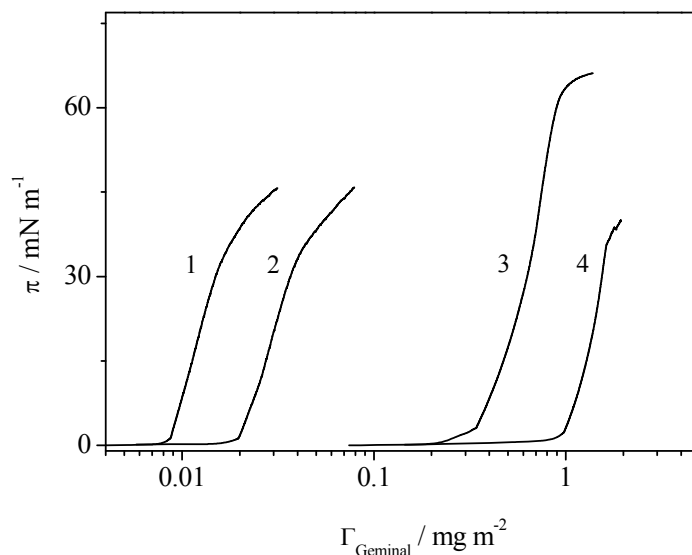


Figura IV.2.8. Isothermas de presión superficial de las monocapas de Langmuir mixtas Geminal/QDs con una fracción molar de tensioactivo: 0.5 (1); 0.75 (2); 0.98 (3) y tensioactivo geminal puro (4).

Como se observa en la figura, las monocapas más empaquetadas corresponden a la isoterma del tensioactivo geminal puro y a la isoterma con baja concentración de QDs ($X_{\text{Geminal}} \geq 0.98$), que alcanza una presión superficial de saturación considerablemente más alta que las obtenidas para concentraciones inferiores de nanopartículas. La Figura IV.2.9 representa las isothermas de elasticidad de equilibrio frente a los valores de presión superficial.

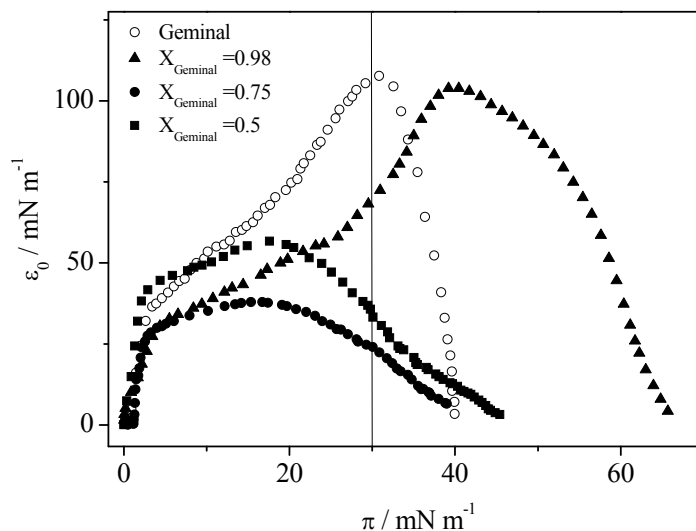


Figura IV.2.9. Elasticidad superficial de equilibrio vs. presión superficial de las monocapas de Langmuir mixtas Geminal/QDs a la fracción molar de tensioactivo de: 0.5 (cuadrados); 0.75 (círculos cerrados); 0.98 (triángulos) y tensioactivo geminal puro (círculos abiertos).

Como se observa en la Figura IV.2.9, el valor de elasticidad de equilibrio de la monocapa de tensioactivo aumenta con la concentración superficial de tensioactivo, y alcanza un valor máximo a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , una vez superado el máximo, la elasticidad disminuye debido a la disminución de los grados de libertad conformacional de las moléculas de tensioactivo y a la formación de agregados característicos del colapso.^{41, 44} Respecto a la adición de QDs, se observa que la elasticidad de las monocapas mixtas es inferior a la elasticidad de la monocapa de tensioactivo, lo que podría deberse a la disminución de los grados de libertad de movimiento de las moléculas de tensioactivo, por la adsorción de QDs en las cadenas del tensioactivo.

Las películas mixtas Geminal/QDs se transfieren desde la interfase aire-agua sobre mica con el método LB, a una presión superficial de 30 mN m^{-1} . Se

ha escogido esta presión superficial ya que coincide con el máximo de elasticidad de la monocapa de tensioactivo geminal, Figura IV.2.9, y con objeto de comparar con las películas obtenidas en las mezclas PMAO/QDs transferidas a esa misma presión superficial. La morfología de estas películas LB se estudia mediante las técnicas microscópicas SEM y AFM, y se realizaron también medidas de elipsometría para obtener su espesor. En primer lugar se presenta en la Figura IV.2.10 la imagen de AFM de la película LB del tensioactivo geminal a 30 mN m^{-1} , para poder comparar las películas mixtas Geminal/QDs con la película obtenida en la deposición del tensioactivo geminal sin nanopartículas. Esta imagen muestra una película continua de moléculas de tensioactivo de una altura $\sim 2 \text{ nm}$, valor próximo a la longitud de la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de carbono del tensioactivo completamente extendida (2.4 nm).⁵⁷

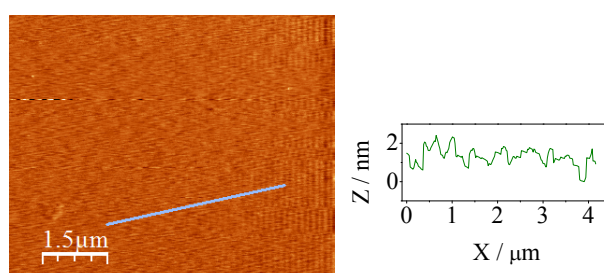


Figura IV.2.10. Imagen y perfil de AFM de la película de LB del tensioactivo geminal transferido sobre mica a la presión superficial de 30 mN m^{-1} .

En la Figura IV.2.11 se observan las imágenes correspondientes a las películas mixtas Geminal/QDs obtenidas para diferentes fracciones molares de tensioactivo. Las imágenes presentadas en la Figura IV.2.11 comparadas con la figura de QDs depositados directamente sobre mica, Figura IV.2.5.a, muestran que el tensioactivo 18-2-18 también aumenta el recubrimiento superficial de QDs. Las imágenes de AFM presentadas en la Figura IV.2.11 muestran que los QDs se agregan en dominios con diferentes formas y que la densidad de los

dominios depende de la concentración de tensioactivo, la densidad de agregados aumenta cuando la concentración de tensioactivo expresada en términos de fracción molar en la mezcla se incrementa.

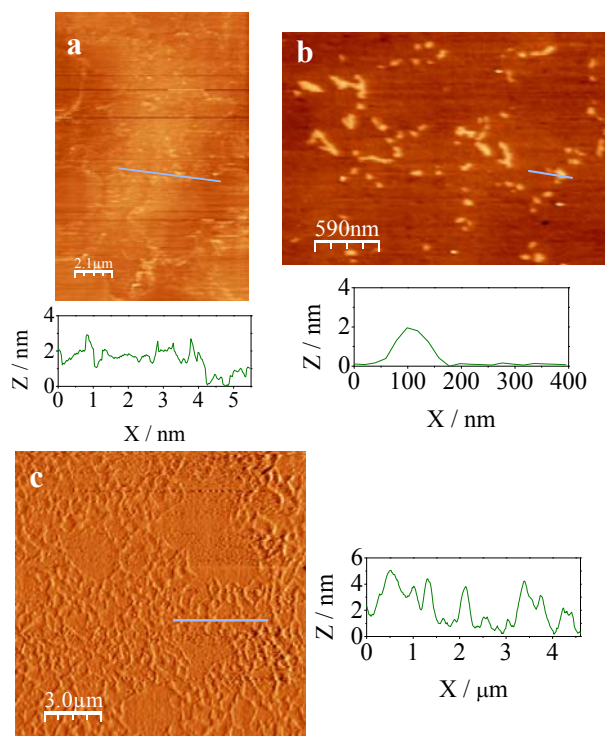


Figura IV.2.11. Imágenes obtenidas por AFM de las películas LB mixtas Geminal/QDs a la fracción molar de tensioactivo de: 0.50 (a); 0.75 (b) y 0.98 (c). Las monocapas de Langmuir se transfieren a la presión superficial de 30 mN m^{-1} .

Si se comparan los dominios formados en las películas mixtas PMAO/QDs y Geminal/QDs se observa que su morfología es completamente diferente, apuntando a distintos mecanismos de *dewetting* en ambos tipos de películas. Las películas mixtas de PMAO/QDs están constituidas por redes hexagonales, mientras que las películas de Geminal/QDs presentan conjuntos de dominios en forma de gota. La morfología de las películas mixtas Geminal/QDs se ha encontrado descrita en bibliografía para las películas en las

que la contribución gravitatoria es despreciable frente a los efectos capilares. En este mecanismo de secado, conocido como *dewetting* espinodal, las ondas capilares rompen la película cuando la amplitud de las ondas excede el espesor de la película, dando lugar a estas nanoestructuras en forma de agregados de gotas.⁵⁸ Las diferencias encontradas en el mecanismo de *dewetting* de las películas de PMAO/QDs y de Geminal/QDs, pueden relacionarse con los diferentes pesos moleculares de la matriz. Así, el peso molecular del polímero, 40 kD, es mucho mayor que el de la molécula de tensioactivo ($M_r = 783.02$), por lo que cabe esperar que los efectos gravitatorios dominen en las películas que contienen el polímero, mientras que las ondas capilares ejercen un mayor efecto cuando la masa de la matriz es más pequeña, como es el caso de las películas de tensioactivo geminal y QDs dando lugar a un proceso de *dewetting* espinodal.

IV.2.1.3 Películas mixtas de tres componentes: PMAO/Geminal/QDs

Está ampliamente reconocido que las mezclas polímero/tensioactivo presentan importantes efectos sinérgicos en las propiedades superficiales^{41, 59-63} y en los procesos de auto-ensamblaje.⁵⁷ Para el caso concreto de las moléculas de polímero PMAO y de tensioactivo geminal, trabajos previos han recogido cómo las mezclas de PMAO/tensioactivo (DODAB)⁴¹ y mezclas entre tensioactivo geminal 18-3-18 y ácido esteárico,⁶⁴ mejoran la adsorción superficial respecto a los componentes puros, dando lugar a un efecto sinérgico y a monocapas fuertemente empaquetadas. En consecuencia, lo que se pretende es evaluar la existencia de un efecto sinérgico de las mezclas entre el polímero PMAO y el tensioactivo geminal en la adsorción de QDs, de forma que se obtengan películas de QDs más homogéneas y sin agregados 3D. Con este objetivo en mente, se estudia el efecto de la composición de la matriz PMAO/Geminal sobre la morfología de las películas LB de los QDs.

En el caso de las películas de tres componentes, los QDs se dispersan en una matriz formada por mezclas de PMAO y tensioactivo geminal, cuya composición se expresa en términos de la fracción molar de polímero Y_{PMAO} , definida como:

$$Y_{PMAO} = \frac{n_{PMAO}}{(n_{PMAO} + n_{Geminal})} \quad [IV.2.2]$$

En esta ecuación $n_{Geminal}$ y n_{PMAO} representan la cantidad de tensioactivo geminal y polímero por unidad de monómero, respectivamente. Por otra parte, la composición superficial de la matriz (X_{Matriz}) referida al total de la mezcla se define como:

$$X_{Matriz} = \frac{n_{PMAO} + n_{Gemini}}{(n_{PMAO} + n_{Gemini} + n_{QD})} \quad [IV.2.3]$$

Donde n_{QD} es la cantidad de QDs. Se ha trabajado a una fracción molar de matriz constante e igual a $X_{Matriz} = 0.98$, ya que el apartado anterior, donde se estudió el efecto de la composición de matrices preparadas exclusivamente por PMAO o por tensioactivo geminal, se demostró que el mayor recubrimiento se obtiene con esta composición. Una vez fijada la fracción molar de matriz en la mezcla, X_{Matriz} , en 0.98, se varía la composición de polímero y tensioactivo dentro de la matriz, representada como Y_{PMAO} .

En la Figura IV.2.12 se presentan las isotermas de presión superficial para varias monocapas mixtas de tres componentes. A efectos comparativos se presentan en la figura las isotermas formadas por PMAO/QDs y Gemini/QDs de la misma composición ($X_{Matriz} = 0.98$). La Figura IV.2.12 muestra que las isotermas de las monocapas mixtas de tres componentes se encuentran entre las isotermas preparadas con matrices de un componente, PMAO o tensioactivo,

cuando la composición de la matriz, Y_{PMAO} , es menor de 0.33. Para composiciones superiores, por encima de este valor de Y_{PMAO} , las isothermas se desplazan a concentraciones superficiales mayores que las correspondientes a las monocapas de dos componentes de PMAO/QDs.

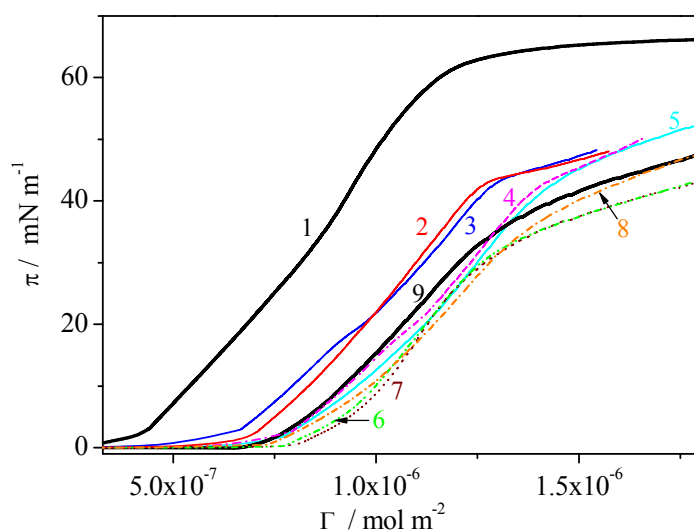


Figura IV.2.12. Isothermas de presión superficial de las monocapas mixtas de tres componentes PMAO/Geminal/QDs preparadas manteniendo la fracción molar de matriz X_{Matriz} constante en 0.98, y con la siguiente composición de matriz en fracción molar de polímero Y_{PMAO} : 0.1 (2); 0.2 (3); 0.33 (4); 0.5 (5); 0.60 (6); 0.67 (7) y 0.8 (8). Las líneas 1 y 9 representan las isothermas de las monocapas mixtas Geminal/QDs (1) y PMAO/QDs (9).

En la Figura IV.2.13, se presentan las isothermas de elasticidad, observándose un efecto sinérgico débil cuando la fracción de polímero en la matriz es superior a 0.33, y obteniéndose un máximo de elasticidad para las monocapas mixtas con una fracción molar de polímero próxima a 0.5 (Y_{PMAO} desde 0.5 a 0.67).

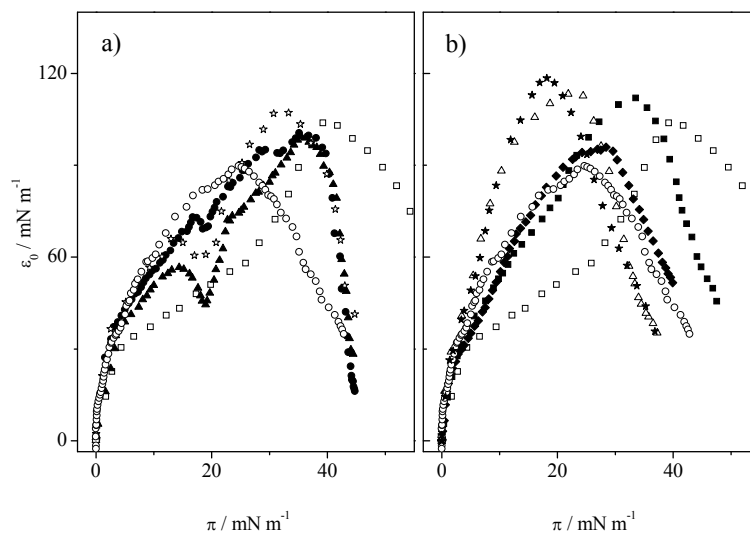


Figura IV.2.13. Elasticidad superficial de equilibrio vs. presión superficial calculado a partir de las isotermas de la Figura IV.2.12 para diferentes composiciones de matriz (a) Y_{PMAO} : 0.1 (●); 0.2 (▲); 0.33 (☆); (b) 0.5 (■); 0.6 (△); 0.67 (★) y 0.8 (◆). Los valores representados tanto en (a) como en (b) por (□) y (○) corresponden a las monocapas de Geminal/QDs y PMAO/QDs respectivamente.

A partir de estos resultados es posible concluir que la organización de las moléculas en la interfase evoluciona con la composición de la matriz dando lugar al estado más elástico y condensado cuando la composición de la matriz, Y_{PMAO} , está próxima a 0.5, siendo las interacciones atractivas entre las moléculas de polímero y tensioactivo la causa más plausible del empaquetamiento más efectivo.

Las monocapas de Langmuir de estas películas se transfieren de la interfase aire-agua a sustratos sólidos. La evolución de la morfología de los dominios de las películas LB con la concentración de PMAO dentro de la matriz mixta se observa en las Figuras IV.2.14 y IV.2.15.

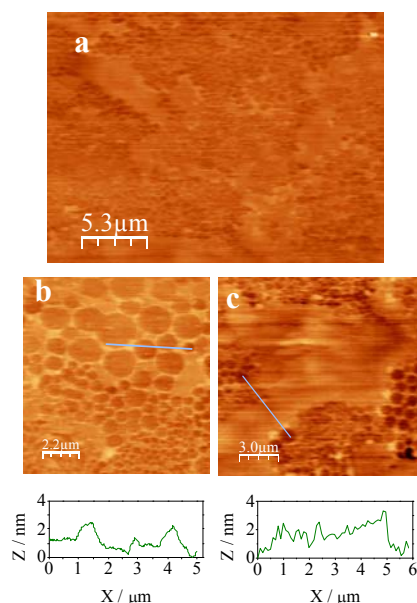


Figura IV.2.14. Imágenes de AFM de las películas de LB mixtas de PMAO/Geminal/QDs a 30 mN m^{-1} preparadas manteniendo X_{Matriz} constante en 0.98 y con la composición de polímero en la matriz mixta de $Y_{\text{PMAO}} = 0.1$ (a-c).

La imagen de AFM en la Figura IV.2.14a corresponde a la película LB con $Y_{\text{PMAO}} = 0.1$, y muestra la presencia de diferentes tipos de dominios: redes hexagonales y aglomerados. La magnificación de esos dominios se muestra en las Figuras IV.2.14b y IV.2.14c. La arquitectura de estos dos tipos de dominios es similar por un lado a la observada en monocapas de PMAO/QDs (red hexagonal) y por otro a la observada en los dominios de las películas de Geminal/QDs (aglomerados). Este hecho apunta a que los dos mecanismos de *dewetting* detectados en las películas mixtas PMAO/QDs y Geminal/QDs se observan en las películas que contienen matrices mixtas con esta composición. Cuando la composición del polímero en la matriz se incrementa, el proceso de *dewetting* gravitatorio, característico de la matriz de polímero, se hace más importante y prevalece sobre el mecanismo de *dewetting* espinal característico en el secado de matrices de tensioactivo. Este comportamiento predominantemente gravitatorio se observa cuando la concentración de

polímero alcanza el valor de $Y_{\text{PMAO}} = 0.5$, como se observa en las Figuras IV.2.15a y IV.2.15b. El comportamiento se mantiene cuando la fracción molar de polímero en la matriz aumenta por encima de 0.5, como se muestra en las Figuras IV.2.15c y IV.2.15d para las fracciones molares de PMAO en la matriz de $Y_{\text{PMAO}} = 0.67$ y $Y_{\text{PMAO}} = 0.8$.

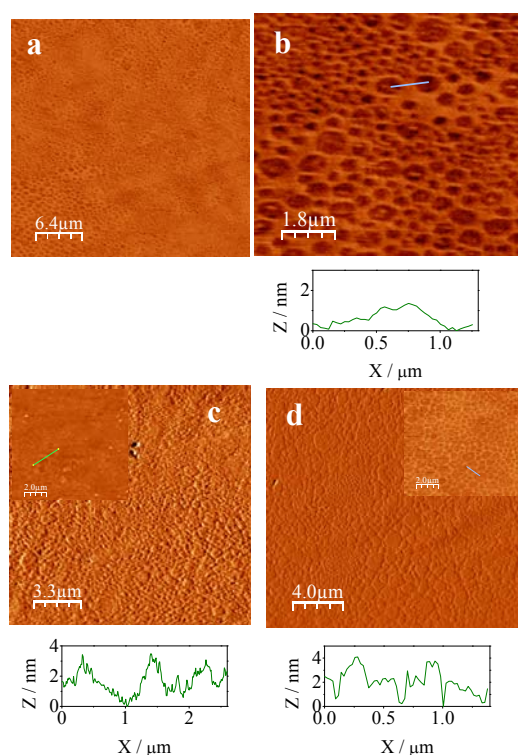


Figura IV.2.15. Imágenes de AFM de las películas de LB mixtas de PMAO/Geminal/QDs a 30 mN m^{-1} preparadas manteniendo X_{Matriz} constante en 0.98 y con la siguiente composición de polímero dentro de la matriz mixta: (a-b) $Y_{\text{PMAO}} = 0.5$; (c) $Y_{\text{PMAO}} = 0.67$ y (d) $Y_{\text{PMAO}} = 0.8$.

Para obtener información acerca del efecto de la composición de la matriz en la estructura de las redes hexagonales, se ha realizado un análisis estadístico de las dimensiones de los agujeros y los bordes de los mismos, midiendo un promedio de 25 dominios por muestra, como se muestra en la Tabla IV.2.2. La comparación entre el tamaño de los huecos de las películas

preparadas con matrices mixtas PMAO/Geminal y con la matriz de PMAO (Tabla IV.2.1), muestra que el polímero proporciona los agujeros más pequeños. Además, el tamaño de los bordes de los dominios en las películas PMAO/QDs es también más pequeño ($\sim 0.10 \mu\text{m}$). Por otro lado, los agujeros correspondientes a las redes hexagonales de las películas LB preparadas con matrices mixtas de fracción molar Y_{PMAO} próxima a 0.5 presentan el menor grado de polidispersión.

Tabla IV.2.2. Tamaño promedio de los agujeros y bordes de los dominios hexagonales observados en las películas LB mixtas de PMAO/Geminal/QDs.

Matriz	X_{Matriz}	Tamaño de hueco ^a		
		X-dirección / μm	Y-dirección / μm	Tamaño de borde/ μm
PMAO/Geminal $Y_{\text{PMAO}}=0.1$	0.98	1.1 ± 0.7	1.0 ± 0.6	0.17 ± 0.06
PMAO/Geminal $Y_{\text{PMAO}}=0.5$	0.98	0.6 ± 0.3	0.4 ± 0.1	0.33 ± 0.08
PMAO/Geminal $Y_{\text{PMAO}}=0.67$	0.98	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.3	0.15 ± 0.05
PMAO/Geminal $Y_{\text{PMAO}}=0.8$	0.98	0.8 ± 0.5	0.6 ± 0.3	0.17 ± 0.05

^a Los valores reportados son valores promedio y el error representa la desviación estándar determinada por al menos 25 medidas.

El espesor de los bordes de los dominios se ha determinado a partir de los perfiles de altura de las imágenes de AFM. Los resultados presentados en la Tabla IV.2.2 muestran que la altura de estos perfiles es independiente de la composición de la película y el valor promedio, 3-4 nm, concuerda con el diámetro de los QDs en cloroformo (3.4 ± 0.1) nm. El valor de espesor obtenido por elipsometría (4.8 ± 0.3) nm, es también concordante con este valor. La diferencia puede deberse a que la elipsometría analiza un área mucho mayor que la microscopía de AFM, por lo que como ya se explicó anteriormente el valor de espesor obtenido por elipsometría es el promedio de

los espesores de diferentes agregados, ya que la región seleccionada es más amplia.

Los resultados obtenidos en este estudio muestran dos tipos de estructuras diferentes en las película LB, en función de la composición de la matriz. Así, cuando la matriz está formada exclusivamente por el polímero PMAO, se observa una red continua de dominios hexagonales con QDs adsorbidos en los bordes de estos dominios. Por el contrario, cuando la monocapa se construye con una mezcla de tensioactivo y QDs se producen dominios en forma de gotas. Las diferencias se atribuyen a distintos procesos de *dewetting*: nucleación y crecimiento de agujeros y mecanismo espinodal, para películas de PMAO/QDs y Geminal/QDs respectivamente.

Los resultados permiten concluir que en las películas compuestas de matrices mixtas de PMAO/Geminal el mecanismo de *dewetting* característico de las películas de polímero, conocido como gravitatorio, prevalece sobre el mecanismo de *dewetting* del tensioactivo, mecanismo espinodal, incluso en películas con pequeñas cantidades de polímero PMAO en la matriz. Esto se debe probablemente al mayor peso molecular del polímero en comparación con el del tensioactivo geminal. De este modo, teniendo en cuenta que el peso molecular del polímero es 50 veces mayor que en el tensioactivo, y que el mecanismo de *dewetting* del polímero está dirigido por el efecto gravitatorio, mientras que las ondas capilares dirigen el mecanismo espinodal observado en las películas Geminal/QDs, es razonable pensar que el efecto gravitatorio prevalezca sobre las ondas capilares incluso en películas con pequeñas cantidades de polímero.

IV.2.2. Películas Langmuir-Blodget de QDs transferidas sobre películas LB de PMAO y tensioactivo geminal

La metodología empleada en este apartado del trabajo consiste en transferir nanopartículas de QDs desde la interfase aire-agua sobre un sustrato, mica, previamente recubierto con una película LB de polímero PMAO o de tensioactivo geminal 18-2-18. Tal y como se ha comentado anteriormente, las mezclas polímero/tensioactivo proporcionan un efecto sinérgico en la adsorción superficial,^{41, 62, 65, 66} por lo que se estudia también la habilidad de las películas LB mixtas formadas por mezclas PMAO/tensioactivo geminal para mejorar la adsorción de QDs sobre el sólido. La morfología de las películas LB se analiza mediante diferentes técnicas de microscopía: AFM, SEM y TEM.

Las monocapas de Langmuir se transfieren por compresión simétrica de las barreras de la balanza de Langmuir a velocidad constante de 5 mm min⁻¹ por el método de deposición vertical, transfiriendo con una velocidad de subida del brazo mecánico de 5 mm min⁻¹. La metodología empleada para la preparación de estas películas en forma de *bicapa* es la siguiente: en primer lugar la película LB del polímero, del tensioactivo, o de una mezcla de ambos se deposita sobre el sustrato. Posteriormente, la película se seca a vacío y a continuación se transfiere una película de QDs sobre la película LB de polímero o tensioactivo, utilizando la metodología de LB. Para diferenciar entre los componentes y el orden de deposición de las distintas películas LB, se utiliza la notación // para separar los componentes de las dos capas en contacto, y el orden de los componentes va desde el sustrato sólido al aire.

Para evaluar el efecto que pueda tener el recubrimiento del sólido con el polímero PMAO en la morfología de las películas de QDs. Para preparar las películas de QDs utilizando esta metodología, el primer paso es obtener películas LB densas de polímero sin agregados. Para ello, se transfieren las

monocapas de Langmuir en el máximo valor de elasticidad, ya que más allá de este valor la monocapa colapsa, dando lugar a agregados 3D de polímero en la interfase. Estos agregados 3D son metaestables y dan lugar a resultados no reproducibles. En el capítulo IV.1 se han estudiado las propiedades superficiales de estas moléculas. Los resultados presentados en las Figuras IV.1.21 y IV.2.2 muestran que el colapso de la monocapa del polímero PMAO se alcanza a la presión superficial de 40 mN m^{-1} , mientras que el máximo valor de elasticidad de 167 mN m^{-1} se observa a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , Figura IV.1.23. De acuerdo con el criterio comentado anteriormente, se transfieren las monocapas de Langmuir de PMAO a 30 mN m^{-1} , cuya imagen obtenida mediante AFM se presenta en la Figura IV.2.5b. La película presenta algunos pequeños agujeros producidos por procesos de *dewetting*. El paso siguiente consiste en depositar QDs sobre la película LB del polímero. La monocapa de QDs transferida es la correspondiente a la presión superficial de 9 mN m^{-1} , ya que la isoterma de elasticidad obtenida para los QDs presenta un máximo antes del colapso a esta presión superficial.

Para evaluar la morfología de las películas a diferentes escalas se utiliza AFM, TEM y SEM. Imágenes representativas de las películas se recogen en la Figura IV.2.16.

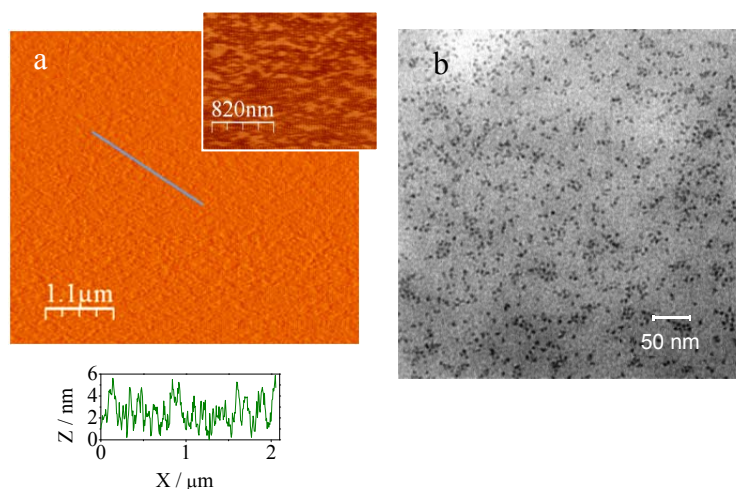


Figura IV.2.16. Imágenes obtenidas mediante AFM (a) y TEM (b) de las películas LB en forma de bicapa PMAO//QDs. El inserto en (a) muestra una magnificación de la imagen topográfica de AFM. La monocapa de Langmuir del PMAO se transfiere a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , y la película de QDs a 9 mN m^{-1} .

A partir de estas imágenes se observa la morfología de las películas de QDs sobre el sustrato recubierto con PMAO. La Figura IV.2.16a muestra la imagen de AFM de los QDs depositados sobre la película LB de PMAO que presenta un alto recubrimiento de QDs, observado detalladamente en la ampliación de la imagen topográfica. La imagen obtenida mediante TEM de la película PMAO//QD, Figura IV.2.16b, presenta una magnificación de esta película que muestra nanopartículas aisladas depositadas a lo largo de la película. Tanto en la imagen de AFM como en la de TEM se observan algunas regiones sin recubrimiento de QDs. Estas regiones pueden corresponderse con zonas del sustrato menos cubiertas y previamente observadas en las películas LB de PMAO utilizadas para recubrir el sustrato, Figura IV.2.5b; lo que parece indicar que los QDs se adsorben preferiblemente sobre las zonas cubiertas con polímero PMAO.

Los perfiles de altura adquiridos a partir de las imágenes de AFM, Figura IV.2.16a, proporcionan un valor promedio de (3 ± 1) nm, compatible con el diámetro de las nanopartículas de CdSe en disolución. Estos resultados demuestran que la deposición de QDs sobre las películas LB de PMAO evita la agregación en 3D de las nanopartículas comentada anteriormente y presentada en la Figura IV.2.5a. El hecho de que el PMAO evite la aglomeración de los QDs puede interpretarse considerando que las interacciones atractivas entre las cadenas hidrófobas del polímero y el ligando estabilizador de los QDs favorecen la adsorción de QDs sobre el polímero. En el caso de los QDs adsorbidos directamente sobre mica, ya que las interacciones atractivas entre el sólido hidrófilo y los QDs son débiles, las interacciones QD-QD predominan y los QDs agregan formando dominios tridimensionales.

Se ha explorado también la habilidad de las películas LB del tensioactivo geminal 18-2-18 para adsorber QDs. Las moléculas de tensioactivo presentan una ventaja frente a las del polímero PMAO, que consiste en que dan lugar a películas LB prácticamente continuas en las que las moléculas de tensioactivo están muy empaquetadas, Figura IV.2.17, lo que podría mejorar la adsorción de nanopartículas, proporcionando películas de QDs más continuas y homogéneas que las que se consiguen con el polímero PMAO.

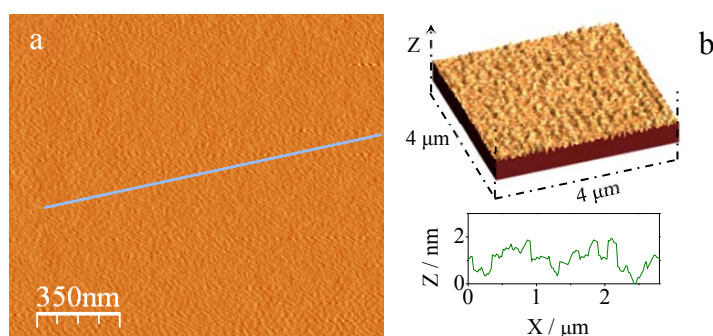


Figura IV.2.17. Imágenes de AFM 2D (a) y 3D (b) de las películas de LB del tensioactivo geminal 18-2-18 preparadas a la presión superficial de 30 mN m^{-1} sobre mica.

La película LB de tensioactivo se ha construido transfiriendo monocapas de Langmuir densas antes del colapso de la monocapa, a la presión superficial de 30 mN m^{-1} . La altura del perfil de AFM de la película LB de tensioactivo, Figuras IV.2.17a y IV.2.17b, es de 2.2 nm. Este valor está de acuerdo con la longitud de la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de carbono totalmente extendida (2.4 nm).⁵⁷ Esto indica que las cadenas hidrocarbonadas están prácticamente perpendiculares a la interfase aire-sólido, y exponen su parte hidrófoba hacia los ligandos de la capa de QDs. Al igual que en las películas preparadas sobre el polímero PMAO, la monocapa de Langmuir de QDs se transfiere a la presión superficial de 9 mN m^{-1} . Las Figuras IV.2.18a y IV.2.18b corresponden a las imágenes obtenidas mediante SEM y TEM de las películas de QDs depositadas sobre la película LB del tensioactivo. La imagen de SEM, Figura IV.2.18a, muestra dominios extensos de QDs, mientras que la imagen de TEM nos permite analizar la estructura dentro de los dominios, Figura IV.2.18b. En las medidas de AFM, la altura de los perfiles obtenidos para los dominios de QDs es de 3-4 nm, compatible con el diámetro de las nanopartículas, indicando que la película LB de tensioactivo también evita la agregación en 3D de las nanopartículas.

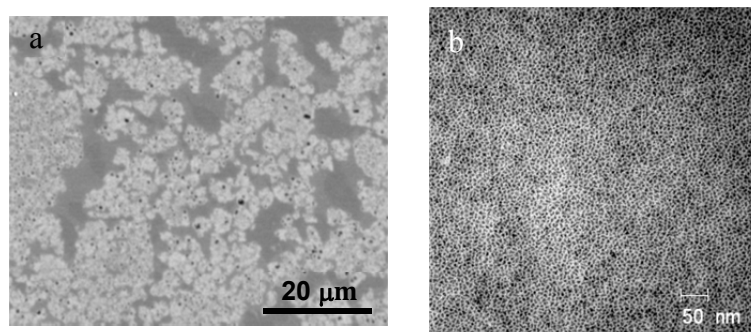


Figura IV.2.18. Imágenes de SEM (a) y TEM (b) de las películas de LB del sistema de bicapa Geminal//QDs. La película LB de tensioactivo se transfiere a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , y la de QDs a 9 mN m^{-1} .

A partir de la imagen de TEM, Figura IV.2.18b, se puede observar que los dominios de QDs están constituidos por nanopartículas altamente empaquetadas. Para evaluar la distancia entre los QDs dentro de los dominios, se calcula la función de distribución radial (RDF), $g(r)$, Figura IV.2.19, utilizando el software ImageJ 1.46.⁶⁷ La función de distribución radial se determina a partir de la distribución de la distancia entre centros de partículas (r) en varias imágenes de TEM donde los QDs están muy empaquetados. Esta función proporciona información sobre el orden de corto alcance dentro de los dominios. La RDF en la Figura IV.2.19 representa la función normalizada respecto al valor máximo, que da una distribución centrada en $r = 5.1 \pm 0.1 \text{ nm}$. A partir de este valor, se obtiene la distancia interpartícula (d), obteniendo un valor de 1.7 nm . Esta distancia es ligeramente mayor que el doble de la longitud de la molécula de TOPO (0.7 nm),⁶⁸ que actúa como ligando estabilizador, y está de acuerdo con una disposición compacta de las nanopartículas.

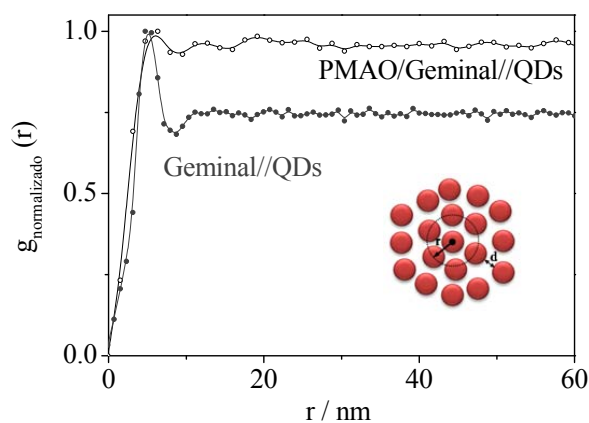


Figura IV.2.19. Funciones de distribución radial (RDF) obtenidas a partir de las imágenes de TEM de las películas LB de QDs sobre películas LB de tensioactivo geminal y mezcla PMAO/Geminal. Las monocapas de tensioactivo y PMAO/Geminal ($X_{\text{Geminal}} = 0.33$) se transfieren sobre el sustrato a la presión superficial de 30 mN m^{-1} , y las de QDs están transferidas a 9 mN m^{-1} .

En resumen, los resultados demuestran que los dominios de QDs más empaquetados se obtienen a partir de películas construidas transfiriendo monocapas de Langmuir de QDs desde la interfase aire-agua sobre las películas LB del tensioactivo geminal. Se pone de manifiesto la influencia de las interacciones atractivas entre el ligando de los QDs (TOPO) y las moléculas utilizadas para recubrir el sólido, así como la importancia de la morfología de las películas que recubren el sustrato. Sin embargo, puesto que el polímero PMAO y el tensioactivo geminal tienen cadenas hidrocarbonadas de 18 átomos de carbono, cabría esperar un comportamiento similar, mientras que los resultados muestran dominios de QDs con diferente morfología.

En un intento de explicar estas diferencias, se analiza el parámetro de mojado de los QDs sobre las diferentes moléculas empleadas como recubrimiento del sustrato. El parámetro de mojado se ha utilizado previamente en películas LB para evaluar su estabilidad,⁶⁹ y para interpretar las

nanoestructuras que forman las nanopartículas depositadas en diferentes sustratos.⁷⁰ Se analiza por tanto el parámetro de mojado indicativo del balance de las fuerzas intermoleculares entre los QDs y la capa que recubre el sustrato (fuerzas adhesivas) y las fuerzas QD-QD (fuerzas cohesivas).

El parámetro de mojado, S , se calcula a partir de la expresión:^{46, 69}

$$S = \gamma_{\text{capa1/aire}} - (\gamma_{\text{QDs/capa1}} + \gamma_{\text{QDs/aire}}) \quad [\text{IV.2.4}]$$

En esta ecuación $\gamma_{\text{capa1/aire}}$, $\gamma_{\text{QDs/capa1}}$ y $\gamma_{\text{QDs/aire}}$, representan las tensiones superficiales en las interfases capa1-aire, QDs-capa1 y QDs-aire, respectivamente. La notación *capa1* se refiere a la capa que recubre el sustrato, formada por moléculas de polímero o de tensioactivo. El valor de la tensión superficial QDs/aire, $\gamma_{\text{QDs/aire}}$, utilizado en estos cálculos se toma de bibliografía como 33 mN m^{-1} .⁷¹ El valor de $\gamma_{\text{polímero/aire}}$ se ha aproximado a las tensiones superficiales de los grupos hidrófobos expuestos hacia el aire,⁷² es decir polietileno lineal (PE) en el caso del polímero PMAO.⁷³ Puesto que la interfase entre el PMAO y los QDs está constituida por cadenas hidrocarbonadas, la tensión interfacial $\gamma_{\text{QDs/polímero}}$ se considera cero.

La tensión interfacial Geminal/aire, $\gamma_{\text{Geminal/aire}}$, se calcula combinando la ecuación de Young y la Ecuación de Estado, dando lugar a la siguiente ecuación para el coseno del ángulo de contacto, θ :⁷⁴

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_{\text{Geminal/aire}} / \gamma_{\text{agua/aire}}} \exp[-0.0001247 (\gamma_{\text{agua/aire}} - \gamma_{\text{Geminal/aire}})^2] \quad [\text{IV.2.5}]$$

Para calcular el valor de $\gamma_{\text{Geminal/aire}}$ se toma el ángulo de contacto de 80° de la bibliografía³⁰, y se considera $\gamma_{\text{QDs/Geminal}}$ como cero ya que el ángulo de contacto entre la película de tensioactivo geminal y el ligando de los QDs (TOPO) se produce a través de cadenas hidrocarbonadas. En la Tabla IV.2.3 se recogen las tensiones superficiales y los coeficientes de mojado calculados para los distintos sistemas.

Tabla IV.2.3. Valores del coeficiente de mojado y tensión interfacial para los sistemas estudiados

Sistema	Tensión Interfacial (mN m^{-1}) ^c		Coeficiente de mojado S (mN m^{-1})
	$\gamma_{\text{capa 1/aire}}$	$\gamma_{\text{QDs/ capa 1}}$	
PMAO//QDs	33.7 ^a	0.0	0.7
Geminal//QD	36.0	0.0	3.0

^aRef. ⁷³; ^cCapa 1 representa la película utilizada para recubrir el sustrato.

El parámetro de mojado, S, correspondiente al sistema Geminal//QDs es el más positivo, lo que indica que los QDs mojan eficazmente la película de tensioactivo, favoreciendo la adsorción de las nanopartículas en la película. Como consecuencia, la película de tensioactivo induce un alto recubrimiento de QDs. Puesto que el tensioactivo forma una película continua y homogénea, los QDs se distribuyen de forma homogénea a lo largo de ella, como se observa en la imagen de TEM, Figura IV.2.18b.

El valor del parámetro de mojado, S, en las películas PMAO//QDs es positivo, indicando que el mojado de los QDs es bueno, pero menor que el calculado para el tensioactivo, como se muestra en la Tabla IV.2.3. Además, la película de PMAO utilizada para recubrir el sustrato presenta pequeños agujeros, Figura IV.2.5b. Estos dos factores dan lugar a una adsorción menos eficiente de los QDs sobre la película de polímero, comparada con la adsorción sobre la película de tensioactivo geminal.

En un intento de mejorar la capacidad de adsorción de las películas de PMAO, se han ensayado mezclas entre PMAO y tensioactivo geminal, como películas LB para recubrir el sustrato. Está establecido que las monocapas mixtas polímero/tensioactivo presentan efectos sinérgicos en la concentración superficial,⁷⁵ por lo que se espera que las películas mixtas PMAO/Geminal mejoren la adsorción de los QDs. Puesto que los efectos sinérgicos están generalmente relacionados con las interacciones atractivas entre los componentes en la interfase, antes de la deposición de las películas LB se tiene en cuenta el estudio termodinámico realizado en las mezclas mediante las isothermas de presión superficial, de las que se obtuvo el área de exceso superficial y la elasticidad de equilibrio de las monocapas mixtas con diferente composición, Figuras IV.1.21 - IV.1.23. Puesto que en el apartado anterior se vio que la desviación del área de exceso más negativa aparece en mezclas PMAO/Geminal con fracción molar de tensioactivo geminal, $X_{\text{Geminal}} = 0.33$, y que esta composición da lugar a monocapas altamente empaquetadas y elásticas, Figura IV.1.24, se transfieren monocapas de Langmuir mixtas PMAO/Geminal de esta composición. Se ha seleccionado la presión superficial de 30 mN m^{-1} ya que corresponde a un estado denso en el cual la monocapa no ha alcanzado el colapso. Para poder comparar con las películas de PMAO y de tensioactivo geminal, la monocapa de QDs se transfiere a la misma presión superficial de 9 mN m^{-1} .

Las imágenes de AFM y TEM de las películas LB PMAO/Geminal//QDs, Figuras IV.2.20a y IV.2.20b, muestran dominios extensos de QDs con una morfología similar a la encontrada cuando se utiliza el tensioactivo para recubrir el sustrato. Este comportamiento indica que la adición de pequeñas cantidades de tensioactivo geminal a la monocapa de PMAO, da lugar a una película de QDs de estructura similar a la observada sobre la película de tensioactivo geminal.

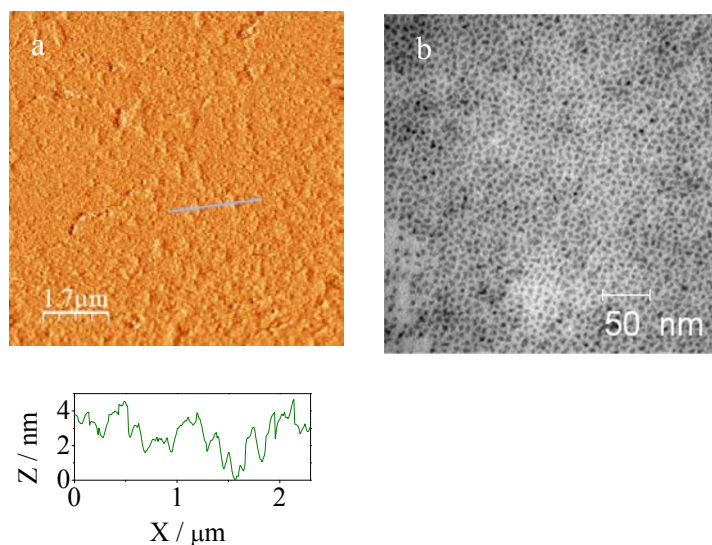


Figura IV.2.20. Imágenes de AFM (a) y TEM (b) de las películas LB en forma de bicapa PMAO/Geminal//QDs sobre mica. La monocapa mixta PMAO/Geminal y la monocapa de QDs se transfieren a las presiones superficiales de 30 mN m^{-1} y 9 mN m^{-1} , respectivamente. La mezcla PMAO/Geminal se ha preparado a la fracción molar de tensioactivo de 0.33.

Para analizar posibles diferencias entre la morfología de las películas de QDs depositadas sobre el tensioactivo y sobre las películas mixtas PMAO/tensioactivo, se calcula y compara la función de distribución radial obtenida a partir de las imágenes de TEM de ambas películas. Para observar mejor las diferencias, en la Figura IV.2.19 se representan las dos funciones de distribución radial. La imagen de TEM, Figura IV.2.20b, corresponde a un área representativa seleccionada para el análisis de RDF. Los resultados muestran que el primer pico de RDF para los QDs depositados sobre las películas PMAO/Geminal//QDs está centrado en $5.5 \pm 0.1 \text{ nm}$, mientras que el correspondiente al sistema Geminal//QDs está centrado en $5.1 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Para obtener más información de la disposición de los QDs en las dos películas LB, se ha evaluado el número de partículas en las sucesivas capas (N_i ; $i=1, 2, \dots$) a partir de la integración de los picos individuales del RDF.

Cuando los QDs se depositan sobre la película LB de tensioactivo geminal, las primeras dos capas contienen aproximadamente $N_1=5$ y $N_2=10$ partículas, lo que es compatible con una distribución próxima a una organización hexagonal compacta ideal ($N_1=6$, $N_2=12$). Por otro lado, para las películas de QDs adsorbidas sobre la película LB de PMAO/Geminal, el número de partículas en la primera y segunda capa es de 5 y 7, respectivamente. Este hecho indica que la disposición hexagonal compacta de los QDs adsorbidos sobre la película LB de tensioactivo geminal está ligeramente distorsionada por la adición de PMAO en la película del tensioactivo.

Los resultados obtenidos en esta parte de la investigación indican que las diferentes morfologías de las películas de QDs dependen de la capacidad de mojado entre las dos capas contiguas, y de la morfología de las películas usadas para recubrir el sustrato. Así, las películas de QDs presentan un mayor mojado sobre las películas de tensioactivo geminal, y además éstas están constituidas por moléculas de tensioactivo fuertemente empaquetadas en una estructura homogénea, por lo que dan lugar a películas de QDs continuas, ordenadas y muy empaquetadas.

IV.2.2.1 Propiedades fotoluminiscentes de películas Langmuir-Blodgett de QDs

En este apartado se estudian las propiedades de fotoluminiscencia de las películas de QDs preparadas mediante la metodología de *bicapa* comentada anteriormente, ya que el recubrimiento del sustrato con moléculas orgánicas ha demostrado facilitar la incorporación de los QDs al sólido de una forma más organizada y homogénea. El estudio de las propiedades ópticas de los QDs es necesario para sus aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tales como LEDs, fotodetectores, celdas solares y nanosensores,^{7, 39, 40} donde son necesarias estructuras ordenadas con

propiedades fotofísicas conocidas y controlables.⁷⁶ En este sentido, es necesario estudiar la influencia de la densidad de QDs, del entorno en el que se encuentran las partículas y de la distancia entre partículas en las propiedades fotofísicas de las películas de QDs. Dentro de las técnicas espectroscópicas, la microscopía de tiempos de vida fluorescencia (FLIM) tiene la ventaja de ser una técnica altamente sensible a cambios en la superficie y en el entorno de las nanopartículas; sin embargo, esta información está a menudo oculta por la compleja dinámica intrínseca de los QDs.⁷⁷ Por tanto, se ha escogido esta técnica para estudiar los aspectos cinéticos de la emisión de fotoluminiscencia (PL) de películas de QDs adsorbidas sobre diferentes moléculas que recubren el sustrato, analizando las curvas de decaimiento y las imágenes de fluorescencia obtenidas para las películas. Esta técnica no está disponible en la Universidad de Salamanca, por lo que este trabajo se ha realizado durante una estancia breve en el Grupo de Fotoquímica Molecular, Instituto Superior Técnico (IST), de Lisboa. Los resultados muestran la influencia del recubrimiento del sustrato con moléculas orgánicas en la dinámica de fotoluminiscencia de los QDs.

Los trabajos descritos en bibliografía indican que en capas de QDs monodispersas existe una transferencia de energía (ET) no sólo entre QDs vecinos, sino también entre QDs que se encuentran a mayor distancia.⁷⁸⁻⁸⁰ Esta transferencia de energía se debe al solapamiento del primer pico de absorción con la banda de emisión de fotoluminiscencia de los QDs, y es más rápida en QDs sin capa protectora y con ligandos estabilizantes de tamaño pequeño, ya que la transferencia de energía depende de la distancia en una relación de r^{-6} . Estudios teóricos y experimentales han mostrado que la transferencia de energía entre nanocristales de QDs puede describirse apropiadamente por la teoría de transferencia de energía de resonancia, FRET, en dos dimensiones propuesta para membranas biológicas.⁷⁹

La velocidad de decaimiento de fotoluminiscencia de agregados de QDs es un proceso relativamente lento (de decenas de nanosegundos a temperatura ambiente, a microsegundos a baja temperatura) y un comportamiento complejo que da lugar a decaimientos de fluorescencia multiexponenciales que se ha atribuido a la interacción de QDs entre que da lugar a la formación de clúster o dominios de nanopartículas. Se han propuesto varias teorías para interpretar este comportamiento multiexponencial:⁸¹ (i) que cada nanopartícula dentro del clúster posea un decaimiento de fluorescencia mono-exponencial con un tiempo característico para cada QDs; (ii) que el decaimiento de PL de cada QDs individual sea proceso complejo y por lo tanto multiexponencial y finalmente (iii) que el decaimiento de PL de cada nanopartícula se interprete de forma monoexponencial, pero debido a fluctuaciones temporales decaimiento de PL promedio sea multiexponencial.⁸¹ Otras explicaciones apelan al papel que juegan los defectos superficiales de los nanocristales como sitios de captura de carga, que dan lugar a estados atrapados de carga. Normalmente estos estados cargados son no emisivos o emiten en el infrarrojo, lo cual complica aún más la dinámica de emisión. Las fluctuaciones de carga en el medio también pueden afectar la emisión de fluorescencia de los QDs⁸² de forma que se han observado procesos de emisión intermitentes en QDs aislados en los que el decaimiento puede interpretarse mediante una función biexponencial.

Condiciones Experimentales

A continuación se presentan algunos experimentos previos que se han empleado para elegir las condiciones experimentales de trabajo. En primer lugar indicar que las muestras se preparan utilizando la técnica LB con la misma metodología presentada en las secciones anteriores. La única diferencia es el sólido utilizado para estas medidas que fue en todos los casos cuarzo. Se comprobó que la morfología de las películas de QDs depositadas sobre una

películas LB del tensioactivo geminal era similar a las observadas sobre mica mediante AFM. Antes de llevar a cabo las medidas de PL de las películas de QDs se comprueba la contribución de las películas de las moléculas orgánicas depositadas sobre el sustrato de cuarzo a través de medidas de emisión de PL. Los resultados indicaron que la señal de ruido de fondo a la longitud de onda de excitación seleccionada de 482 nm es la misma en el cuarzo recubierto con estas moléculas y por tanto estas no interfieren en la emisión. Por último, se obtuvieron imágenes de las películas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), transfiriendo los QDs sobre las rejillas de cobre previamente recubiertas con las moléculas anfifílicas.

Las propiedades de fotoluminiscencia de los QDs tienen una gran dependencia de los defectos superficiales debido a la enorme relación de área superficial-volumen. Nos interesa estudiar las diferencias debidas a los efectos superficiales producidos por la diferente morfología de los dominios de QDs por lo que se deben evitar interferencias debidas a otras causas entre ellas una de las más importantes es el proceso de síntesis. Por todo ello, se ha establecido un protocolo de preparación de disoluciones y de las películas de QDs. Con este objetivo se ha utilizado una única síntesis de QDs para todos los experimentos de forma que los QDs extraídos para preparar a continuación las disoluciones de *spreading* se obtuvieron en el mismo proceso de purificación. Además, todas las disoluciones de QDs en cloroformo utilizadas para preparar la monocapa de Langmuir tenían la misma concentración (1×10^{-6} M) y se prepararon inmediatamente antes de la deposición. Las películas LB se secaron durante 12 h, y se almacenaron bajo vacío. Para asegurarse de que no hay efectos de envejecimiento en las muestras, el tiempo transcurrido entre la preparación de las muestras y las medidas de FLIM fue el mismo en todos los casos e inferior a un mes. Durante ese tiempo no se observaron cambios en las propiedades de emisión de las películas.

Para los estudios de fotoluminiscencia se ha utilizado un microscopio confocal de fluorescencia resuelta en el tiempo, MicroTime200, PicoQuant GmbH (Berlín, Alemania). Las medidas de fotoluminiscencia en puntos y áreas ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$, 400×400 pixels, tiempo de integración de 2 ms por pixel) se llevaron a cabo utilizando la longitud de onda de excitación de 482 nm (2.5 MHz de tasa de repetición, resolución de 152 ps/canal, objetivo de inmersión en agua x60 N.A 1.2) con un filtro de paso de banda de 545 ± 17.5 nm para seleccionar la emisión de la recombinación excitónica del núcleo. Se utilizó un *pinhole* de 100 μm . Para proteger las películas LB del agua se utiliza un cubreobjetos de vidrio entre la gota de agua que se añade al objetivo y la muestra.

Se han llevado a cabo una serie de experimentos preliminares para seleccionar las condiciones óptimas de trabajo. La longitud de onda de excitación se selecciona teniendo en cuenta el estudio de fluorescencia en estado estacionario de QDs disueltos en cloroformo. Para los estudios en estado estacionario se ha utilizado un Horiba Jobin Yvon IBH FluoroLog-3, y un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35. Los espectros de absorción y emisión son el promedio de, al menos, diez medidas.

Los espectros de absorción y emisión de fluorescencia de QDs disueltos en cloroformo se presentan en la Figura IV.2.21. Teniendo en cuenta los espectros en disolución, se ha escogido la longitud de onda de excitación de 482 nm, señalada en la figura, puesto dentro de los láseres disponible en el equipo de FLIM (350, 482 y 640 nm), esta longitud de onda nos permite excitar a una longitud de onda próxima a la banda del primer pico de absorción de los QDs, evitando posibles complicaciones derivadas de excitar a longitudes de onda de la región del azul o rojo del espectro de absorción.

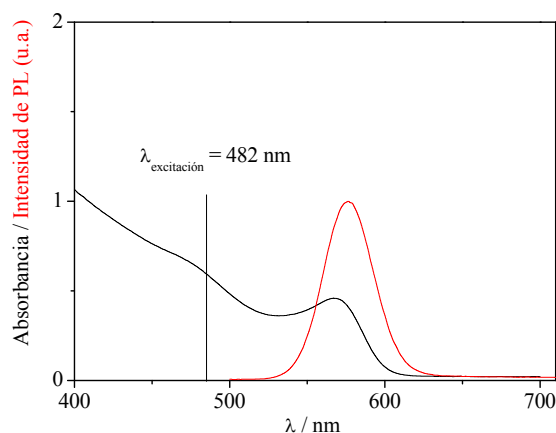


Figura IV.2.21. Espectros de absorción y emisión de fluorescencia de QDs disueltos en cloroformo. La longitud de onda de excitación es 482 nm, con apertura de rendijas de emisión y excitación de 2 nm.

Las curvas de decaimiento de fotoluminiscencia de disoluciones QDs disueltos en cloroformo utilizando una baja tasa de excitación (250 KHz) y una amplia ventana de tiempo (3.2 μs /canal) que permitiera obtener el decaimiento completo del estado excitado de los QDs entre los pulsos de excitación.⁸³ A modo de ejemplo en la Figura IV.2.22 se presenta una curva experimental junto a la calculada mediante un ajuste multiexponencial. El tiempo correspondiente a cada proceso se presenta en la Tabla IV.2.4. Los valores están de acuerdo con los valores descritos en bibliografía para las componentes del decaimiento de fluorescencia de QDs en disolución.⁸⁴

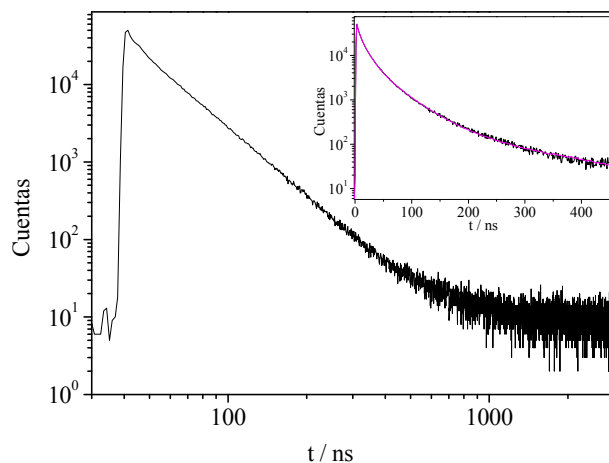


Figura IV.2.22. Curva de decaimiento de fotoluminiscencia de QDs disueltos en cloroformo. La excitación se realiza a 480 nm y la emisión se recoge con un monocromador a 580 nm. La línea magenta en el inserto muestra un ajuste representativo del análisis multiexponencial del decaimiento.

Tabla IV.2.4. Resultados del análisis multiexponencial del decaimiento de una disolución de QDs (10^{-6} M). El valor de chi-cuadrado, χ^2 , obtenido por el ajuste es próximo a 1.

Disolución QDs en Cloroformo	
τ_1 / ns	1.8 ± 0.2
f_1 (%)	10.5 ± 1
τ_2 / ns	13 ± 0.5
f_2 (%)	41 ± 3
τ_3 / ns	41 ± 2
f_3 (%)	41 ± 3
τ_4 / ns	159 ± 8
f_4 (%)	$7. \pm 0.3$
τ_{medio}	33 ± 1

Los trabajos previos^{81, 85} realizados con disoluciones de QDs identificaron las componentes rápidas con la emisión de la relajación radiativa de los electrones al estado fundamental, τ_r , y puede atribuirse a la

recombinación del núcleo al estado inicial. Sin embargo, los electrones de la banda de conducción pueden estar localizados en estados superficiales *trampa* y pueden repoblar la banda de conducción o entrar en estados trampa más profundos, dando lugar a vías de relajación no-radiativa. Las componentes de tiempos de vida más grandes se atribuyeron a la recombinación radiativa de portadores de carga.⁸⁶ Además, se espera una distribución en los tiempos de decaimiento como resultado de la variación de la tasa de decaimiento no radiativo en los QDs debido a la variación del tipo y número de centros que provocan la disminución de la emisión, *quenching*. Una combinación de todos estos procesos, junto con las diferencias en tamaño y forma entre los nanocristales individuales de una población, da lugar a una curva de decaimiento de emisión multiexponencial.

Si se comparan las curvas de decaimiento y sus componentes para los QDs en disolución y en películas LB, se pueden observar claras diferencias, Figura IV.2.23. La parte inicial de la curva disminuye más lentamente en disoluciones que en las películas de QDs. Una explicación cualitativa de este hecho es que en las películas las nanopartículas se encuentran en posiciones fijas y mucho más próximas entre que en disolución, por lo que la interacción entre QDs adyacentes es más probable y da como resultado un rápido decaimiento inicial y una cola de decaimiento más larga.⁷⁸

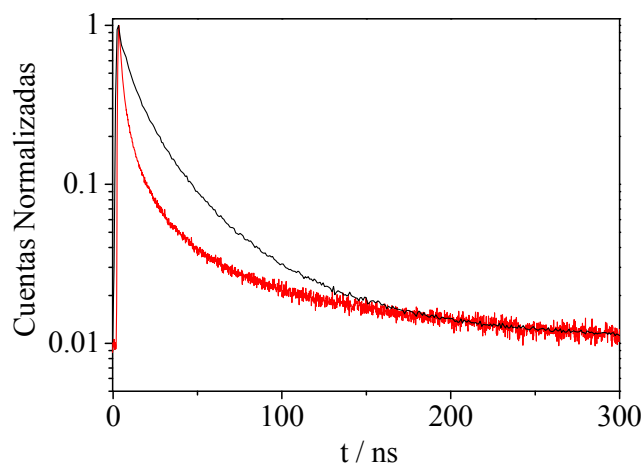


Figura IV.2.23. Curvas de decaimiento de PL normalizado para los QDs disueltos en cloroformo a la concentración de 1×10^{-6} M (línea negra), y una película LB de QDs depositada a $\pi = 26 \text{ mN m}^{-1}$ sobre el sustrato de cuarzo (línea roja).

La parte de la curva de decaimiento más rápida, en el caso de QDs en disolución se atribuye a defectos superficiales producidos por la separación de moléculas de ligando del núcleo del cristal cuando la disolución es muy diluida.⁸⁷ Además, es necesario tener en cuenta que la permitividad relativa del medio también influye de forma considerable en el tiempo de vida de recombinación radiativa⁸⁸, τ_r , que depende de la permitividad relativa del medio, ϵ_1 , y de la permitividad eléctrica relativa de QDs de CdSe, ϵ_2 , a través del factor $[3\epsilon_1/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)]^2$. De este modo, el factor cambia desde ~ 2.6 para el cloroformo ($\epsilon_1 \sim 2.1$; $\epsilon_2 \sim 6$) a ~ 7 para la película cuyo medio es el aire ($\epsilon_1 \sim 1$; $\epsilon_2 \sim 6$), lo que se refleja en un incremento de τ_r desde 10 ns, para los QDs en disolución, hasta 30 ns en las películas.

La técnica de FLIM permite también obtener imágenes de las películas de áreas con dimensiones de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. En nuestro caso se utilizó un tiempo de exposición de 2 ms por pixel. Para cada muestra se han medido, al menos,

cinco áreas distintas para obtener tiempos de vida e imágenes representativas de la superficie. Las medidas se realizaron con una energía de excitación de 108 W cm^{-2} para minimizar los procesos multiexcitónicos que interfieren en el análisis de la dinámica de fotoluminiscencia de los QDs.⁸¹ Con esta energía de excitación se puede obtener intensidad de emisión suficiente como para minimizar la incertidumbre experimental.³⁸

La selección de la longitud de onda a la que se recoge la emisión se realiza a través de varios filtros de paso de banda colocados frente a los fotodiodos de avalancha. Puesto que la emisión que proviene de los defectos superficiales de los QDs se observa a menores energías, y por tanto mayores longitudes de onda, que la recombinación de excitones del núcleo, estas dos emisiones se pueden separar espectralmente realizando medidas con distintos filtros para seleccionar el margen de longitud de onda de emisión. La recolección de la emisión de ambos procesos en la misma curva, hace que el análisis de los decaimientos de PL sea aún más complejo.⁸⁹ Por tanto, se recogen los espectros de emisión de PL en diferentes intervalos de longitud de onda, en la región de emisión del azul y rojo del espectro de PL de los QDs.

El espectro de emisión de los QDs disueltos en cloroformo, Figura IV.2.24, consiste en dos bandas de emisión: una banda intensa a $\sim 580 \text{ nm}$ y una banda ancha y no estructurada centrada a longitudes de onda mayores de $\sim 700 \text{ nm}$. La primera banda de emisión corresponde a la recombinación del excitón, mientras que la banda más ancha se adscribe a la emisión de estados trampa y a los defectos superficiales en la interfase entre las nanopartículas y el medio.⁹⁰⁻⁹² Es interesante observar que la intensidad de la banda de defectos superficiales es mucho menor que la correspondiente a la banda de recombinación del excitón.

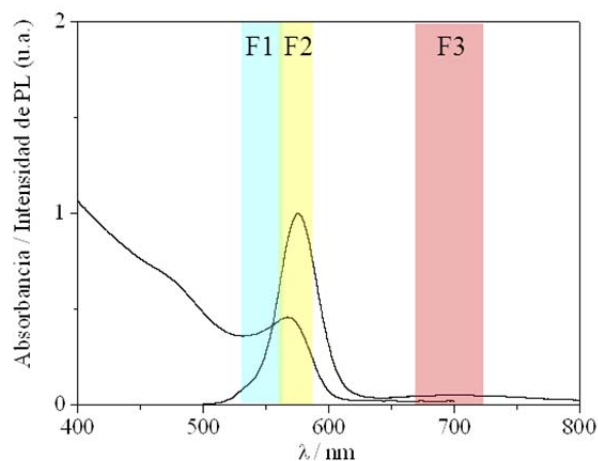


Figura IV.2.24. Gráfico de la longitud de onda seleccionada para recoger la emisión con diferentes filtros de paso de banda: 545 ± 17.5 nm (azul), 575 ± 15 nm (amarillo), 695 ± 27.5 nm (rojo) para los QDs en solución. Se muestran también los espectros de adsorción y emisión de los QDs.

Para evaluar el efecto que producen los defectos superficiales sobre el decaimiento de fluorescencia de los QDs, se han realizado medidas sobre distintas áreas de cada película LB utilizando filtros que dejan pasar luz de distinta longitud de onda. Los filtros de paso de banda utilizados son: filtro (F1) 545 ± 17.5 nm, (F2) 575 ± 15 nm y (F3) 695 ± 27.5 nm. De acuerdo con el espectro de emisión representado en la Figura IV.2.24, los filtros F1 y F2 seleccionan la emisión de la recombinación del excitón del núcleo, mientras el filtro F3 recoge también la emisión de los defectos superficiales de los QDs.

Las curvas de decaimiento recogidas con los tres filtros se presentan en la Figura IV.2.25 y muestran que el decaimiento de PL es muy similar en el margen de emisión recogido con los filtros F1 y F2, excepto por pequeños cambios que pueden deberse a la heterogeneidad de la muestra, o a posibles interferencias en F2 de la emisión de los defectos superficiales. Cuando se recoge la emisión con el filtro F3 que tiene una ventana de transmisión de 668-

723 nm aparecen componentes más lentas características del efecto que sobre la emisión producen los defectos superficiales⁹⁰⁻⁹³. Por tanto, puesto que el objetivo es recoger la emisión de la recombinación evitando al máximo la interferencia de los defectos superficiales⁸⁹, todas las medidas se llevaron a cabo con el filtro de paso de banda F1 cuyo intervalo de longitud de onda va desde 528 a 563 nm.

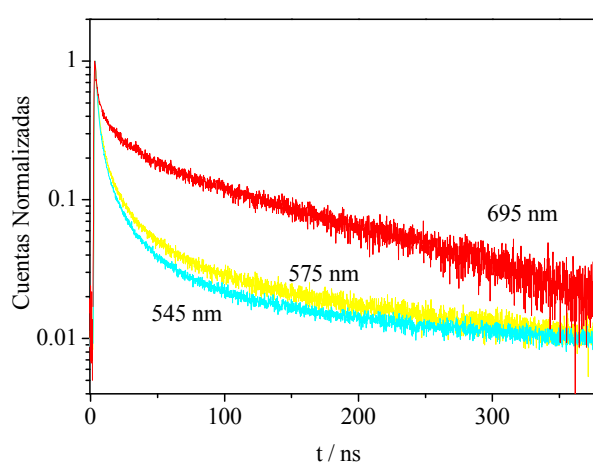


Figura IV.2.25. Curvas normalizadas de decaimientos de PL con diferentes filtros de paso de banda: 545 ± 17.5 nm (azul), 575 ± 15 nm (amarillo), 695 ± 27.5 nm (rojo) para las películas LB de QDs depositadas sobre el sustrato de cuarzo a $\pi = 26 \text{ mN m}^{-1}$.

Fotoluminiscencia de películas LB de QDs adsorbidas sobre moléculas anfífilas

En el estudio preliminar se observó que las películas que producen una mayor intensidad de emisión corresponden a aquellas preparadas mediante la metodología que hemos denominado bicapa. Este resultado concuerda con el trabajo previo que se había realizado con películas de QDs depositados sobre una película LB del polímero PS-MA-BEE.³⁸ Por lo tanto, en el trabajo que se presenta en esta memoria se seleccionó esta metodología utilizando diferentes

moléculas anfífilas coadyuvantes de la adsorción de los QDs sobre cuarzo. Todas las moléculas anfífilas seleccionadas poseen la misma cadena hidrocarbonada formada por 18 átomos de carbono y se diferencian en la naturaleza del grupo hidrófilo. Se pensó en mantener la misma cadena hidrocarbonada que el tensioactivo geminal 18-2-18, ya que como se discutió en las secciones anteriores parece producir una interacción atractiva importante con las cadenas hidrocarbonadas del estabilizante de los QDs (TOPO), por lo tanto se varía la naturaleza de la molécula anfífilica lo que permite estudiar el efecto del grupo hidrófilo sobre la estructura de las películas de QDs. Las moléculas utilizadas para recubrir el sustrato son, el tensioactivo geminal 18-2-18, el polímero PMAO, el tensioactivo bromuro de dioctadecil trimetilamonio (DODAB), y el octadecil tricloro silano (OTS). El tensioactivo DODAB presenta un único grupo polar amonio unido a dos cadenas hidrocarbonadas de 18 átomos de carbono, por lo que podría esperarse de acuerdo a los resultados obtenidos que diera lugar a películas de QDs más empaquetadas que las preparadas sobre el tensioactivo geminal 18-2-18. Por último se escogió octadecil tricloro silano (OTS) porque es una de las moléculas utilizadas con más frecuencia para ^{34, 36} para convertir los sustratos como mica, silicio o vidrio en sólidos más hidrófobos debido a la fuerte interacción entre el grupo silano y los grupos oxigenados presentes en las superficies de estos sólidos que da como resultado la formación de enlaces covalentes Si-O.

Se transfieren las monocapas de estas cuatro moléculas anfífilas sobre el sustrato de vidrio por la metodología LB a la presión superficial de 30 mN m⁻¹, buscando películas densas de estos materiales. Las películas de QDs depositadas a continuación se transfieren a la presión superficial, 9 mN m⁻¹. El análisis de las imágenes, tiempos de vida e intensidades de PL muestran diferencias entre la emisión de fluorescencia de las distintas películas.

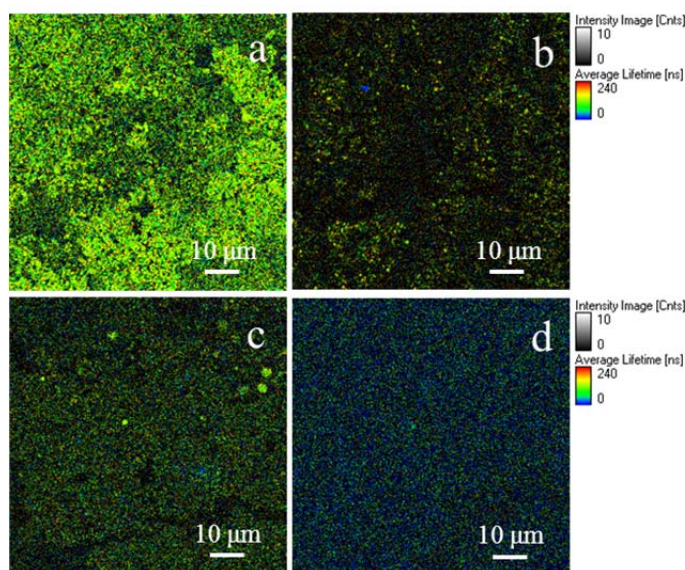


Figura IV.2.26. Imágenes de FLIM de películas LB de QDs depositados a la presión superficial de 9 mN m^{-1} sobre películas LB de: tensioactivo geminal (a), DODAB (b) y OTS (c) y PMAO (d).

Las imágenes de FLIM muestran que el sistema que presenta mayor intensidad de fotoluminiscencia se obtiene al transferir los QDs sobre la película LB de tensioactivo geminal, Figura IV.2.26a. Por el contrario, cuando se transfieren sobre el polímero PMAO, Figura IV.2.26d, la intensidad de fotoluminiscencia es tan pequeña que no es posible discriminar respecto a la señal de ruido de fondo, por lo que no es posible obtener curvas de decaimiento que permitan el correcto análisis para esta muestra. Algo parecido ocurre con los decaimientos de fluorescencia de las películas de QDs depositadas sobre DODAB y PMAO, aunque en estos casos es posible obtener una señal algo más intensa que incluso puede analizarse con una función multiexponencial.

Se obtuvieron curvas de decaimiento en distintas regiones de cada una de estas tres películas para observar si las propiedades son similares en las distintas zonas. En la Figura IV.2.27 se muestran los decaimientos obtenidos en cinco regiones diferentes de la misma muestra. Las curvas de decaimiento de

las diferentes áreas coinciden dentro del margen de error experimental, aunque la mayor convergencia se observa en las películas preparadas al depositar QDs sobre el geminal. Esto parece indicar que esta película es la más homogénea de las tres.

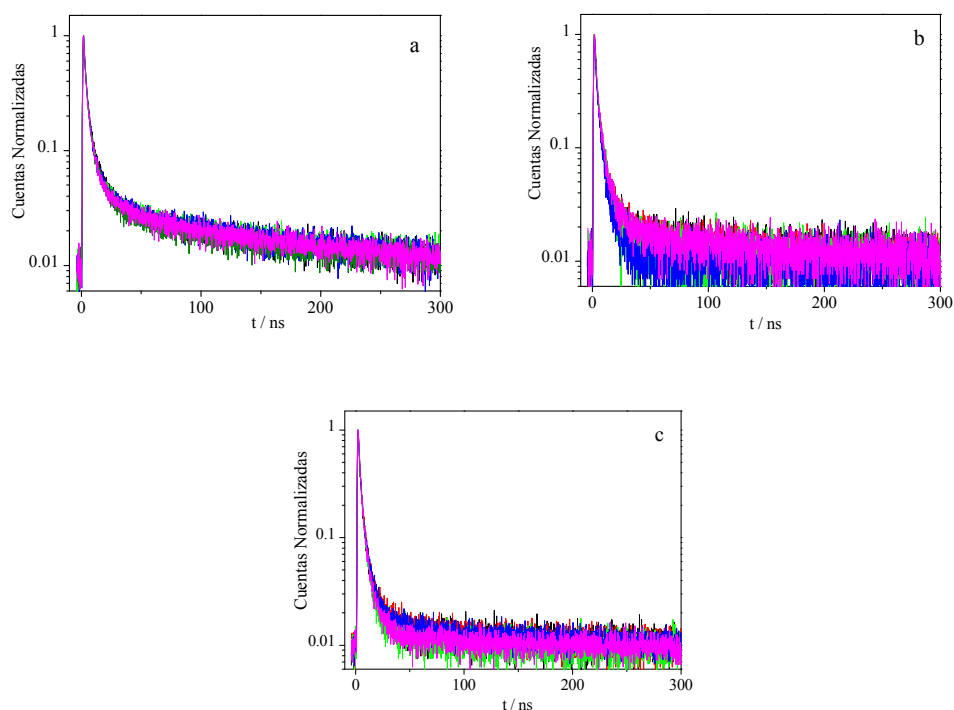


Figura IV.2.27. Curvas de decaimientos de PL normalizadas para cinco regiones distintas en las películas de QDs a 9 mN m^{-1} : sobre tensioactivo geminal (a), DODAB (b) y OTS (c).

Para confirmar este hecho se obtuvieron las imágenes de TEM de estas películas. A efectos comparativos, en la Figura IV.2.28 se presentan dichas imágenes junto a la correspondiente a la película de QDs depositados sobre el polímero PMAO, Fig. IV.2.28d. A la vista de estas imágenes, es posible concluir que la molécula utilizada para recubrir el sólido que da lugar a las películas de QDs más ordenadas es la del tensioactivo geminal. Como ya se explicó en la sección IV.2.2 de esta memoria, el análisis de las imágenes obtenidas por TEM de estas películas mostró que las nanopartículas poseen una

ordenación hexagonal con una distancia interpartícula de 1.7 nm. Las imágenes de TEM muestran que en las películas de QDs depositados sobre OTS y PMAO, Figuras IV.2.28 c y d, respectivamente, se forman pequeños clúster de QDs que pueden ser responsables del *quenching* de fluorescencia observado en estas muestras. Finalmente, la película preparada sobre el tensioactivo DODAB, Figura IV.2.28b, muestra dominios en los que los QDs están separados distancias inferiores a la separación que poseen en la película sobre el tensioactivo geminal, esta pudiera ser la razón de la pequeña intensidad de fluorescencia emitida por los QDs en esta película.

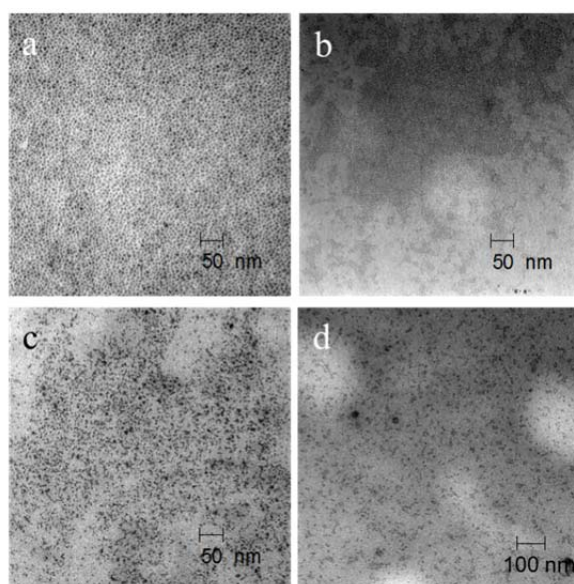


Figura IV.2.28. Ejemplos de las imágenes de TEM obtenidas para las películas de QDs depositados a la presión superficial de 9 mN m^{-1} sobre películas LB de: tensioactivo geminal (a), DODAB (b), OTS (c) y PMAO (d). El área que se muestra en las imágenes de TEM corresponde aproximadamente a 1 pixel en las imágenes de FLIM.

Se realizó el ajuste de las curvas correspondientes a los QDs depositados sobre el tensioactivo geminal, DODAB y OTS que son las curvas

que presentan una intensidad suficiente como para poder analizarlas, observando que se requieren, tres funciones exponenciales para interpretar las curvas correctamente. En la Tabla IV.2.5 se presenta el valor promedio de cada tiempo y de su amplitud, calculado utilizando los valores correspondientes a las distintas zonas analizadas de cada muestra.

Tabla IV.2.5. Resultados del análisis multiexponencial para los distintos sistemas. Los valores de chi-cuadrado, χ^2 , son próximos a 1, y los residuales indican un buen ajuste a los datos experimentales.

	QDs//Geminal	QDs//DODAB	QDs//OTS
τ_1 / ns	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.4
f_1 (%)	22 ± 2	25 ± 4	26 ± 5
τ_2 / ns	6.0 ± 0.3	5.0 ± 0.6	3.5 ± 0.9
f_2 (%)	32 ± 3	48 ± 9	55 ± 5
τ_3 / ns	105 ± 4	86 ± 9	65 ± 10
f_3 (%)	46 ± 4	22 ± 2	20 ± 2
τ_{medio}	50 ± 3	22 ± 10	16 ± 8

Los resultados muestran que los decaimientos más lentos son los correspondientes a las películas de QDs depositados sobre el tensioactivo geminal. Por otro lado, la intensidad de emisión de estas películas es significativamente mayor que para el resto de películas. Esto parece indicar que los procesos de *quenching* de fluorescencia son más efectivos en las películas de QDs preparadas sobre OTS y DODAB que sobre el tensioactivo geminal y pueden atribuirse a la formación de los pequeños clúster de QDs muy empaquetados observada mediante TEM en las películas de QDs sobre OTS y DODAB, en contraste con las películas de QDs sobre el tensioactivo geminal que presentan una mayor organización y separación entre las partículas.

A la vista de los resultados, y teniendo en cuenta que la mayor intensidad de emisión la presentaban los QDs depositados sobre la película LB

del tensioactivo geminal, se decidió llevar a cabo un estudio más profundo y detallado de la emisión de fotoluminiscencia de estas películas. El primer paso fue estudiar el efecto de la concentración superficial de QDs sobre las propiedades de fluorescencia de las películas y se ha comparado con los resultados obtenidos, en las mismas condiciones, para las películas LB de QDs depositados directamente sobre el sustrato.

Fotoluminiscencia de películas LB de QDs sobre tensioactivo geminal

Se transfirieron monocapas de Langmuir de distinta densidad superficial controlada mediante el valor de la presión superficial desde la interfase aire-agua hasta la película LB del tensioactivo geminal. Las concentraciones superficiales de las películas de QDs transferidas corresponden a las presiones superficiales de 5, 9 15 y 26 mNm^{-1} . Las imágenes representativas de estas películas obtenidas mediante FLIM se presentan en la Figura IV.2.29. Las imágenes correspondiente a la monocapa de QDs de presión superficial de 5 mN m^{-1} muestra zonas no recubiertas, probablemente porque a esta concentración superficial no hay QDs suficientes como para recubrir completamente el sólido. Al aumentar la presión superficial de la monocapa hasta 9 mN m^{-1} , se observa que el recubrimiento aumenta respecto al que posee la anterior película, y si la concentración superficial se sigue aumentando hasta 15 mN m^{-1} , comienzan a observarse zonas oscuras, que son las que predominan cuando la presión superficial de la monocapa aumenta hasta 26 mN m^{-1} .

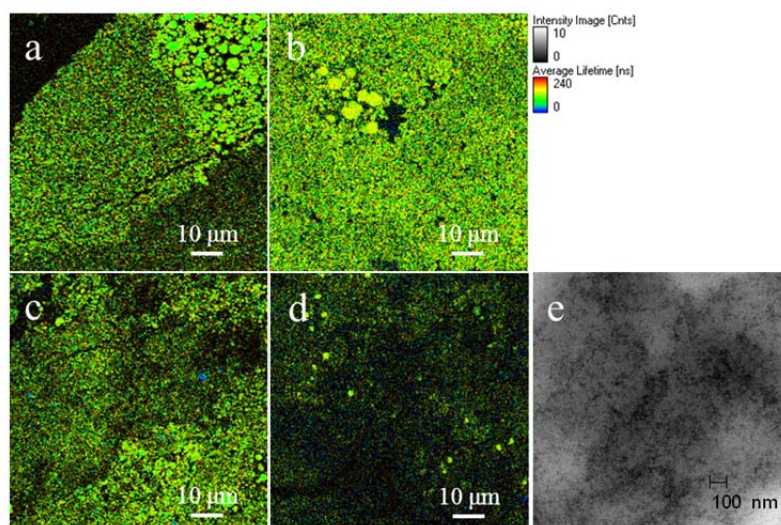


Figura IV.2.30. Imágenes de FLIM (a-d) y TEM (e) de películas LB de QDs transferidas a las presiones superficiales de 5 (a), 9 (b), 15 (c) y 26 (d, e) mN m^{-1} sobre la película LB de tensioactivo geminal depositada a 30 mN m^{-1} .

Otra información que puede extraerse de las imágenes obtenidas mediante FLIM tiene que ver con tiempo de vida de emisión, que está relacionado con el color de las distintas regiones de cada imagen. Al comparar las imágenes de las películas se observa que aquellas preparadas a 5, 9 y 15 mN m^{-1} muestran un tiempo de vida muy similar, correspondiente al color amarillento verdoso en la escala de la imagen, mientras que en la imagen a 26 mN m^{-1} este color no predomina.

Para cuantificar los dos hechos detectados a través de la simple inspección visual de las imágenes, se determinó en primer lugar la intensidad de emisión de PL total de las imágenes, que se ha representado en la Figura IV.2.30, donde las barras de error representan la desviación estándar de cinco áreas de la muestra y, en segundo lugar, se analizaron las curvas de decaimiento de fluorescencia obtenidas para las distintas películas. Un ejemplo representativo de estas curvas se presenta en la Figura IV.2.31.

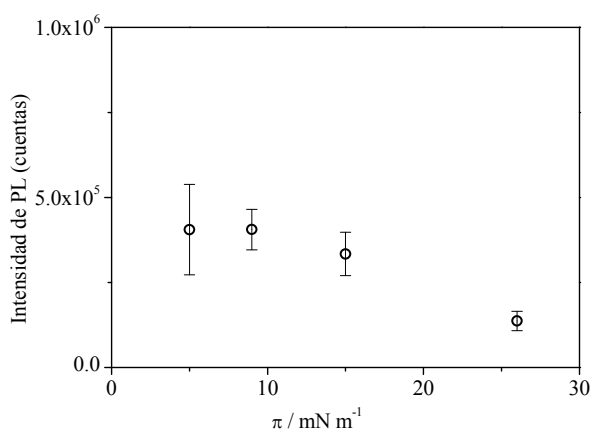


Figura IV.2.30. Intensidad de fotoluminiscencia total de las imágenes frente a la presión superficial de deposición de los QDs sobre el sólido recubierto con tensioactivo geminal.

Los resultados de la intensidad de emisión de las distintas películas, representada frente a la presión superficial en la Figura IV.2.30, confirman las conclusiones obtenidas de las imágenes. Como se observa en la Figura IV.2.30, la intensidad de emisión es similar para las películas preparadas con monocapas de Langmuir de presión superficial 5, 9 y 15 mN m⁻¹, que presentan una distribución de partículas regular y empaquetada hexagonalmente. Mientras, la intensidad disminuye a presiones superficiales más altas, de 26 mN m⁻¹, donde se observan *clusters* de QDs (Figura IV.2.30e) que podrían actuar como trampas de energía disminuyendo la intensidad de emisión de PL. Este comportamiento se ha observado en el trabajo previo de películas LB de QDs con el polímero PS-MA-BEE³⁸, y también por otros autores que mostraron la existencia de *quenching* de PL en pequeños *clusters* de QDs.⁹⁴ La estabilización de estados cargados no emisivos a través de interacciones de Coulomb entre los QDs parece ser la responsable de este comportamiento.^{82, 95-}

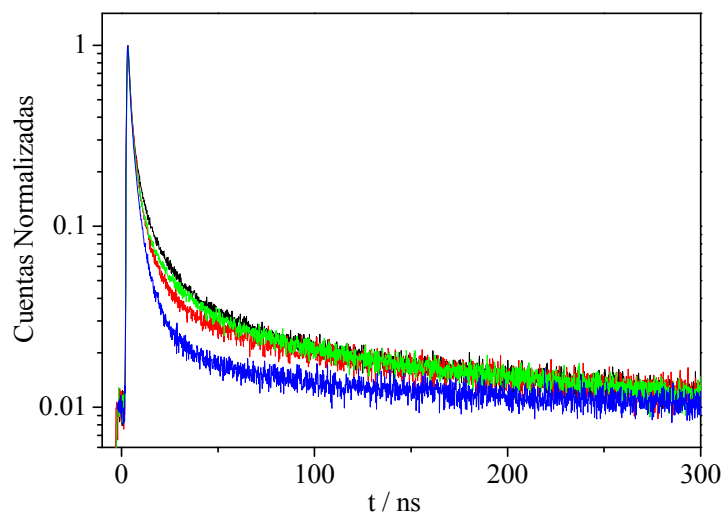


Figura IV.2.31. Curvas de decaimiento de las imágenes de películas de QDs a las presiones superficiales de 5 mN m^{-1} (línea negra), 9 mN m^{-1} (línea roja), 15 mN m^{-1} (línea verde) y 26 mN m^{-1} (línea azul) sobre la película LB de tensioactivo geminal a 30 mN m^{-1} .

Respecto al efecto de la concentración superficial sobre los decaimientos de emisión de fluorescencia, también parecen claras las diferencias. De acuerdo con las curvas presentadas en la Figura IV.2.31 la curvatura es diferente, y las mayores diferencias se observan en la curva correspondiente a las películas de QDs más densas, 26 mN m^{-1} . Para visualizar estas diferencias se realiza el análisis multiexponencial de estas curvas. A continuación se representa el valor de los tiempos de vida de emisión frente a su amplitud. En estas curvas, como ya se comentó anteriormente, el mejor ajuste corresponde a la suma de tres funciones exponenciales. Con el objetivo de visualizar mejor el efecto, se ha obtenido el valor promedio de los dos tiempos de vida pequeños utilizando sus respectivas amplitudes, y se presentan junto con el tiempo de vida del proceso más lento, que en estas películas corresponde a $\tau > 40 \text{ ns}$. Esta representación se muestra en la Figura IV.2.32.

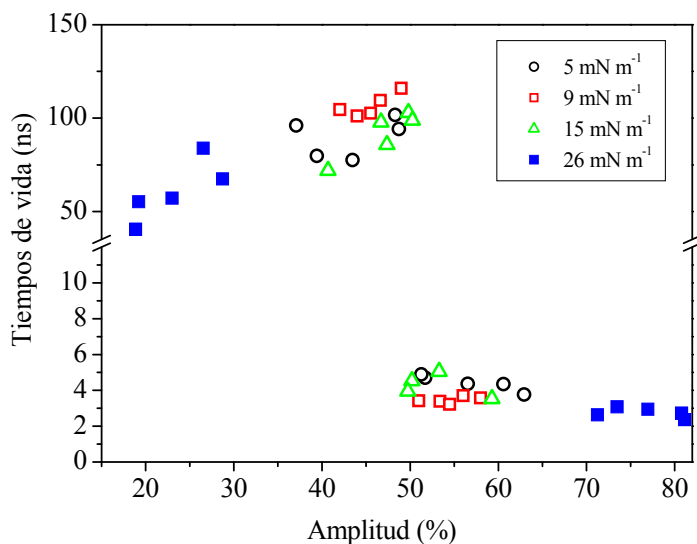


Figura IV.2.32. Tiempos de vida de fluorescencia frente a sus amplitudes, obtenidos del análisis multiexponencial del decaimiento, para las películas de QDs a las presiones superficiales de 5, 9, 15 y 26 mN m^{-1} depositadas sobre la película LB de tensioactivo geminal. Los dos tiempos pequeños del decaimiento se han promediado utilizando sus amplitudes (parte inferior del gráfico), y se representan junto con el tiempo largo (parte superior del gráfico).

Los resultados representados en la Figura IV.2.32 muestran que en las películas que contienen una mayor densidad de QDs, presión superficial de 26 mN m^{-1} , predomina los procesos más rápidos, mientras que para el resto de películas los procesos más rápidos son similares en amplitud al proceso más lento.

Para interpretar el efecto que produce la capa de tensioactivo sobre las propiedades de fotoluminiscencia de los QDs es necesario comparar con las propiedades de las películas de QDs depositadas directamente sobre el sustrato. Por ese motivo se obtuvieron las imágenes de FLIM de películas de QDs preparadas a partir de monocapas de Langmuir de presión superficial de 5, 9 y

26 mN m^{-1} directamente depositadas sobre el sólido. Imágenes representativas de estas películas se presentan en la Figura IV.2.33.

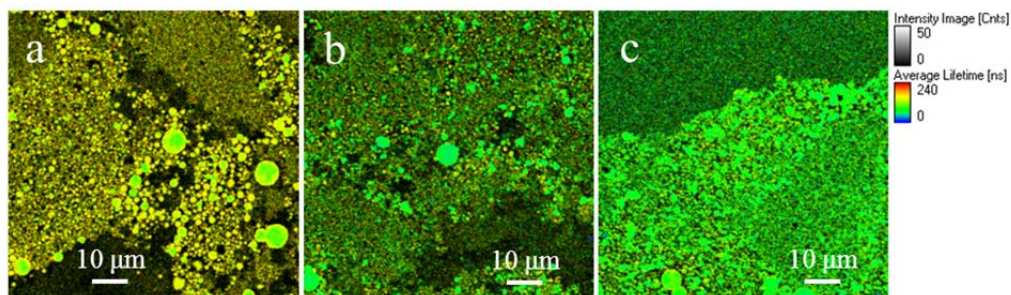


Figura IV.2.33. Imágenes de FLIM de películas LB de QDs transferidas sobre el sustrato a las presiones superficiales de 5 (a), 9 (b) y 26 (c) mN m^{-1} .

La inspección visual de estas imágenes permite sacar ciertas conclusiones, la primera es que en estas películas se observa la existencia de agregados de tipo esférico. Estos agregados podrían corresponder a los agregados 3D que se observaron en las imágenes obtenidas mediante AFM, Figura IV.2.5. Por otra parte, el brillo de las imágenes parece mayor que el brillo de las imágenes obtenidas para las películas de QDs sobre el tensioactivo geminal. Puesto que el brillo está relacionado con la intensidad emitida, este comportamiento indica que la intensidad emitida es superior en las películas depositadas directamente sobre el sustrato que cuando se depositan sobre el tensioactivo. Para cuantificar este efecto, en la Figura IV.2.34 se representa el valor de la intensidad de fotoluminiscencia frente a la presión superficial de la monocapa de QDs depositada sobre el sustrato con y sin recubrir con tensioactivo geminal. Como se observa en la Figura IV.2.34, la intensidad emitida es mayor en el caso de los QDs depositados directamente sobre el soporte sólido que sobre el tensioactivo. Este efecto podría deberse a que este tipo de agregado bloquea alguna de las rutas que compiten con la emisión de

fluorescencia. Un intento de explicar este fenómeno se presentará en la próxima sección.

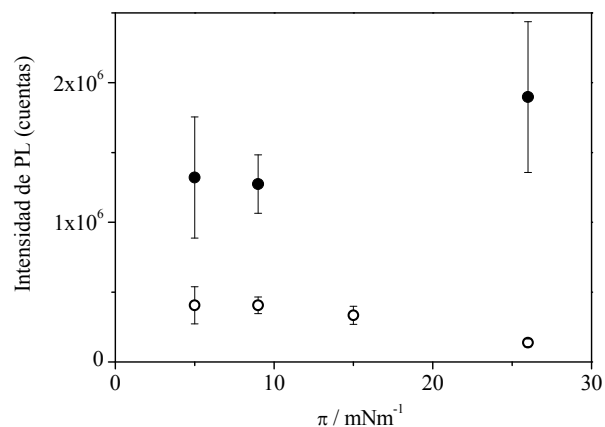


Figura IV.2.37. Intensidad de fotoluminiscencia total de las imágenes frente a la presión superficial de deposición de los QDs sobre el sustrato (●), y sobre el sustrato recubierto con la película de tensioactivo geminal (○).

Se analizaron las curvas de decaimiento de fluorescencia con un análisis multiexponencial. Algunas curvas se presentan en la Figura IV.2.35

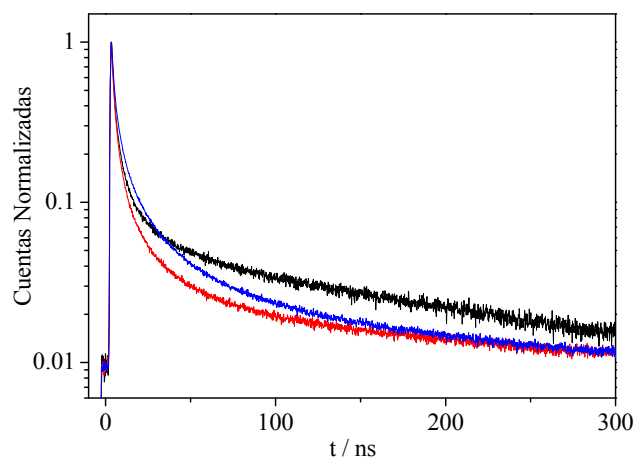


Figura IV.2.35. Curvas de decaimiento de las imágenes de películas de QDs a las presiones superficiales de 5 mN m^{-1} (línea negra), 9 mN m^{-1} (línea roja) y 26 mN m^{-1} (línea azul)

Como en los casos anteriores el mejor ajuste requiere al menos de 3 funciones exponenciales. Para poder visualizar las diferencias entre las distintas muestras se ha representado el valor promedio correspondiente a los dos procesos rápidos y el de la componente más lenta frente a sus respectivas amplitudes. La representación se recoge en la Figura IV.2.36.

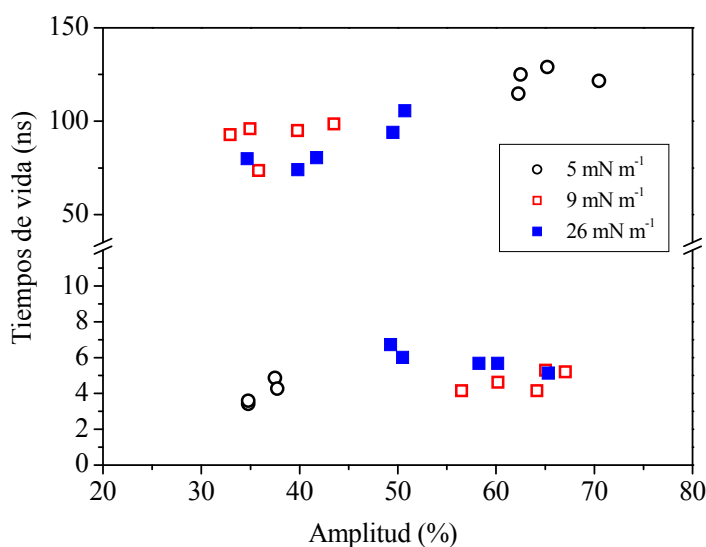


Figura IV.2.36. Tiempos de vida de fluorescencia frente a sus amplitudes, obtenidos del análisis multiexponencial del decaimiento, para las películas de QDs a las presiones superficiales de 5, 9, y 26 mN m⁻¹ depositadas sobre el sustrato de cuarzo. Los dos tiempos pequeños del decaimiento se han promediado utilizando sus amplitudes (parte inferior del gráfico), y se representan junto con el tiempo largo (parte superior del gráfico).

Los resultados muestran una tendencia diferente en el caso de la película obtenida transfiriendo una monocapa de presión superficial de 5 mN m⁻¹. En este caso la componente más lenta tiene un peso mayor en el decaimiento que la componente rápida. El comportamiento es el contrario en las otras dos películas que contiene una mayor concentración superficial de QDs. Una primera interpretación nos llevaría a pensar que en la película de menor concentración superficial (5 mN m⁻¹) los procesos característicos de los

QDs aislados, que inducen decaimientos más lentos, tienen una contribución mayor, como se observaba en la Figura IV.2.23 donde se compara el decaimiento de QDs en disolución frente al de una película LB de QDs. Por tanto, una mayor agregación promueve una disminución del tiempo de vida de emisión, en concordancia con los resultados descritos en bibliografía.⁸² En un intento de demostrar esta afirmación se comparan las curvas de decaimiento de fluorescencia de dos zonas correspondientes a una región con agregados 3D (Figura IV.2. 37a), y a otra con menor agregación (Figura IV.2. 37b). En estas figuras las regiones analizadas se enmarcan dentro de un círculo. Las curvas de decaimiento se presentan en la Figura IV.2. 37c.

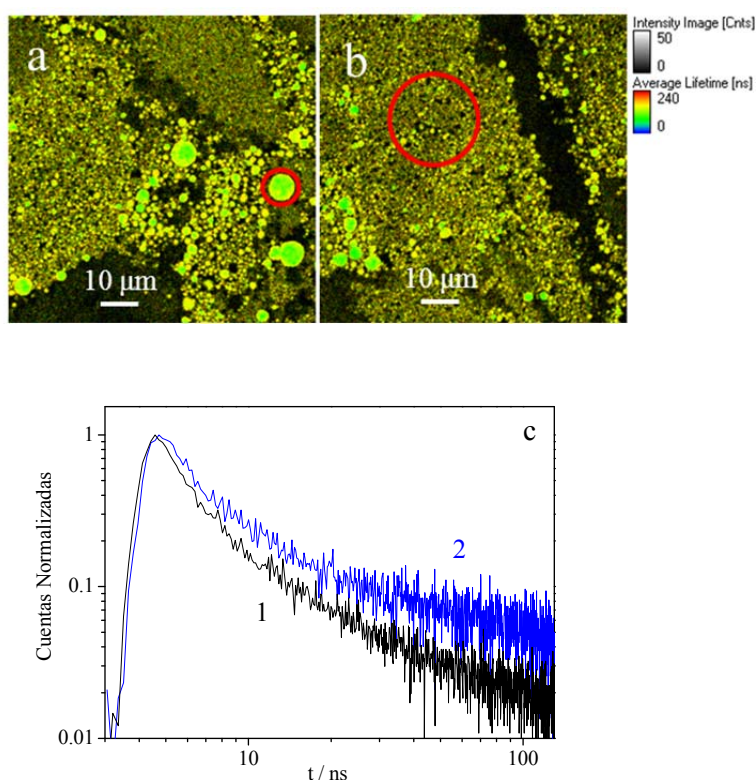


Figura IV.2.37 Imágenes de FLIM (a,b) y curvas de decaimiento de fluorescencia (c) de regiones con estructuras diferentes encontradas en la películas de QDs a la presión superficial de 5 mN m^{-1} : zona con agregados (línea 1, negra), y zona sin agregados (línea 2, azul).

Como se observa en la Figura IV.2.37c, la emisión de fluorescencia es más rápida en las zonas en las que existen agregados 3D.

Interpretación de la dinámica de fotoluminiscencia de las películas de QDs

Como se ha comentado anteriormente, la dinámica de PL de los QDs en la escala de tiempo de ns a μ s es intrínsecamente compleja debido al importante papel que juegan los defectos superficiales y los estados con trampas de carga en la relajación del estado excitado.^{81, 89, 91, 98, 99}. Estos efectos aumentan en el caso de que los QDs estén depositados sobre sólidos formando películas delgadas, ya que aumenta la posibilidad de transferencia de energía entre los QDs, debido a las pequeñas distancias interpartícula en las regiones de la película más empaquetadas. Basándonos en una serie de resultados y de modelos para interpretar la cinética de emisión de QDs depositados en películas delgadas sobre el polímero PS-MA-BEE, se ha propuesto en un modelo que puede esquematizarse en la Figura IV.2.38.⁴³ En dicho modelo se considera que además del proceso de recombinación radiativa, existen otros procesos que compiten con la emisión de fluorescencia. Estos procesos son, las trampas de portadores de carga en los defectos superficiales de los QDs, k_{ed} ; la transferencia de carga con los orbitales de los ligandos, k_{ct} ; la relajación al estado fundamental desde estados correspondientes a nanopartículas con distintos defectos superficiales, k_{dg} y desde los estados atrapados de carga, k_{bg} . La relajación a estados de QDs con defectos superficiales conlleva una disminución de la emisión de fluorescencia, *quenching*, por la recombinación del excitón desde el límite de banda, k_{ed} , promoviendo un decaimiento del estado excitado más rápido. El origen de los defectos superficiales puede ser muy variado, y va desde defectos propios como son vacantes del metal o enlaces del ligando defectuosos,¹⁰⁰ hasta procesos de desprendimiento de las moléculas de ligando, este último observado en las disoluciones de QDs en

disoluciones.⁸⁷ Otros procesos de recombinación no radiativa como la relajación de portadores de carga y procesos multiexcitónicos pueden también contribuir a decaimientos del estado excitado más rápidos. En el caso particular de las películas de QDs depositadas sobre sólidos hay que añadir la posibilidad de migración de energía y estados atrapados de carga entre los QDs debido a un empaquetamiento compacto de las partículas. En el trabajo previo llevado a cabo con los QDs depositados sobre el polímero PB-MA-BEE se observó que el proceso de transferencia de energía es la principal vía de pérdida de emisión de fluorescencia, que además se ve incrementada cuando en la película se observan clúster en 2D. El empaquetamiento compacto de las nanopartículas también da lugar a *quenching* de fotoluminiscencia debido a la estabilización de estados cargados no emisivos por interacciones coulombianas entre los QDs que forman el clúster.^{82, 95, 96} La estabilización coulombiana de estados cargados solamente produce *quenching* si favorece la recombinación de carga al estado fundamental, respecto al estado excitado, k_{be} . Finalmente, la luminiscencia retardada debido a transferencia de carga y captura en los QDs (k_{ct} y k_{be}) es la principal contribución de QDs aislados o regiones compactas sin trampas, que no sufren *quenching* de fluorescencia. Esta emisión explica el comportamiento multiexponencial observado en los decaimientos de PL de cientos de ns en adelante y que está asociado a una tasa de decaimiento lenta.

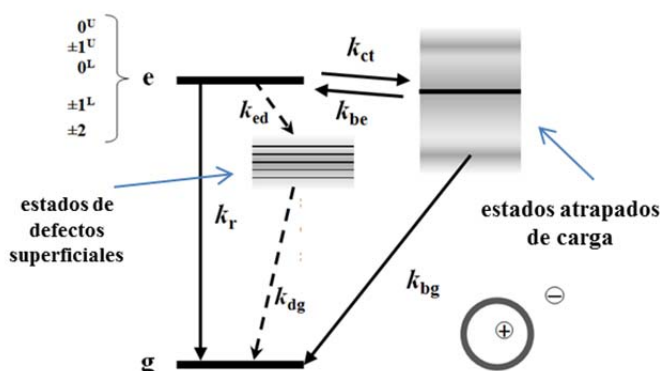


Figura IV.2.38. Esquema simplificado de varios procesos involucrados en la dinámica de fotoexcitación de los QDs. (Martín-García, 2013³⁸, Jones, 2010⁷⁷).

A la vista de este complejo escenario, es evidente que la separación que se hace en la Figura IV.2.38 entre *estados de defectos superficiales* y *estados de carga atrapada* es sólo una distinción formal, ya que los estados de defectos superficiales pueden tener separación de cargas que se encuentran atrapadas en la superficie. La clave para entender el significado del esquema es considerar que los estados que hemos denominado *estados con defectos superficiales* pueden ser emisivos y que su espectro se observa a energía más baja que el espectro relativo a la emisión desde los estados de excitón, este hecho ya se comentó al analizar los espectros de emisión presentados en la Figura IV.2.24 de esta memoria. Estos estados contribuyen a la desactivación de la fluorescencia proveniente de los estados excitónicos con una componente muy rápida. Se distinguen estos estados de los que denominamos *estados de carga atrapada* en que, en estos últimos, la carga queda atrapada en la superficie de la nanopartícula y pueden recombinarse al estado excitado del núcleo de la nanopartícula dando lugar a una emisión retrasada, *delayed fluorescence*, que se manifiesta en una componente lenta del decaimiento que generalmente se interpreta como una ley de potencia.⁹⁸

Con todo lo explicado hasta el momento la emisión de fluorescencia de los QDs en películas delgadas es un proceso realmente complejo en el que hay procesos interrelacionados difíciles de considerar a la hora de proponer un modelo teórico. Sin embargo, para interpretar la compleja emisión de las películas de QDs preparadas con ayuda del polímero PS-MA-BEE propusimos un modelo³⁸ que nos permitió relacionar los procesos de transferencia de energía y carga con la morfología de las películas, y que puede ser útil para interpretar los resultados que se han obtenido con este nuevo sistema.

Para llevar a cabo la interpretación mediante este modelo es necesario hacer unas consideraciones previas. Respecto a la componente debida a la emisión desde los denominados *estados con defectos superficiales*, como se demostró en los espectros presentados en la Figura IV.2 24, la emisión desde estos estados se produce a valores de longitudes de onda superiores a 650 nm, por lo tanto a longitudes de onda superiores a la emisión debida a los estados excitónicos del núcleo de las nanopartículas. Puesto que en nuestros experimentos se ha trabajado con un filtro F1 que tiene una ventana de transmisión entre 528 a 563 nm, la radiación correspondiente a la emisión de los estados con defectos superficiales está prácticamente eliminada, aunque una pequeña interferencia se puede observar en todos los decaimientos y corresponde a la componente de tiempo de vida muy pequeño, $\tau < 1-2$ ns. Por ese motivo en el análisis no se considerarán las partes iniciales de las curvas de decaimiento $t < 10$ ns, que corresponden al proceso rápido de desactivación debido a la relajación desde estados con defectos superficiales, para centrarnos exclusivamente en las componentes más lentas que corresponden al proceso de emisión desde los estados excitónicos del núcleo de la partícula y los procesos asociados a esa emisión. En el margen de tiempo analizado, entre 10 y unos cientos de ns, la curvatura de las curvas de decaimiento es muy pronunciada y pueden observarse diferencias dependiendo del tipo de película, siendo las

diferencias más acentuadas en las curvas correspondientes a las regiones en las que hay agregados 3D, observados en las películas de los QDs depositados directamente sobre el sustrato. Con todas estas consideraciones, se ajustaron las curvas de decaimiento de fluorescencia de las películas de QDs al modelo que se detalla a continuación. El modelo considera dos contribuciones independientes, denominadas $S(t)$ y $C(t)$, respectivamente.

$$D(t) = \sigma S(t) + (1 - \sigma) C(t). \quad [\text{IV.2.6}]$$

El primer término, $S(t)$, describe la emisión desde los estados excitónicos y puesto que esta emisión está sometida a procesos de recombinación de los estados con cargas atrapadas y los estados excitónicos del núcleo, se utilizó para describirlo el modelo de Tachiya-Mozumder.^{87, 101} Este modelo considera el mecanismo de captura de carga como debida a un efecto túnel del electrón hacia una distribución uniforme de trampas. De acuerdo con este modelo la función de decaimiento se calcula por una función de Laplace inversa:

$$\hat{S}(s) = \frac{1}{s + k_r + k_{ct} (\tau_0 s)^\mu}, \quad [\text{IV.2.7}]$$

En esta función aparecen tres parámetros ajustables, la tasa de recombinación radiativa k_r , el término de la tasa de transferencia de carga $\tau_0^\mu k_{ct}$, y un exponente de ley de potencia $1 + \mu$. El valor tomado inicialmente en los ajustes para k_r^{-1} fue de 30 ns. Este valor se ha estimado del ajuste de k_r^{-1} en los decaimientos de PL QDs disueltos en cloroformo y corregidos para medio dieléctrico en la película. El término de tasa de transferencia de carga $\tau_0^\mu k_{ct}$ se varió para ajustarse al comportamiento observado a valores de tiempo grandes en los decaimientos de las películas. La estimación inicial del

exponente $1 + \mu \sim 2$ también se basa en los resultados de decaimiento de PL de QDs de disolución de cloroformo. Utilizando $1 + \mu \sim 2$, o el equivalente $\mu \sim 1$, en la ecuación IV.2.7 se obtiene:

$$S(t) \approx \exp[-k_r/(1 + k_{ct}\tau_0) \times t] \quad [\text{IV.2.8}]$$

La ecuación IV.2.8 predice un decaimiento que sigue una ley de tipo exponencial, de acuerdo con los resultados observados a tiempos grandes en todas las curvas de decaimiento de fluorescencia de las películas de QDs.

El término $C(t)$ describe la componente relacionada con la transferencia de energía y en este caso se utilizó el modelo propuesto por Fayer et al.^{102, 103} para interpretar la transferencia de energía dentro de un sistema 2D en el que las especies dador y aceptor están distribuidas aleatoriamente en el plano. En estas condiciones, la función de Green $G^s(r - r', t)$ utilizada para calcular la probabilidad de que la excitación ocurra en el sitio excitado inicial al tiempo t viene dada por la siguiente ecuación en el dominio de Laplace,

$$\hat{G}^s(\epsilon) + (2^{1/3}\pi/3^{3/2}\tau_D^{1/3}\epsilon)(C_D + 2^{2/3}C_T)[\hat{G}^s(\epsilon)]^{1/3} - 1/\epsilon = 0 \quad [\text{IV.2.9}]$$

donde τ_D es el tiempo de vida del dador, C_D y C_T las concentraciones reducidas de dadores y aceptores trampas, respectivamente. En la ecuación IV.2.9 la probabilidad $P_D(t)$ de que la excitación esté en el conjunto de dadores a un tiempo t se obtiene de la transformada inversa de:

$$\hat{G}^D(0, \epsilon) = \hat{G}^s(\epsilon) / \left\{ 1 - (2^{1/3}\pi C_D / 3^{3/2} \tau_D^{1/3}) [\hat{G}^s(\epsilon)]^{1/3} \right\} \quad [\text{IV.2.10}]$$

La correspondiente ley de decaimiento se obtiene multiplicando $P_D(t)$ por un decaimiento exponencial con el tiempo de vida del dador:

$$C(t) = \exp(-t/\tau_D) \times P_D(t) . \quad [\text{IV.2.11}]$$

En los ajustes realizados a las curvas de decaimiento se asume en la ecuación IV.2.8 la aproximación para el decaimiento individual de QDs en el tiempo de escala de cientos de ns, lo cual implica que el tiempo de vida del dador es $\tau_D \sim k_r^{-1}(1 + k_{ct}\tau_0)$. Las concentraciones reducidas C_D y C_T se definen por:

$$C_D = \pi(R^{DD})^2 \rho_D \quad , \quad C_T = \pi(R^{DT})^2 \rho_T, \quad [\text{IV.2.12}]$$

donde R^{DD} y R^{DT} son el radio de Förster para la transferencia de energía dador-dador y dador-trampa, ρ_D y ρ_T son la densidad de dadores y trampas, respectivamente. Aunque la distancia interpartícula sea comparable al tamaño de los QDs, se ha mostrado que la aproximación dipolar en la teoría de Förster describe razonablemente bien la transferencia de energía de excitación entre QDs o entre QDs y moléculas fluorescentes.^{104, 105} En el ajuste de las curvas se trataron los términos C_D y C_T como parámetros ajustables.

Los decaimientos de PL de las películas de QDs se describen sólo de forma aproximada con la ecuación IV.2.6 debido a dos razones: 1) a valores de tiempo muy pequeños (por debajo de 10 ns) los defectos superficiales contribuyen a un decaimiento rápido de estado excitado y 2) el modelo considerado para las regiones compactas, $C(t)$, no tiene en cuenta efectos límite debido al tamaño finito del dominio. A pesar de no considerar estos dos efectos, la descripción aproximada con la ecuación IV.2.6 permite estudiar la dinámica de PL de las películas de QDs utilizando sólo unos pocos parámetros ajustables que arrojan luz sobre los procesos físicos que tiene lugar en el sistema estudiado.³⁸

Una vez descrito brevemente el modelo que se utilizará para interpretar los decaimientos de fluorescencia se pasará a realizar el ajuste de los resultados experimentales a este modelo. En el trabajo que se presenta se analizarán los decaimientos correspondientes a zonas en las que la morfología de la película es muy diferente. Se han seleccionado regiones en las que se observan agregaciones 3D y otras en las que los QDs están distribuidos de una manera más homogénea y organizada. Las primeras pertenecen fundamentalmente a las películas de QDs depositados directamente sobre el sustrato sólido, aunque ha sido posible seleccionar alguna región en la que se observan agregados en una película de QDs depositados sobre el tensioactivo geminal. Por el contrario, las regiones de QDs más organizados corresponden a las películas de QDs depositadas sobre el tensioactivo geminal 18-2-18.

Se comienza presentando en la Tabla IV.2.6 los valores de los parámetros obtenidos en el ajuste de los resultados correspondientes a los decaimientos en las películas de QDs depositadas directamente sobre el sustrato a la ecuación IV.2.6. Las regiones corresponden a la película preparada al depositar una monocapa de QDs a la presión de 5 mN m^{-1} directamente sobre cuarzo. En la Figura IV.2.38 se indican las zonas analizadas. La denominación de cada área se indica en la Tabla IV.2.6 para poder identificar la región a la que corresponden los parámetros.

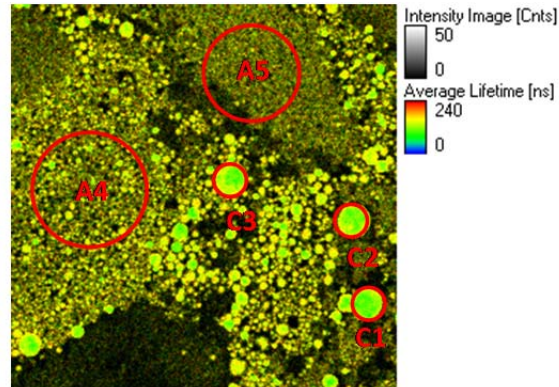


Figura IV.2.38. Imagen obtenida mediante FLIM de una película de QDs depositada directamente sobre el sustrato de cuarzo a la presión de 5 mN m^{-1} .

Tabla IV.2.6. Parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales a la ecuación IV.2.6 para los decaimientos de PL de las áreas señaladas en la Figura IV.2.39.

	C1	C2	C3	A4	A5
k_r^{-1} (ns)	30.23	30.27	30.19	29.98	30.11
$\tau_0^\mu k_{ct}$	2	2	1.85	1.93	2.24
$1 + \mu$	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
σ	0.236	0.225	0.264	0.302	0.311
C_D	3.27	3.28	3.35	3.28	3.31
C_T	0.350	0.331	0.386	0.625	0.595
χ^2	1.192	1.253	1.122	1.083	1.036

A la vista de los parámetros obtenidos en el proceso de ajuste es interesante hacer ciertas consideraciones. En primer lugar se observa que los valores de los parámetros k_r^{-1} , $\tau_0^\mu k_{ct}$ y $(1 + \mu)$ son independientes de la región considerada. Además el valor de k_r^{-1} concuerda con los valores típicos encontrados en bibliografía para QDs de CdSe⁷⁶ y con el valor obtenido cuando se analizaron las películas de QDs y el polímero PS-MA-BEE.³⁸ Este comportamiento es el esperado ya que k_r^{-1} representa una propiedad fotofísica intrínseca de los QDs. Es interesante considerar que los valores de los parámetros $\tau_0^\mu k_{ct}$ y $(1 + \mu)$ también coinciden con los valores encontrados al analizar con este modelo las curvas de decaimiento de fluorescencia de QDs en

películas que contienen el polímero PS-MA-BEE.³⁸ Estos parámetros están relacionados con la componente más lenta y por tanto con la fluorescencia retrasada según la ecuación IV.2.8. Puesto que estos parámetros presentan valores similares en los distintos sistemas estudiados, se puede concluir que los procesos de recombinación de los estados con cargas atrapadas y los estados excitónicos son similares en los sistemas estudiados. Como ya ocurrió en el caso de las películas de QDs y el polímero PS-MA-BEE, la concentración de dadores es similar en todas las regiones analizadas, e igual a 3.3 dentro de un área correspondiente al radio de Förster. La concentración de trampas, C_T , varía de unas regiones a otras, y los valores obtenidos para las distintas regiones de estas películas están dentro del margen de valores obtenidos en las películas de QDs y PS-MA-BEE. Por último, un interesante resultado es que el peso de las dos componentes (σ) varía de unas regiones a otras. Además, el valor del parámetro χ^2 próximo a 1 indica que el ajuste de los resultados experimentales a la ecuación IV.2.26 es aceptable.

A continuación se analizaron los decaimientos de fluorescencia de tres regiones distintas de la película correspondiente a QDs depositados directamente sobre el sólido en los que la monocapa de Langmuir transferida tiene una presión superficial de 9 y 26 mN m⁻¹.

Los parámetros del ajuste se presentan en la Tabla IV.2.7. En la Figura IV.2.39, se indican las regiones analizadas, que corresponden a regiones en las que hay agregados de QDs.

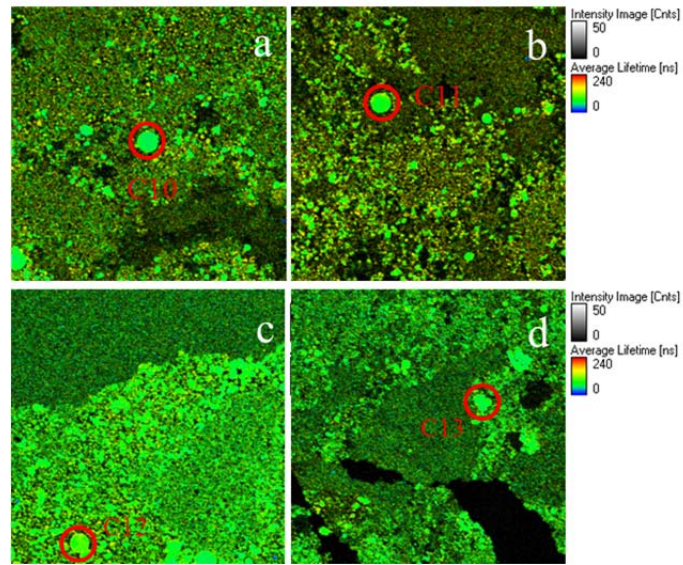


Figura IV.2.39. Imágenes obtenidas mediante FLIM para películas de QDs depositadas directamente sobre el sustrato de cuarzo a la presión de (a, b) 9 y (c, d) 26 mN m^{-1} .

Tabla IV.2.7. Parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales a la ecuación IV.2.6 para los decaimientos de PL de las áreas señaladas en la Figura IV.2.40.

	C10	C11	C12	C13
$k_T^{-1}(\text{ns})$	29.94	29.93	29.78	29.81
$\tau_0^\mu k_{ct}$	2	2	2	2
$1 + \mu$	1.95	1.95	1.95	1.95
σ	0.099	0.130	0.201	0.040
C_D	3.34	3.25	3.37	3.58
C_T	0.270	0.331	0.358	0.173
χ^2	1.791	1.478	1.184	1.930

Por último se analizaron los decaimientos de fluorescencia de cuatro regiones distintas de la película LB de QDs depositados sobre el tensioactivo geminal. La película cuya imagen se representa en la Figura IV.2.40a se preparó depositando una monocapa de QDs de presión superficial 5 mN m^{-1} , mientras que en la imagen presentada en Figura IV.2.40b la concentración de QDs es mayor y corresponde a una monocapa de presión superficial 9 mN m^{-1} .

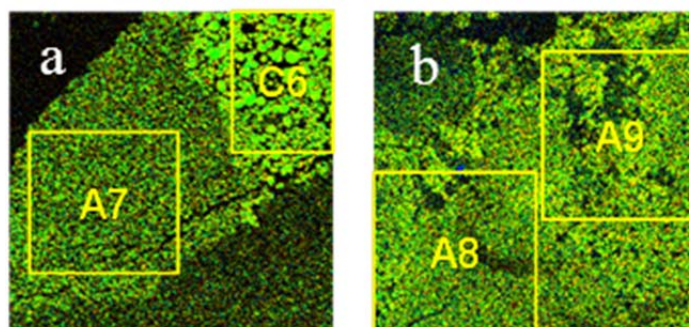


Figura IV.2.40. Imágenes obtenidas mediante FLIM de películas de QDs adsorbidas sobre una monocapa de tensioactivo geminal. Las monocapas de QDs adsorbidas se prepararon a partir de monocapas de Langmuir a las presiones superficiales de (a) 5 mN m^{-1} y (b) 9 mN m^{-1} .

Como se observa en la Figura IV.2. 40a, en esta película aparece una zona en la que los QDs están formando agregados 3D, por lo que se seleccionó esa región para comparar los resultados con los de los agregados 3D observados en las películas de QDs directamente depositados sobre el sólido.

Como en los casos anteriores, las curvas de decaimiento de fluorescencia se ajustaron aceptablemente al modelo y los parámetros obtenidos del mejor ajuste se presentan en la Tabla IV.2.8.

Tabla IV.2.8. Parámetros obtenidos del ajuste de los resultados experimentales a la ecuación IV.2.6 para los decaimientos de PL de las áreas señaladas en la Figura IV.2.41 de películas de QDs sobre tensioactivo geminal a la presión superficial de (a) 5 mN m^{-1} (b) 9 mN m^{-1} .

	C6	A7	A8	A9
$k_r^{-1}(\text{ns})$	29.96	29.84	29.80	29.81
$\tau_0^\mu k_{ct}$	2	2	2	2
$1 + \mu$	1.95	1.95	1.95	1.95
σ	0.245	0.278	0.119	0.138
C_D	3.04	3.12	3.10	3.26
C_T	0.435	0.375	0.621	0.666
χ^2	1.086	1.067	1.235	1.084

Los valores de los parámetros obtenidos en el ajuste de las curvas de decaimiento de fluorescencia de las distintas regiones analizadas dentro de las películas muestran que las mayores diferencias se observan en los valores del peso de cada término en la ecuación IV.2.6 y en la concentración de trampas o aceptores, C_T , correspondientes al proceso de transferencia de energía. A efectos comparativos en la Figura IV.2.41, se representa el peso correspondiente al término de transferencia de energía, $(1-\sigma)$, frente a la concentración de trampas C_T . Con fines comparativos en la figura se representan también los resultados correspondientes al sistema formado por QDs y el polímero PS-MA-BEE³⁸, triángulos.

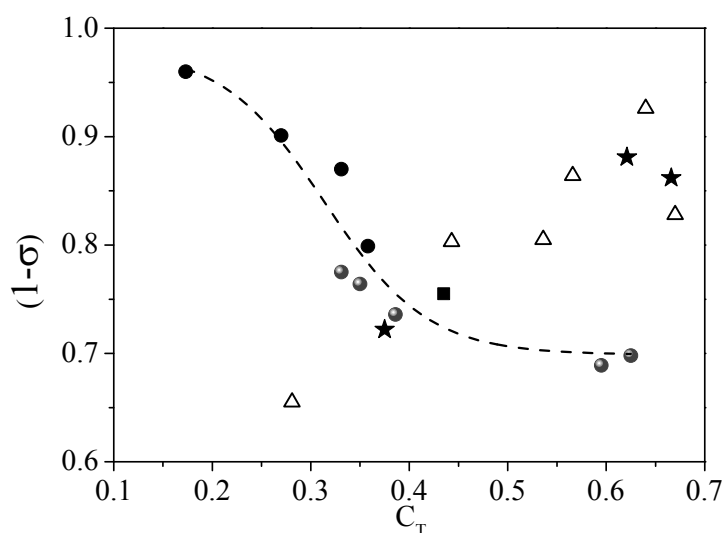


Figura IV.2.41. Representación de la variación de $1-\sigma$ con C_T para las películas de QDs. En las zonas de agregados 3D los resultados corresponden a películas preparadas a partir de monocapas de presión superficial de: 5 mN m^{-1} (●), 9 y 26 mN m^{-1} (●). En las películas de QDs a la presión superficial de 9 mN m^{-1} transferidos sobre el tensioactivo geminal los símbolos (★) corresponden a zonas de QDs más dispersas, y (■) a zonas de agregados 3D. A efectos comparativos se incluyen resultados de la película de QDs depositados sobre el polímero PS-MA-BEE (△) tomados de la ref.³⁸ La línea indica la tendencia de los agregados 3D.

Como se observa en la Figura IV.2.41, la variación de $1-\sigma$ con C_T tiene una tendencia contraria en el caso de los decaimientos correspondientes a las regiones en las que hay agregados 3D respecto a las que no los tienen. Así, en las regiones en las que no existen agregados, a medida que aumenta la concentración de aceptores aumenta el peso del componente correspondiente a la transferencia de energía, mientras que en las regiones en las que hay un número significativo de agregados 3D el comportamiento es el contrario. El comportamiento observado en las regiones en las que los QDs están homogéneamente distribuidos es el esperado, ya que al aumentar la concentración de aceptores o trampas por unidad de dador, es lógico pensar que el proceso de transferencia de energía se vea favorecido, lo que se traduce en un aumento del peso de esa componente en el decaimiento de fluorescencia. Por el contrario, la tendencia observada en las regiones en las que hay agregados 3D se desvía claramente de este comportamiento. Aunque parece razonable el alto valor del peso de la componente de transferencia de energía observada a valores de C_T muy bajos, ya que en los agregados los QDs estarán muy próximos y separados una distancia dentro del radio de Förster, no se encuentra justificación al hecho de que al aumentar el valor de C_T disminuya el peso de esta componente. La única explicación posible es que el modelo utilizado está diseñado para películas 2D de QDs, que no corresponde a la situación en la que se encuentran los QDs dentro de los agregado 3D. Será necesario disponer de más resultados experimentales que permitan avanzar en la interpretación de este comportamiento con la ayuda del modelo adecuado.

IV.2.3. Conclusiones

Se ha analizado el efecto de la composición superficial en la estructura del auto-ensamblaje de los QDs modificando las monocapas de Langmuir precursoras de las películas LB. Se han escogido el polímero PMAO y el

tensioactivo geminal 18-2-18 como matrices para asistir el proceso de auto-ensamblaje. Nuestros resultados demuestran que la aglomeración de los QDs se evita por medio de la adición del polímero PMAO o del tensioactivo 18-2-18. Las interacciones atractivas entre las cadenas hidrocarbonadas de estos compuestos y las cadenas del estabilizados de los QDs hidrófobos; TOPO, dan lugar a la adsorción de los QDs en las matrices y a su vez, el grupo hidrófilo del polímero o del tensioactivo mejora la adsorción de los QDs sobre el sustrato sólido, evitando la aglomeración de las nanopartículas.

Dos mecanismos diferentes de *dewetting* se han observado en las películas estudiadas. Por un lado, para matrices de PMAO se obtiene el mecanismo de nucleación y crecimiento de agujeros, mientras que en matrices de tensioactivo geminal el *dewetting* es de tipo espinodal. Cuando se utilizan mezclas PMAO/Geminal como matrices para los QDs, se pueden observar ambos mecanismos; sin embargo la morfología característica de la ruta de *dewetting* del polímero prevalece incluso en películas preparadas con baja concentración del mismo, debido a su elevado peso molecular. Finalmente, estos resultados muestran que es posible modular el auto-ensamblaje de los QDs modificando la composición superficial de las monocapas de Langmuir precursoras de las películas LB mediante la adición del polímero PMAO o el tensioactivo geminal 18-2-18. Esta estrategia se puede presentar como una metodología *bottom-up* reproducible para modelar en la nanoescala.

Los resultados obtenidos para la deposición de QDs sobre películas LB de PMAO y tensioactivo geminal demuestran que la morfología de la película de QDs depende de las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y las moléculas empleadas para cubrir el sustrato sólido. Las diferentes morfologías se relacionan con dos aspectos: la capacidad de mojado de la película, y la morfología de la película utilizada para recubrir el sustrato. De este modo, la película de tensioactivo muestra la mejor capacidad de mojado, puesto que está

constituida por moléculas de tensioactivo fuertemente empaquetadas, y da lugar a una película prácticamente continua de QDs. Por otro lado, cuando la película de QDs se deposita sobre la película de PMAO, aunque el mojado de la película es bueno, la deposición es menos efectiva que en el caso del tensioactivo. Este comportamiento puede deberse a la presencia de áreas no cubiertas con polímero que se observan en la película de PMAO debidas al crecimiento de agujeros durante el proceso de secado. En conclusión, estos resultados demuestran que es posible modular el auto-ensamblaje de los QDs sobre sólidos modificando la naturaleza de las moléculas seleccionadas para recubrir el sustrato sólido.

Se ha caracterizado la dinámica de fotoluminiscencia de las películas de QDs transferidas sobre el sólido recubierto con diferentes moléculas orgánicas, el polímero PMAO, el tensioactivo DODAB, el tensioactivo geminal 18-2-18 y el silano OTS. Dentro de estos sistemas, las películas más homogéneas y uniformes se obtienen depositando los QDs sobre el tensioactivo geminal, como se observa en las imágenes obtenidas mediante la técnica de FLIM, que corroboran las imágenes obtenidas mediante otras técnicas de microscopía. Se analizaron las curvas de decaimiento de fluorescencia mediante un modelo propuesto en un trabajo previo por nuestro grupo,³⁸ que interpreta aceptablemente los resultados experimentales correspondientes a las películas de QDs depositadas sobre la película LB del tensioactivo geminal en las que no hay agregados 3D. Sin embargo, los parámetros obtenidos del ajuste para los QDs depositados directamente sobre el sólido formando agregados 3D se desvían del comportamiento planteado para este modelo. El modelo interpreta las curvas de decaimiento de fotoluminiscencia como debidas a la emisión desde los estados excitónicos del núcleo de las nanopartículas, en las que hay dos procesos que compiten con la emisión de fluorescencia. Estos dos procesos son la recombinación de estados que poseen cargas atrapadas en la superficie y

la transferencia de energía entre QDs. El peso relativo de estos dos procesos puede relacionarse con la morfología de las películas de QDs. Por último, a la vista de estos resultados, es posible concluir que para aumentar la intensidad de emisión de las películas de QDs, es necesario minimizar los procesos de pérdida de fluorescencia causados por los defectos superficiales y por los agregados formados por las nanopartículas dentro de las películas.

IV.2.4. Bibliografía

1. Li, H.; Wang, X., Single quantum dot-micelles coated with gemini surfactant for selective recognition of a cation and an anion in aqueous solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *134*, 238-244.
2. Yu, W. W.; Chang, E.; Drezek, R.; Colvin, V. L., Water-soluble quantum dots for biomedical applications. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2006**, *348*, 781-786.
3. Walling, M.; Novak, J.; Shepard, J. R. E., Quantum Dots for Live Cell and In Vivo Imaging. *International Journal of Molecular Sciences* **2009**, *10*, 441-491.
4. Kamat, P. V., Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18737-18753.
5. Goodman, M. D.; Xu, J.; Wang, J.; Lin, Z., Semiconductor Conjugated Polymer-Quantum Dot Nanocomposites at the Air/Water Interface and Their Photovoltaic Performance. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 934-938.
6. Steckel, J. S.; Snee, P.; Coe-Sullivan, S.; Zimmer, J. P.; Halpert, J. E.; Anikeeva, P.; Kim, L.-A.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G., Color-Saturated Green-Emitting QD-LEDs. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5796-5799.
7. Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V., Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389-458.
8. Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P.; Schultz, P. G., Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA. *Nature* **1996**, *382*, 609-611.
9. Talapin, D. V.; Murray, C. B., PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors. *Science* **2005**, *310*, 86-89.
10. Bigioni, T. P.; Lin, X.-M.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M., Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 265-270.

11. Baker, J. L.; Widmer-Cooper, A.; Toney, M. F.; Geissler, P. L.; Alivisatos, A. P., Device-Scale Perpendicular Alignment of Colloidal Nanorods. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 195-201.
12. Gao, Y.; Tang, Z., Design and Application of Inorganic Nanoparticle Superstructures: Current Status and Future challenges. *Small* **2011**, *7*, 2133-2146.
13. Sear, R. P.; Chung, S.-W.; Markovich, G.; Gelbart, W. M.; Heath, J. R., Spontaneous patterning of quantum dots at the air-water interface. *Physical Review E* **1999**, *59*, R6255-R6258.
14. Ganesan, V., Some issues in polymer nanocomposites: Theoretical and modeling opportunities for polymer physics. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, *46*, 2666-2671.
15. Bockstaller, M. R.; Thomas, E. L., Optical Properties of Polymer-Based Photonic Nanocomposite Materials. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10017-10024.
16. Langner, K. M.; Sevink, G. J. A., Mesoscale modeling of block copolymer nanocomposites. *Soft Matter* **2012**, *8*, 5102-5118.
17. Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett films: An introduction*. Cambridge University Press 1996.
18. Zhavnerko, G.; Marletta, G., Developing Langmuir-Blodgett strategies towards practical devices. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *169*, 43-48.
19. Bronstein, L. M.; Shtykova, E. V.; Malyutin, A.; Dyke, J. C.; Gunn, E.; Gao, X.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Dragnea, B.; Svergun, D. I., Hydrophilization of Magnetic Nanoparticles with Modified Alternating Copolymers. Part 1: The Influence of the Grafting. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21900-21907.
20. Shtykova, E. V.; Huang, X.; Gao, X.; Dyke, J. C.; Schmucker, A. L.; Dragnea, B.; Remmes, N.; Baxter, D. V.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Svergun, D. I.; Bronstein, L. M., Hydrophilic Monodisperse Magnetic Nanoparticles Protected by an Amphiphilic Alternating Copolymer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16809-16817.
21. Yu, W. W.; Chang, E.; Sayes, C. M.; Drezek, R.; Colvin, V. L., Aqueous dispersion of monodisperse magnetic iron oxide nanocrystals through phase transfer. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4483.
22. Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Rädler, J.; Natile, G.; Parak, W. J., Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703-707.
23. Jin, J.; Li, L. S.; Tian, Y. Q.; Zhang, Y. J.; Liu, Y.; Zhao, Y. Y.; Shi, T. S.; Li, T. J., Structure and characterization of surfactant-capped CdS nanoparticle films by the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 559-562.
24. Gole, A.; Jana, N. R.; Selvan, S. T.; Ying, J. Y., Langmuir-Blodgett Thin Films of Quantum Dots: Synthesis, Surface Modification, and

- Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Studies. *Langmuir* **2008**, *24*, 8181-8186.
25. Tian, Y.; Fendler, J. H., Langmuir-Blodgett Film Formation from Fluorescence-Activated, Surfactant-Capped, Size-Selected CdS Nanoparticles Spread on Water Surfaces. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 969-974.
26. Shen, Y.-J.; Lee, Y.-L.; Yang, Y.-M., Monolayer Behavior and Langmuir-Blodgett Manipulation of CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9556-9564.
27. Gattas-Asfura, K. M.; Constantine, C. A.; Lynn, M. J.; Thimann, D. A.; Ji, X.; Leblanc, R. M., Characterization and 2D Self-Assembly of CdSe Quantum Dots at the Air-Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14640-14646.
28. Zana, R., Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 205-253.
29. Singh, A.; Van Hamme, J. D.; Ward, O. P., Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechnol. Adv.* **2007**, *25*, 99-121.
30. Lv, M.; Chen, Q.; Yonese, M.; Xu, S.; Liu, H., Auto-organized nanostructure of collagen on Gemini surfactant monolayer. *Colloids Surf. B* **2008**, *61*, 282-289.
31. Chen, X.; Wang, J.; Shen, N.; Luo, Y.; Li, L.; Liu, M.; Thomas, R. K., Gemini Surfactant/DNA Complex Monolayers at the Air-Water Interface: Effect of Surfactant Structure on the Assembly, Stability, and Topography of Monolayers. *Langmuir* **2002**, *18*, 6222-6228.
32. Chen, Q.; Kang, X.; Li, R.; Du, X.; Shang, Y.; Liu, H.; Hu, Y., Structure of the Complex Monolayer of Gemini Surfactant and DNA at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2012**, *28*, 3429-3438.
33. Torrisi, V.; Ruffino, F.; Licciardello, A.; Grimaldi, M.; Marletta, G., Memory effects in annealed hybrid gold nanoparticles/block copolymer bilayers. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 167.
34. Sharma, A.; Pandey, C. M.; Matharu, Z.; Soni, U.; Sapra, S.; Sumana, G.; Pandey, M. K.; Chatterjee, T.; Malhotra, B. D., Nanopatterned Cadmium Selenide Langmuir-Blodgett Platform for Leukemia Detection. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3082-3089.
35. Kim, T.-H.; Cho, K.-S.; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J.-Y.; Amaratunga, G.; Lee, S. Y.; Choi, B. L.; Kuk, Y.; Kim, J. M.; Kim, K., Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. *Nat. Photon.* **2011**, *5*, 176-182.
36. Ji, X.; Wang, C.; Xu, J.; Zheng, J.; Gattás-Asfura, K. M.; Leblanc, R. M., Surface Chemistry Studies of (CdSe)ZnS Quantum Dots at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2005**, *21*, 5377-5382.

37. Tomczak, N.; Jaczewski, D.; Han, M.; Vancso, G. J., Designer polymer-quantum dot architectures. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 393-430.
38. Martín-García, B.; Paulo, P. M. R.; Costa, S. M. B.; Velázquez, M. M., Photoluminescence Dynamics of CdSe QD/Polymer Langmuir–Blodgett Thin Films: Morphology Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 14787-14795.
39. Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulovic, V., Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature* **2002**, *420*, 800-803.
40. Saunders, B. R., Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *369*, 1-15.
41. López-Díaz, D.; Velázquez, M. M., Evidence of glass transition in thin films of maleic anhydride derivatives: Effect of the surfactant coadsorption. *Eur. Phys. J. E* **2008**, *26*, 417-425.
42. Gonçalves da Silva, A. M.; Viseu, M. I.; Campos, C. S.; Rechená, T., Effect of the spreading procedure on the formation of cationic–anionic mixed monolayers. *Thin Solid Films* **1998**, *320*, 236-240.
43. Martín-García, B.; Velázquez, M. M., Block copolymer assisted self-assembly of nanoparticles into Langmuir–Blodgett films: Effect of polymer concentration. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *141*, 324-332.
44. Martín-García, B.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A.; Hernández-Toro, J., Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of a Maleic Anhydride Derivative: Effect of Subphase Divalent Cations. *Langmuir* **2010**, *26*, 14556-14562.
45. Cheyne, R. B.; Moffitt, M. G., Hierarchical Nanoparticle/Block Copolymer Surface Features via Synergistic Self-Assembly at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2005**, *21*, 10297-10300.
46. Gentili, D.; Foschi, G.; Valle, F.; Cavallini, M.; Biscarini, F., Applications of dewetting in micro and nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4430-4443.
47. Sharma, A.; Ruckenstein, E., Energetic criteria for the breakup of liquid films on nonwetting solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *137*, 433-445.
48. Sharma, A., Disintegration of Macroscopic Fluid Sheets on Substrates: A Singular Perturbation Approach. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *156*, 96-103.
49. Debregas, G.; Brochard-Wyart, F., Nucleation Radius and Growth of a Liquid Meniscus. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *190*, 134-141.
50. Sides, S. W.; Kim, B. J.; Kramer, E. J.; Fredrickson, G. H., Hybrid Particle-Field Simulations of Polymer Nanocomposites. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 250601.

51. Reis, F. D. A. A. o., Modeling Self-Assembly of Diblock Copolymer-Nanoparticle Composites. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8932-8937.
52. Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Specific ion effects on the properties of cationic Gemini surfactant monolayers. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5689-5695.
53. Li, H.; Wang, X.; Gao, Z.; He, Z., Gemini surfactant for fluorescent and stable quantum dots in aqueous solution. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 205603.
54. Menger, F. M.; Littau, C. A., Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 10083-10090.
55. Liu, M.; Gan, L.; Zeng, Y.; Xu, Z.; Hao, Z.; Chen, L., Self-Assembly of CdTe Nanocrystals into Two-Dimensional Nanoarchitectures at the Air-Liquid Interface Induced by Gemini Surfactant of 1,3-Bis(hexadecyldimethylammonium) Propane Dibromide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6689-6694.
56. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Carbó-Argibay, E.; Tardajos, G.; Liz-Marzán, L. M., Gemini-Surfactant-Directed Self-Assembly of Monodisperse Gold Nanorods into Standing Superlattices. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9484-9488.
57. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in aqueous solution*. 2nd ed.; Wiley 2003.
58. Reiter, G., Dewetting of thin polymer films. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 75-78.
59. Delgado, C.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Effect of the Addition of Polyelectrolytes on Monolayers of Carboxybetaines. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 687-693.
60. Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Properties of CHAPS micelles modulated by different polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *366*, 12-17.
61. Ribera, R.; Velázquez, M. M., Effect of Water-Soluble Polymers on the Surface Properties of 3-(Dimethyldodecylammonio)Propanesulfonate in Aqueous Solutions. *Langmuir* **1999**, *15*, 6686-6691.
62. Gupta, S.; Singh, N.; Sastry, M.; Kakkar, R.; Pasricha, R., Controlling the assembly of hydrophobized gold nanoparticles at the air-water interface by varying the interfacial tension. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1072-1077.
63. Heisig, S. E.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Interaction Between Polyethyleneimine and Zwitterionic Surfactant: Effect on Association Processes in Bulk and Deposition onto Solid Wafers. *Journal of Colloid Science and Biotechnology* **2012**, *1*, 33-41.
64. Li, R.; Chen, Q.; Zhang, D.; Liu, H.; Hu, Y., Mixed monolayers of Gemini surfactants and stearic acid at the air/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *327*, 162-168.

65. Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A., Polymer/surfactant assisted self-assembly of nanoparticles into Langmuir-Blodgett films. *Mat. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 286-294.
66. Paul, P. K.; Hussain, S. A.; Bhattacharjee, B.; Pal, M., Adsorption of cationic laser dye onto polymer/surfactant complex films. *Chin. J. of Chem. Phys.* **2011**, *24*, 348.
67. *ImageJ Software*.
68. Jiang; Krauss, T. D.; Brus, L. E., Electrostatic Force Microscopy Characterization of Trioctylphosphine Oxide Self-assembled Monolayers on Graphite. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11936-11941.
69. Baumgart, T.; Offenhäusser, A., Polysaccharide-Supported Planar Bilayer Lipid Model Membranes. *Langmuir* **2003**, *19*, 1730-1737.
70. Kundu, S.; Bal, J. K., Reorganization of Au nanoparticle Langmuir-Blodgett films on wet chemically passivated Si(001) surfaces. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 114302-8.
71. Lin, Y.; Böker, A.; He, J.; Sill, K.; Xiang, H.; Abetz, C.; Li, X.; Wang, J.; Emrick, T.; Long, S.; Wang, Q.; Balazs, A.; Russell, T. P., Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures. *Nature* **2005**, *434*, 55-59.
72. Zehner, R. W.; Lopes, W. A.; Morkved, T. L.; Jaeger, H.; Sita, L. R., Selective Decoration of a Phase-Separated Diblock Copolymer with Thiol-Passivated Gold Nanocrystals. *Langmuir* **1998**, *14*, 241-244.
73. Dettre, R. H.; Johnson Jr, R. E., Surface properties of polymers: I. The surface tensions of some molten polyethylenes. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 367-377.
74. Bunk, J. K. G.; Pospiech, D. U.; Eichhorn, K.-J.; Mähler, M.; Werner, C.; Bellmann, C.; Simon, F.; Pleul, D.; Grundke, K., Studying the influence of chemical structure on the surface properties of polymer films. *Colloids Surf. A* **2010**, *362*, 47-57.
75. Davies, J. T.; Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*. Academic Press: New York, 1963.
76. Rogach, A. L., *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. Springer:Wien: New York, 2008.
77. Jones, M.; Scholes, G. D., On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3533-3538.
78. Achermann, M.; Petruska, M. A.; Crooker, S. A.; Klimov, V. I., Picosecond Energy Transfer in Quantum Dot Langmuir-Blodgett Nanoassemblies. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13782-13787.
79. Lunz, M.; Bradley, A. L.; Chen, W.-Y.; Gun'ko, Y. K., Two-Dimensional Förster Resonant Energy Transfer in a Mixed Quantum Dot Monolayer: Experiment and Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3084-3088.

80. Lunz, M.; Bradley, A. L.; Chen, W.-Y.; Gerard, V. A.; Byrne, S. J.; Gun'ko, Y. K.; Lesnyak, V.; Gaponik, N., Influence of quantum dot concentration on Förster resonant energy transfer in monodispersed nanocrystal quantum dot monolayers. *Physical Review B* **2010**, *81*, 205316.
81. Fisher, B. R.; Eisler, H.-J.; Stott, N. E.; Bawendi, M. G., Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior In Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 143-148.
82. Shepherd, D. P.; Whitcomb, K. J.; Milligan, K. K.; Goodwin, P. M.; Gelfand, M. P.; Van Orden, A., Fluorescence Intermittency and Energy Transfer in Small Clusters of Semiconductor Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14831-14837.
83. Wild, U. P.; Holzwarth, A. R.; Good, H. P., Measurement and analysis of fluorescence decay curves. *Review of Scientific Instruments* **1977**, *48*, 1621-1627.
84. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 468-471.
85. Ruedas-Rama, M. J.; Orte, A.; Hall, E. A. H.; Alvarez-Pez, J. M.; Talavera, E. M., Effect of Surface Modification on Semiconductor Nanocrystal Fluorescence Lifetime. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 919-929.
86. Wang, X.; Qu, L.; Zhang, J.; Peng, X.; Xiao, M., Surface-Related Emission in Highly Luminescent CdSe Quantum Dots. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1103-1106.
87. Hartmann, L.; Kumar, A.; Welker, M.; Fiore, A.; Julien-Rabant, C.; Gromova, M.; Bardet, M.; Reiss, P.; Baxter, P. N. W.; Chandezon, F.; Pansu, R. B., Quenching Dynamics in CdSe Nanoparticles: Surface-Induced Defects upon Dilution. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9033-9041.
88. Wehrenberg, B. L.; Wang, C.; Guyot-Sionnest, P., Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 10634-10640.
89. Jones, M.; Lo, S. S.; Scholes, G. D., Signatures of Exciton Dynamics and Carrier Trapping in the Time-Resolved Photoluminescence of Colloidal CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 18632-18642.
90. Cordero, S. R.; Carson, P. J.; Estabrook, R. A.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K., Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 12137-12142.
91. Bawendi, M. G.; Carroll, P. J.; Wilson, W. L.; Brus, L. E., Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 946-954.

92. Kapitonov, A. M.; Stupak, A. P.; Gaponenko, S. V.; Petrov, E. P.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A., Luminescence Properties of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 10109-10113.
93. Petrov, E. P.; Cichos, F.; von Borczyskowski, C., Intrinsic photophysics of semiconductor nanocrystals in dielectric media: Formation of surface states. *Journal of Luminescence* **2006**, *119–120*, 412-417.
94. Kalyuzhny, G.; Murray, R. W., Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 7012-7021.
95. Koole, R.; Liljeroth, P.; de Mello Donegá, C.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., Electronic Coupling and Exciton Energy Transfer in CdTe Quantum-Dot Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10436-10441.
96. Yu, M.; Van Orden, A., Enhanced Fluorescence Intermittency of CdSe-ZnS Quantum-Dot Clusters. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 237402.
97. Lee, J. D.; Maenosono, S., Intensified blinking, continuous memory loss, and fluorescence enhancement of interacting light-emission quantum dots. *Physical Review B* **2009**, *80*, 205327.
98. Sher, P. H.; Smith, J. M.; Dalgarno, P. A.; Warburton, R. J.; Chen, X.; Dobson, P. J.; Daniels, S. M.; Pickett, N. L.; O'Brien, P., Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, -.
99. Nadeau, J. L.; Carlini, L.; Suffern, D.; Ivanova, O.; Bradforth, S. E., Effects of β -Mercaptoethanol on Quantum Dot Emission Evaluated from Photoluminescence Decays. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2728-2739.
100. Kim, D.; Miyamoto, M.; Mishima, T.; Nakayama, M., Strong enhancement of band-edge photoluminescence in CdS quantum dots prepared by a reverse-micelle method. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, -.
101. Tachiya, M.; Mozumder, A., Kinetics of geminate-ion recombination by electron tunnelling. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 77-79.
102. Gochanour, C. R.; Andersen, H. C.; Fayer, M. D., Electronic excited state transport in solution. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4254-4271.
103. Loring, R. F.; Fayer, M. D., Electronic excited state transport and trapping in one-and two-dimensional disordered systems. *Chem. Phys.* **1982**, *70*, 139-147.
104. Crooker, S. A.; Hollingsworth, J. A.; Tretiak, S.; Klimov, V. I., Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 186802.
105. Curutchet, C.; Franceschetti, A.; Zunger, A.; Scholes, G. D., Examining Förster Energy Transfer for Semiconductor Nanocrystalline Quantum Dot

Donors and Acceptors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13336-13341.

IV.3. Estudio de adsorción de QDs, PMAO y tensioactivo geminal con Microbalanza de Cristal de Cuarzo

IV.3. Estudio de adsorción de QDs, PMAO y tensioactivo geminal con Microbalanza de Cristal de Cuarzo

En el capítulo anterior se han presentado dos metodologías de preparación de películas de nanocristales semiconductores mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, *co-spreading* y *bicapa*, y se ha estudiado el efecto del estado superficial de la monocapa de Langmuir precursora de la película LB, y de la composición superficial sobre la morfología, así como las propiedades de las películas de QDs. Los resultados mostraron que la adición del polímero PMAO y del tensioactivo Geminal 18-2-18 inhibe la formación de agregados tridimensionales (3D) y que la morfología de los dominios de QDs en las películas LB depende de forma significativa de todas estas variables. Un interesante resultado fue que las películas más homogéneas y con un menor número de agregados son aquellas que se forman depositando los QDs sobre un sustrato en el que previamente se ha depositado, mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, una película formada por moléculas del polímero PMAO o del tensioactivo geminal 18-2-18. Un aspecto importante que no se ha analizado hasta el momento es el efecto de la naturaleza de las moléculas utilizadas para recubrir el sustrato sobre cantidad de nanopartículas adsorbidas por unidad de área. Por otra parte, siempre con el objetivo de poder modular la morfología de las películas de QDs, es necesario profundizar en el papel que juegan la cinética de adsorción de los componentes y sus propiedades mecánicas sobre la morfología de las películas de QDs.^{1,2}

Una técnica que permite llevar a cabo el estudio cinético y termodinámico de la adsorción de moléculas o nanopartículas sobre un soporte sólido, así como el estudio de sus propiedades reológicas y estructurales es la Microbalanza de Cristal de Cuarzo con Disipación (QCM-D)³⁻⁵. Por lo que, en este capítulo se utilizará dicha técnica para llevar a cabo el estudio cinético y termodinámico de la adsorción de QDs sobre las películas de PMAO y del

tensioactivo geminal, y para determinar las propiedades reológicas de dichas películas. Con fines comparativos se realiza el mismo tipo de estudio para conocer las propiedades de las películas de QDs y de las películas del polímero PMAO y del tensioactivo geminal depositadas directamente sobre el sensor sólido, que en este caso es un sensor recubierto de SiO₂.

El capítulo se divide en dos apartados, en los que se analizan las propiedades de las películas del polímero y el tensioactivo y a continuación, en un segundo apartado, las propiedades de las películas de QDs directamente adsorbidos sobre el sustrato y sobre las películas del polímero PMAO y del tensioactivo.

IV.3.1. Adsorción de PMAO y tensioactivo geminal

En este apartado se presentan los resultados experimentales de la adsorción del polímero PMAO y del tensioactivos geminal sobre un sensor de SiO₂ obtenidos mediante las medidas realizadas con Microbalanza de Cristal de Cuarzo con Disipación (QCM-D). Los experimentos se llevan a cabo de la manera siguiente: para establecer la línea base se introduce en la cámara de medida el disolvente utilizado para preparar las disoluciones, cloroformo, con ayuda de una bomba peristáltica a la velocidad de flujo de 50 µl min⁻¹. Posteriormente, la disolución de polímero o tensioactivo, con una concentración comprendida entre 5x10⁻⁴ M y 1x10⁻² M, se introduce en la cámara a la misma velocidad de flujo, hasta que la cámara está completamente llena. Entonces el flujo se detiene y los experimentos se llevan a cabo en condiciones de parada. La temperatura en el interior de la cámara se mantiene constante en 293 K. Los valores de Δf y ΔD se recogen con el tiempo hasta obtener un valor constante en el que se considera alcanzado el estado de equilibrio.

La Figura IV.3.1 muestra dos ejemplos representativos de los experimentos de QCM-D llevados a cabo para la adsorción de PMAO y de tensioactivo geminal 18-2-18 sobre la superficie del sensor, donde se registra la variación de la frecuencia normalizada con el número de armónico ($\Delta f_3/3$) y la disipación (ΔD), para el tercer armónico (15 MHz) ya que ha demostrado ser el que ofrece el mayor valor de la relación señal-ruido.⁶

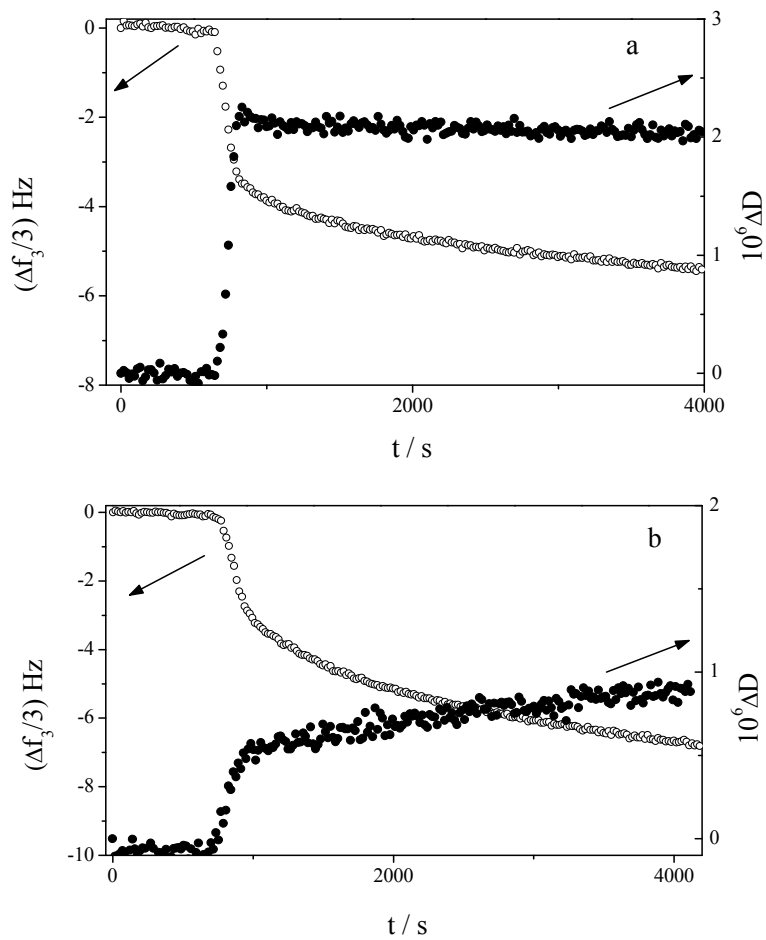


Figura IV.3.1. Variación de la frecuencia ($\Delta f_3/3$) y de la disipación (ΔD) con el tiempo para la adsorción de: (a) una capa del polímero PMAO, concentración de la disolución en la cámara 1×10^{-2} M, y (b) una capa del tensioactivo geminal, con una concentración de disolución de 1×10^{-3} M.

En las curvas representadas en la Figura IV.3.1, la primera meseta corresponde a la línea base obtenida con cloroformo. El brusco descenso en la frecuencia que se produce al introducir la disolución de polímero o tensioactivo en la cámara, es debido a la adsorción de moléculas sobre la superficie del sensor. El final de la etapa de adsorción del polímero o tensioactivo se toma cuando $\Delta f/\nu$ alcanza un valor constante.

A la hora de analizar las propiedades reológicas de las películas es necesario comparar los valores de $\Delta f/\nu$ y ΔD correspondientes a los diferentes armónicos. En las Figuras IV.3.2 y IV.3.3 se presentan los valores del cambio de frecuencia normalizada ($\Delta f/\nu$) y del cambio de disipación (ΔD) con los diferentes armónicos ($\nu = 3, 5, 7, 9, 11$) para las películas del polímero y del tensioactivo, respectivamente.

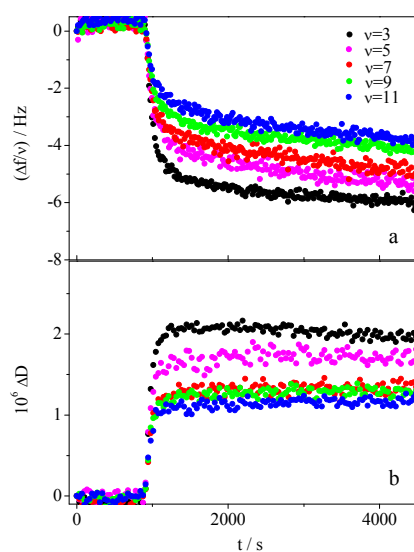


Figura IV.3.2 Cambios en (a) la frecuencia de resonancia normalizada y (b) en la disipación en función del tiempo durante la adsorción del polímero PMAO (1×10^{-2} M) sobre el sensor para diferentes armónicos: (negro) tercer, (magenta) quinto, (rojo) séptimo, (verde) noveno y (azul) undécimo.

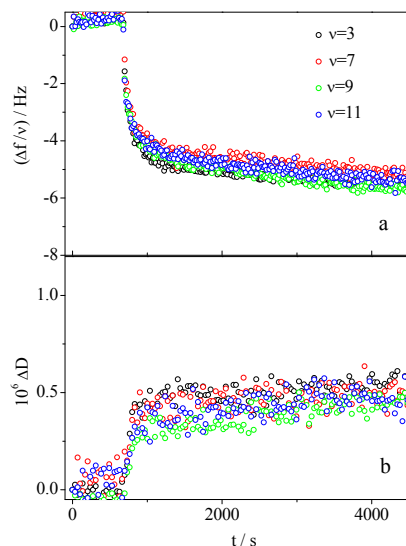


Figura IV.3.3 Cambios en (a) la frecuencia de resonancia normalizada y (b) en la disipación en función del tiempo durante la adsorción del tensioactivo geminal (1×10^{-3} M) sobre el sensor para diferentes armónicos: (negro) tercer, (rojo) séptimo, (verde) noveno y (azul) undécimo.

Los resultados que aparecen representados en las Figuras IV.3.2 y IV.3.3 muestran diferencias entre las películas del polímero PMAO y del tensioactivo geminal. Así, se puede observar que en el caso de las películas del tensioactivo, el desplazamiento de la frecuencia y de la disipación para todos los armónicos converge en una misma curva. Esto significa que la película del tensioactivo es rígida, presentando un comportamiento elástico. Por el contrario, en el caso de las películas del polímero PMAO las curvas de frecuencia normalizada ($\Delta f/v$) y de disipación (ΔD) para los diferentes armónicos no se superponen. Además, en las películas del polímero PMAO la variación de la disipación es elevada respecto al cambio de frecuencia. Cuando la variación de la disipación frente al cambio de frecuencia ($\Delta D/\Delta f$) es superior al 5%, se considera que el material es viscoelástico.⁷ En las películas de PMAO los valores $\Delta D/\Delta f$ oscilan entre 9 y 25 %, dependiendo de la concentración

superficial del polímero y del sobretono considerado, por lo que sus películas presentan un comportamiento viscoelástico. En estos casos, la variación de frecuencia está relacionada con cambios en las propiedades viscoelásticas del material junto a cambios de la masa adsorbida sobre el sólido. El modelo de Voigt se utiliza para interpretar el comportamiento viscoelástico de estas películas. Este modelo representa la película como un amortiguador y un muelle conectados en paralelo en el que el amortiguador se relaciona con el componente viscoso y el muelle con el elástico.⁸ La viscoelasticidad se relaciona con un módulo complejo G^* que puede expresarse como:

$$G^* = G' + iG'' = \mu_1 + i 2\pi f \eta_1 \quad [\text{IV.3.1}]$$

En la ecuación anterior, G' representa el módulo de almacenamiento, independiente de la frecuencia mientras G'' , módulo de pérdidas o viscoso, está relacionado con la energía disipada. La relación entre los valores experimentales de Δf y ΔD y los parámetros, μ_1 y η_1 , se presentaron en el capítulo II, ecuaciones [II.11] y [II.12], respectivamente. Los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Voigt utilizando el software QTools (Q-Sense). Para estimar la cantidad adsorbida, el espesor de la capa y los parámetros viscoelástico se utilizan los parámetros del análisis que se presentaron en el capítulo III, sección III.3.10. En la Figura IV.3.4 se muestran los valores de G' y G'' obtenidos para el polímero PMAO, representados frente a la concentración de la disolución de polímero introducida en la cámara. G'' se calcula utilizando la ecuación [IV.3.1] con un valor de $f = 5$ MHz.

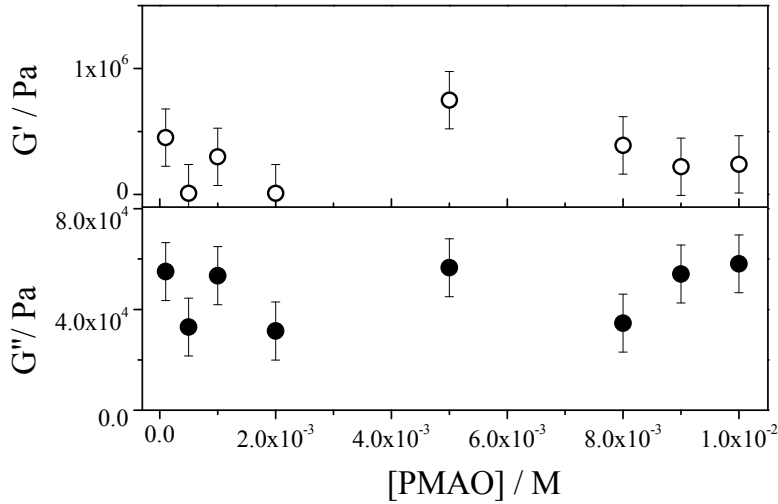


Figura IV.3.4. Variación de los valores del módulo de almacenamiento, G' (círculos) y del módulo de pérdida, G'' (círculos rellenos), de las películas de PMAO, con la concentración de disolución de polímero en la cámara de medida.

Los resultados en la Figura IV.3.2 muestran que los valores de G' y G'' para las películas de PMAO, son prácticamente independientes de la concentración de la disolución de polímero introducida en la celda de medida en el margen de concentración utilizado en este trabajo. Los valores promedio de G' y G'' obtenidos son 0.4 MPa y 0.04 MPa, respectivamente. Puesto que el valor obtenido para G' es mayor que G'' las películas se pueden considerar predominantemente rígidas. Sin embargo, el valor de la relación $G'/G''= 10$ indica que la componente viscosa no es depreciable en las películas del polímero PMAO.⁷ De acuerdo con estos resultados, se utiliza el modelo de Voigt⁸ para calcular la masa de polímero PMAO adsorbido sobre el sensor, ya que este modelo tiene en cuenta la viscoelasticidad de la capa; mientras que para determinar la masa de tensioactivo geminal adsorbida sobre el cristal se utiliza la ecuación de Sauerbrey⁹, al ser esta monocapa elástica.

El comportamiento observado para las películas del polímero PMAO y del tensioactivo geminal se puede relacionar con la estructura de las moléculas adsorbidas y su empaquetamiento¹⁰. Un método utilizadas por algunos autores¹¹⁻¹⁵ para obtener información cualitativa de las propiedades estructurales y reológicas de las capas adsorbidas es la representación de los valores de ΔD vs. $\Delta f/v$, Figura IV.3.5. Las curvas presentadas en la figura corresponden al tercer armónico (15 MHz) ya que ha demostrado ser el que ofrece el mayor valor de la relación señal-ruido.⁶

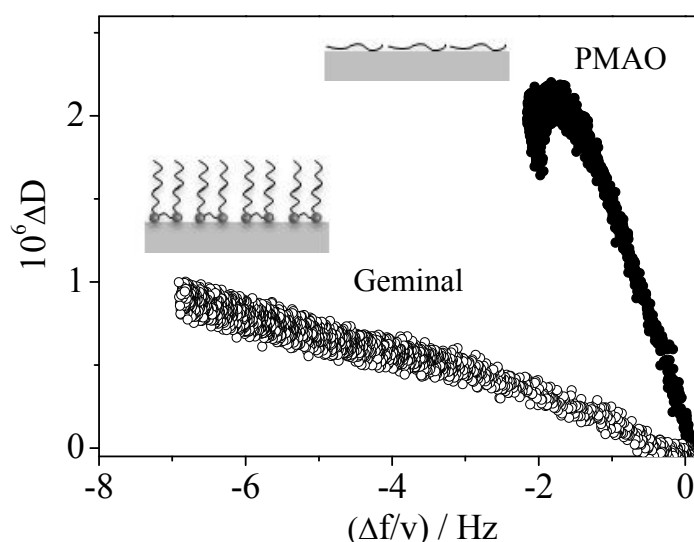


Figura IV.3.5. Variación de la disipación con la variación de frecuencia (ΔD vs. $\Delta f/v$) para las capas de PMAO (1×10^{-2} M) (círculos rellenos) y tensioactivo geminal (1×10^{-3} M) (círculos). Representación esquemática de la posible orientación de las moléculas en las monocapas de polímero y tensioactivo.

Los datos presentados en la Figura IV.3.4 muestran las dos tendencias comentadas anteriormente. Así, el valor de la pendiente del cambio en la disipación (ΔD_3) frente a $\Delta f_3/3$ es mayor para las películas de PMAO que para las de tensioactivo geminal lo que sugiere una conformación más plana para las

moléculas de PMAO que para las de tensioactivo geminal. Por otro lado, las películas de geminal alcanzan valores de $\Delta f_3/3$ mayores que las de polímero, lo que se interpreta como que se adsorbe mayor cantidad de tensioactivo que de polímero PMAO, sugiriendo un empaquetamiento molecular mayor en las películas de geminal que en las de polímero, ver Figura IV.3.5. Este mayor empaquetamiento de las moléculas de tensioactivo puede ser el responsable del comportamiento elástico encontrado en la película de tensioactivo geminal.¹⁰ Para confirmar este último aspecto se calcula el espesor de estas películas a partir de los datos de QCM-D. En la Tabla IV.3.1 se presentan estos valores junto con los valores de la altura del perfil obtenida a partir de las imágenes de AFM para las películas depositadas sobre mica con la metodología Langmuir-Blodgett, Figura IV.2.5b para el caso del PMAO y Figura IV.2.10 para el tensioactivo. Hay que indicar que los resultados obtenidos tanto mediante las medidas de QCM-D como de las imágenes de AFM corresponden a películas densas de estos materiales.

Tabla IV.3.1. Espesor obtenido para las capas de PMAO y tensioactivo geminal sobre el sensor utilizando QCM, y para las películas LB de los mismos mediante AFM.

Molécula que recubre el sustrato	Espesor QCM / nm	Altura de perfil AFM/ nm
PMAO	2.0 ± 1.0	1.5 ± 0.2
Geminal	2.3 ± 0.5	2.0 ± 0.5

A partir de los datos de la tabla, es posible concluir que los espesores obtenidos por QCM-D están de acuerdo con los valores promedio de las alturas de los perfiles determinados por AFM en las películas LB. Además, el espesor obtenido para la monocapa de tensioactivo es próximo a la longitud de una cadena hidrocarbonada de 18 átomos de carbono (2.4 nm)¹⁶, mientras que el espesor resultante para la capa de PMAO es menor. Teniendo en cuenta que

ambas moléculas contienen cadenas hidrocarbonadas de 18 átomos de carbono, estos resultados indican que las moléculas de tensioactivo adoptan una configuración vertical, disponiendo sus cadenas prácticamente perpendiculares a la superficie del sólido, mientras que las moléculas de polímero adoptan una configuración más plana en las que sus cadenas se orientan con un ángulo inferior respecto a la interfase.

A partir de los datos de la Figura IV.3.5, es posible obtener información acerca del balance entre la contribución entálpica y entrópica al proceso de adsorción.^{12, 17} Los altos valores del factor de disipación ($\Delta D \sim 2 \times 10^{-6}$) encontrados para las películas de PMAO pueden estar asociados con el hecho de que la contribución entrópica tenga un bajo peso en el proceso de adsorción, tal y como ha sido interpretado anteriormente por otros autores.^{18, 19} Por el contrario, los menores valores de ΔD encontrados en las películas de tensioactivo geminal, apuntan a que la entropía es el factor que controla el proceso de adsorción sobre el sensor. Este comportamiento se ha observado en aquellos casos en los que las cadenas hidrocarbonadas están dispuestas perpendiculares a la interfase y completamente extendidas hacia el líquido, dando lugar a una elevada contribución entrópica del disolvente en el proceso de adsorción.²⁰ Este podría ser el caso del tensioactivo, ya que sus moléculas están dispuestas verticalmente respecto a la superficie del sensor. Por el contrario, la configuración más tendida sobre la interfase del sensor adoptada por las moléculas de polímero contribuirá en menor proporción a la componente entrópica.²⁰

Se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades termodinámicas y de la cinética de adsorción de las películas de polímero y tensioactivo analizando las curvas cinéticas del proceso de adsorción. Estas curvas se han registrado introduciendo en la cámara disoluciones de distinta concentración en el intervalo de 10^{-5} M a 10^{-2} M. Los valores de concentración superficial,

designada como $\Gamma(t)$, se han calculado a partir de los valores de frecuencia y disipación obtenidos (Δf y ΔD), utilizando el modelo de Sauerbrey en las películas de tensioactivo, mientras que en el caso del polímero PMAO se utiliza el modelo de Voigt. La Figura IV.3.6 presenta dos ejemplos representativos de la variación de $\Gamma(t)$ con el tiempo para las moléculas de polímero, representado como círculos rellenos, y tensioactivo, como círculos.

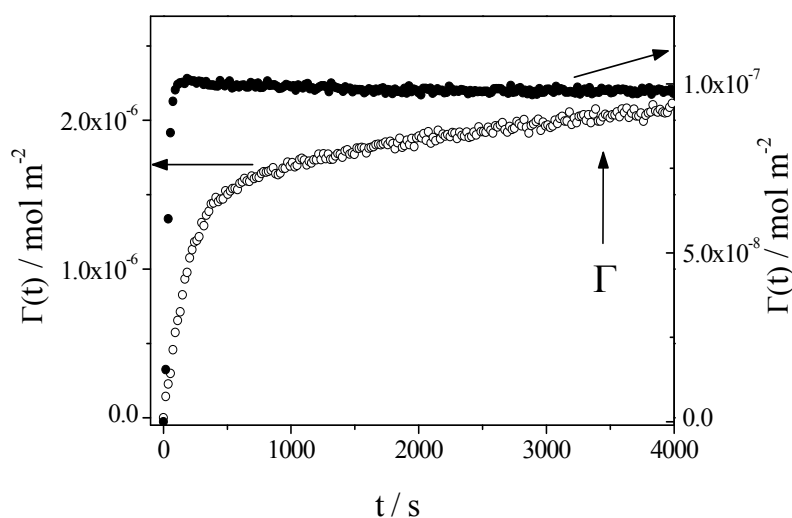


Figura IV.3.6. Curvas de adsorción representativas frente al tiempo, Γ vs. t , para el polímero PMAO (círculos rellenos) y para el tensioactivo geminal (círculos). La concentración de las disoluciones de polímero y tensioactivo es 1×10^{-3} M.

La concentración de equilibrio superficial, Γ , para cada una de las concentraciones estudiadas se ha obtenido del estado estacionario de las curvas de adsorción. La Figura IV.3.7 muestra la variación de la concentración superficial de equilibrio, Γ , con la concentración de polímero o de tensioactivo introducida en la cámara de medida. Como se observa en la Figura IV.3.7 la concentración superficial de equilibrio aumenta a medida que se incrementa la concentración de la disolución en la cámara, hasta que alcanza un valor

constante. Este valor se ha designado como la máxima concentración de polímero o tensioactivo adsorbido en el sensor, Γ_{\max} .

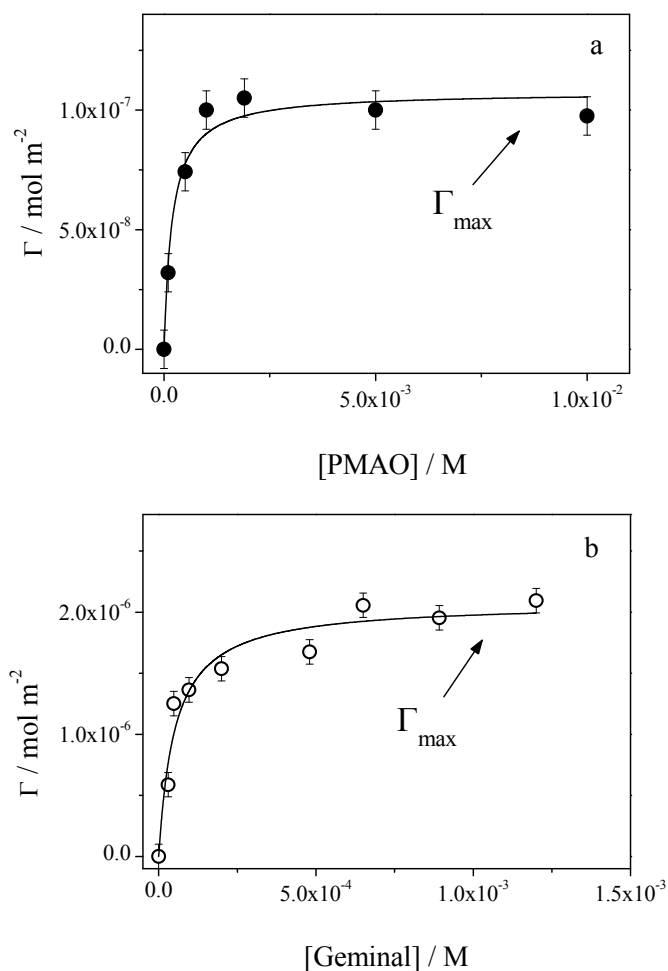


Figura IV.3.7. Isothermas de adsorción de: (a) PMAO y (b) tensioactivo geminal sobre el sensor. Las líneas representan los valores calculados a partir de la ecuación IV.3.2 y los parámetros presentados en la Tabla IV.3.2

A partir de la morfología de las curvas es posible suponer que la adsorción del PMAO y del tensioactivo geminal sobre el sensor puede ser

interpretada a partir del modelo de adsorción de Langmuir. Para confirmar este hecho los valores experimentales se han ajustado a la ecuación de Langmuir:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_L C}{1 + K_L C} \quad [\text{IV.3.2}]$$

En la ecuación K_L representa la constante de equilibrio de Langmuir, C la concentración de la disolución introducida en la cámara de medida y Γ_{\max} la concentración superficial máxima de PMAO o de tensioactivo geminal adsorbida sobre el sensor. Las líneas en la Figura IV.3.7 representan los valores de Γ calculados con la ecuación IV.3.2 y los parámetros obtenidos al ajustar los resultados experimentales a la ecuación, que se encuentran recogidos en la Tabla IV.3.2. La coincidencia entre los datos experimentales y los calculados a partir de la ecuación IV.3.2 indica que el modelo de Langmuir interpreta adecuadamente la adsorción de estas moléculas sobre el sensor.

Tabla IV.3.2. Valores de K_L y Γ_{\max} obtenidos del ajuste de los datos experimentales de adsorción de PMAO y del tensioactivo geminal a la ecuación del modelo de Langmuir.

Molécula que recubre el sustrato	$K_L/(\text{mol L})^{-1}$	$\Gamma_{\max} / \text{mol m}^{-2}$
PMAO	$(6 \pm 0.5) \times 10^3$	1.1×10^{-7}
Geminal	$(20 \pm 0.5) \times 10^3$	21×10^{-7}

Los datos de la Tabla IV.3.2 permiten concluir que la constante de equilibrio de Langmuir es mayor para el tensioactivo geminal que para el polímero PMAO. Puesto que K_L se define como el cociente entre: $K_L = \frac{k_a}{k_d}$, donde k_a y k_d representan las constantes de velocidad de los procesos de adsorción y de desorción respectivamente, los valores de K_L obtenidos indican que el balance entre los procesos de adsorción y desorción es más favorable a

la adsorción del tensioactivo geminal que a la del polímero PMAO, lo que concuerda con el hecho de que el valor máximo de concentración de tensioactivo adsorbido sobre el sensor (Γ_{\max}) sea unas veinte veces mayor que la cantidad máxima de polímero adsorbida.

El estudio cinético de las curvas de adsorción del polímero y del tensioactivo geminal, indica que no siguen una ley exponencial, ver Figura IV.3.8, sino que pueden ser interpretadas como la suma de dos funciones exponenciales según la ecuación:²¹

$$\Gamma(t) = \Gamma - A_1 \exp(-t/\tau_1) - A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad [\text{IV.3.3}]$$

Donde $\Gamma(t)$ es la concentración superficial a un tiempo t , Γ es la concentración superficial de equilibrio, A_1 y A_2 son las amplitudes y τ_1 y τ_2 son los tiempos característicos de los dos procesos cinéticos. Los resultados cinéticos apuntan hacia un proceso bimodal para interpretar la adsorción de estas moléculas,^{22, 23} en concordancia con resultados obtenidos por otros autores para la adsorción de polímeros.^{1, 24, 25}

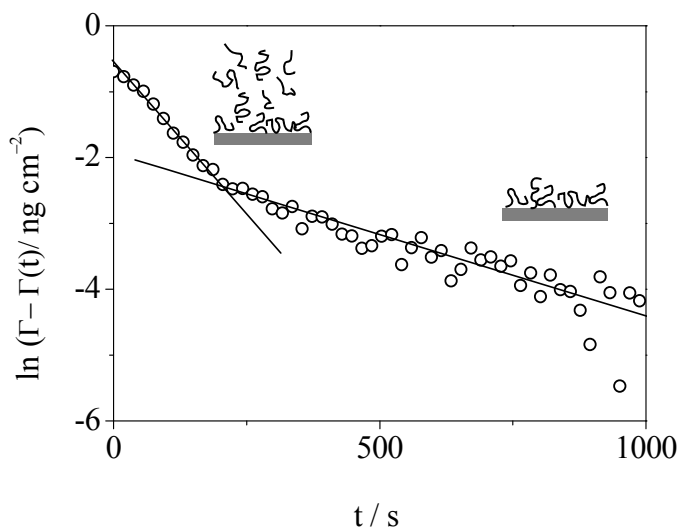


Figura IV.3.8. Ejemplo representativo de la curva de adsorción del PMAO 1×10^{-2} M, interpretado de acuerdo a la ecuación IV.3.3. En la figura se insertan dos esquemas que ayudan a visualizar los procesos involucrados en el proceso global de adsorción.

En la Figura IV.3.9 se representa la variación de los tiempos característico de los dos procesos, τ_1 y τ_2 , con la concentración de polímero (a) o de tensioactivo (b). Es interesante destacar que los tiempos son prácticamente independientes de la concentración de polímero o de tensioactivo. El valor promedio para el tiempo τ_1 en las curvas de adsorción del PMAO es de (63 ± 28) s y para el tensioactivo geminal de (173 ± 50) s, resultando valores del mismo orden de magnitud que los tiempos de adsorción encontrados en bibliografía para otros polímeros,²⁴⁻²⁶ por lo que se adscribe este tiempo al proceso rápido de adsorción de las moléculas de polímero o de tensioactivo en la superficie del sensor. El proceso más lento presenta un tiempo característico, τ_2 , de (1415 ± 240) s para el polímero PMAO y de (3180 ± 640) s para el tensioactivo geminal. Estos valores son similares a aquellos que se atribuyen a movimientos de segmentos de moléculas de polímero adsorbidos en la interfase.^{27, 28}

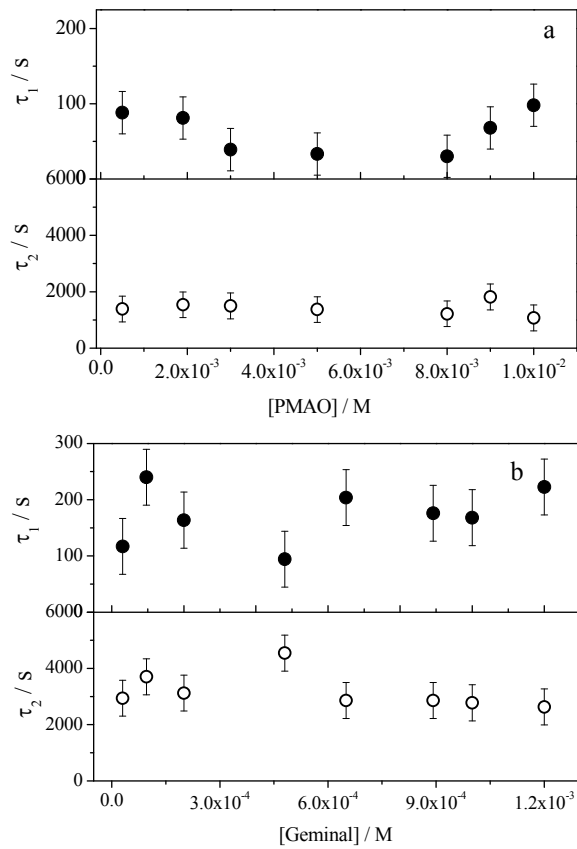


Figura IV.3.9. Variación del tiempo de adsorción, τ_1 , y de reorganización, τ_2 con la concentración del polímero PMAO (a) y del tensioactivo geminal (b).

De acuerdo con estos resultados, la adsorción del polímero PMAO y del tensioactivo geminal parece llevarse cabo en dos pasos: en el primero, se produce una rápida adsorción de las moléculas en la superficie del sensor. Este proceso es más rápido para las moléculas del polímero que para las de tensioactivo. A continuación, se produce una reorganización interna de las moléculas adsorbidas sobre el sensor. Este proceso es también más rápido en el caso de las moléculas del polímero. Este comportamiento podría interpretarse considerando que el mayor empaquetamiento de las moléculas de tensioactivo en la interfase produce un mayor impedimento al movimiento de sus cadenas y

en consecuencia el tiempo de reorganización es mayor que en el caso del polímero, que al estar menos empaquetado estará menos impedido para moverse una vez que se encuentra adsorbido en el sensor.

IV.3.2. Adsorción de QDs sobre películas de PMAO y de tensioactivo geminal

Una vez analizada la estructura y las propiedades de las capas de PMAO y tensioactivo geminal, se lleva a cabo el estudio cinético y termodinámico del proceso de adsorción de los QDs sobre dichas películas y la determinación de las propiedades reológicas de las películas. Para conocer el efecto de las películas de polímero o de tensioactivo sobre las monocapas de QDs, se estudia también la adsorción de los QDs directamente sobre el sensor.

En la Figura IV.3.10 se presenta, a modo de ejemplo, la variación de $\Delta f/v$ y ΔD con el tiempo durante la adsorción de QDs sobre el sensor para una disolución de QDs en cloroformo de concentración 3.4×10^{-6} M. Se observan resultados similares para el resto de las disoluciones empleadas en este estudio. Como ocurría en el caso de las películas de tensioactivo geminal, las curvas de $\Delta f/v$ y ΔD coinciden para todos los armónicos. Esto significa que las películas de QDs son rígidas y presentan un comportamiento elástico.

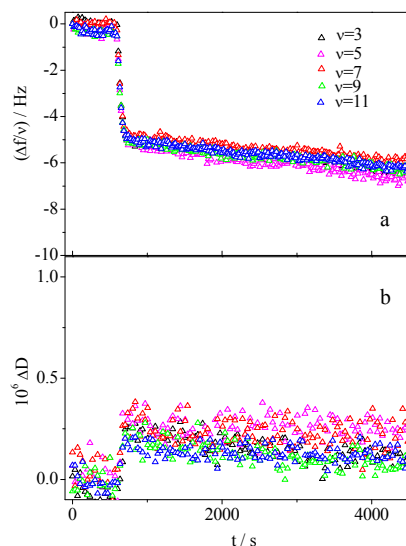


Figura IV.3.10. Cambios en (a) la frecuencia de resonancia normalizada y (b) en la disipación en función del tiempo durante la adsorción de QDs (3.4×10^{-6} M) sobre el sensor para diferentes armónicos: (negro) tercer, (magenta) quinto, (rojo) séptimo, (verde) noveno y (azul) undécimo.

A continuación se muestran los valores de la variación de frecuencia normalizada ($\Delta f/v$) y de la disipación frente al tiempo durante la adsorción de QDs sobre las películas del polímero PMAO y del tensioactivo geminal. Para construir la primera capa de polímero o de tensioactivo adsorbidos sobre el sensor, se escogieron disoluciones con una concentración tal que el sensor se encuentre saturado con las moléculas de estos materiales. Concretamente se utilizan disoluciones de concentración de 1×10^{-2} M para el PMAO y 1×10^{-3} M para el tensioactivo geminal, ver Figura IV.3.7.

Los resultados de dos experimentos representativos se muestran en las Figuras IV.3.11 y IV.3.12. Para interpretar estas curvas es necesario tener en cuenta que la primera meseta corresponde a la línea base realizada con el disolvente cloroformo, a continuación, la disminución de la frecuencia con el

tiempo corresponde a la adsorción del polímero o del tensioactivo. Una vez alcanzada la segunda meseta en la que se considera que se ha alcanzado la situación de equilibrio para la adsorción de PMAO o del tensioactivo, se introduce la disolución de QDs observándose una segunda disminución de $\Delta f/v$ hasta alcanzar un valor constante de los valores de $\Delta f/v$ y ΔD , momento en el que se ha alcanzado el equilibrio del proceso de adsorción de los QDs.

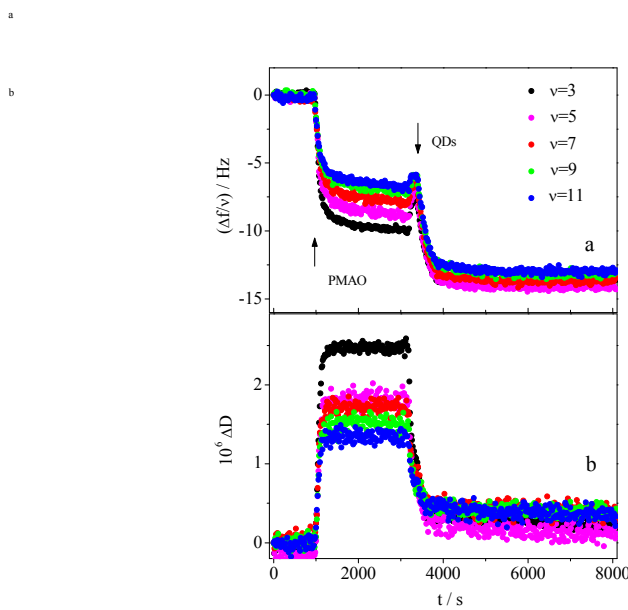


Figura IV.3.11 Cambios en (a) la frecuencia de resonancia normalizada y (b) en la disipación en función del tiempo durante la adsorción de QDs ($1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$) sobre la película de polímero PMAO para diferentes armónicos: (negro) tercer, (magenta) quinto, (rojo) séptimo, (verde) noveno y (azul) undécimo.

En la Figura IV.3.11 se muestran los valores de $\Delta f/v$ y ΔD correspondientes a la adsorción de QDs sobre una película de polímero. En la figura se puede observar de forma clara que al introducir la disolución de QDs en la cámara, después de la adsorción de PMAO, se produce un descenso significativo de ΔD , a medida que disminuye $\Delta f/v$ y por tanto se adsorben QDs

sobre el polímero. En una primera aproximación se puede considerar que la adsorción de las nanopartículas en la película viscoelástica de PMAO modifica la estructura de la monocapa de polímero de forma que se vuelve más rígida descendiendo el valor de ΔD . Para confirmar esta hipótesis, se calcula el valor de la relación $\Delta D/\Delta f$ correspondiente a películas de QDs obtenidas a distintas concentraciones de QDs en la celda, y depositadas sobre la película de PMAO. Los valores de $\Delta D/\Delta f$ correspondientes a los armónicos 5 y 11 aparecen recogidos en la Tabla IV.3.3 y muestran que cuando la cantidad de QDs adsorbida sobre el polímero es muy pequeña la bicapa mantiene un cierto comportamiento viscoelástico característico de una monocapa de PMAO con valores de $\Delta D/\Delta f$ superiores al 5%. En cualquier caso, el valor $\Delta D/\Delta f$ es inferior al de la película de PMAO preparada con la misma concentración de polímero, 1×10^{-2} M sin QDs ($\Delta D/\Delta f \sim 25\%$). Al aumentar la concentración de disolución de QDs introducida en la cámara por encima de 1×10^{-6} M, la monocapa de QDs se comporta de manera elástica ya que los valores $\Delta D/\Delta f$ son inferiores a 5%.⁷

Tabla IV.3.3 Valores de $\Delta D/\Delta f$ para la adsorción de QDs a distintas concentraciones sobre la película del polímero PMAO.

[QDs]/ M	$\Delta D_5/\Delta f_5$ (%)	$\Delta D_{11}/\Delta f_{11}$ (%)
2.0×10^{-7}	7.0	8.6
2.6×10^{-7}	5.3	7.1
3.7×10^{-7}	5.2	9.1
5.0×10^{-7}	5.0	4.5
1.0×10^{-6}	3.0	2.5
1.5×10^{-6}	0.1	0.1
2.0×10^{-6}	1.1	1.1
3.0×10^{-6}	2.7	1.7
5.0×10^{-6}	3.0	2.7

De acuerdo a estos resultados, la adsorción de QDs sobre una película de polímero PMAO aumenta la rigidez de la monocapa de polímero de forma que, en ausencia de QDs, la película de polímero presenta un comportamiento viscoelástico mientras que al adsorber sobre ella las nanopartículas de QDs el sistema se vuelve elástico. Las interacciones atractivas entre las cadenas del polímero y del estabilizante que rodea los QDs podrían ser responsables del aumento de la rigidez de la película del polímero PMAO.

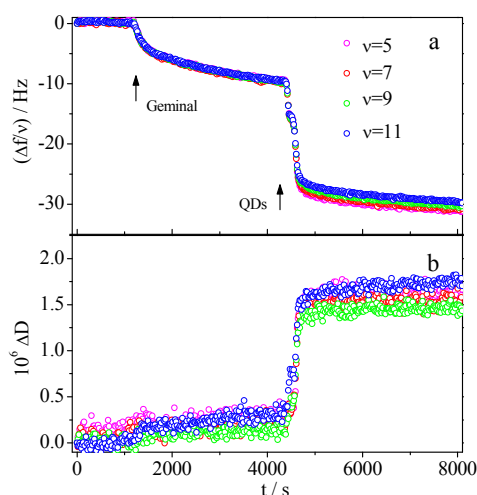


Figura IV.3.12 Cambios en (a) la frecuencia de resonancia normalizada y (b) en la disipación en función del tiempo durante la adsorción de QDs (5×10^{-6} M) sobre la película de tensioactivo geminal para diferentes armónicos: (magenta) quinto, (rojo) séptimo, (verde) noveno y (azul) undécimo.

En el caso de la adsorción de QDs sobre la película del tensioactivo geminal, los valores de $\Delta f/v$ y ΔD se superponen para todos los armónicos dentro del error experimental, como se observa en la Figura IV.3.12. Además, el valor de $\Delta D/\Delta f$ para los diferentes armónicos es inferior al 5% en todos los casos, y por tanto la película de QDs adsorbida sobre el tensioactivo geminal muestra la tendencia característica de un sistema rígido.

Como en el caso de las películas de PMAO y del tensioactivo geminal, se lleva a cabo el estudio termodinámico y cinético del proceso de adsorción de los QDs sobre las películas de PMAO y tensioactivo geminal, y se comparan los resultados con los correspondientes a la adsorción de las nanopartículas directamente sobre el sensor. En la Figura IV.3.13 se representa la variación de la concentración superficial de QDs con la concentración de las nanopartículas introducida en la cámara de medida. Puesto que las películas de QDs son rígidas, para obtener los valores de la concentración superficial de QDs se utilizaran los valores de la variación de la frecuencia de los distintos armónicos y la ecuación de Sauerbrey. Los valores de la concentración superficial de QDs representados en la Figura IV.3.13 se expresan en términos de masa por unidad de área, ya que no es posible conocer el peso molecular de las nanopartículas. Por el contrario, sí es posible expresar la concentración de la disolución de QDs en cloroformo en unidades de molaridad ya que la concentración se determina a partir de su espectro de adsorción UV-Visible y con el valor del coeficiente de extinción encontrado en la bibliografía para este tipo de nanopartículas²⁹, pueden consultarse los detalles en el capítulo III dedicado a las técnicas y condiciones experimentales.

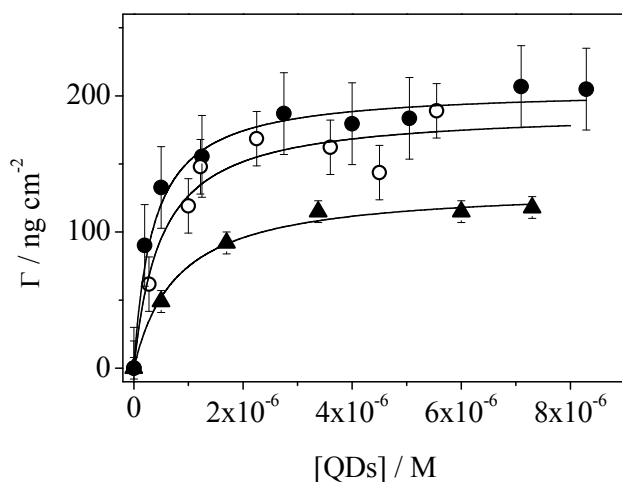


Figura IV.3.13 Datos de equilibrio de cantidad adsorbida frente a concentración para QDs sobre PMAO (círculos rellenos), tensioactivo geminal (círculos) y sobre el sensor de SiO₂ (triángulos). La línea representa el ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir, ecuación IV.3.1, con los parámetros de la Tabla IV.3.3.

Los resultados en la Figura IV.3.13 muestran que el recubrimiento de QDs se incrementa significativamente cuando las nanopartículas están adsorbidas sobre una capa de polímero PMAO o de tensioactivo, obteniéndose un valor para el recubrimiento máximo similar en los dos casos $\sim 200 \text{ ng cm}^{-2}$. Este valor es superior al recubrimiento máximo obtenido cuando los QDs están directamente adsorbidos sobre el sensor, $\sim 100 \text{ ng cm}^{-2}$. La isoterma de adsorción de los QDs sobre cualquiera de las tres superficies, SiO₂, PMAO, o tensioactivo geminal se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir. Las líneas en la Figura IV.3.13 representan la concentración superficial de equilibrio, Γ , calculada a partir de la ecuación de Langmuir, ecuación IV.3.2, y los parámetros obtenidos para los mejores ajustes, que se recogen en la Tabla IV.3.4. Como se observa en la Figura IV.3.13, los valores calculados a partir del ajuste de los datos a la ecuación de Langmuir concuerdan aceptablemente con los datos experimentales, por lo que como ya ocurría en el caso de la

adsorción de PMAO y del tensioactivo geminal, el modelo de Langmuir puede interpretar aceptablemente la adsorción de los QDs sobre el sensor recubiertos por estos materiales.

Comparando los parámetros obtenidos para la adsorción de QDs sobre los diferentes sustratos, recogidos en la Tabla IV.3.4, se puede concluir que los valores de K_L y Γ_{max} prácticamente se duplican cuando los QDs están adsorbidos sobre las monocapas de PMAO o de tensioactivo geminal, en relación a los valores obtenidos para la adsorción de QDs sobre el sensor. Sin embargo, se observa que K_L y Γ_{max} no dependen significativamente de la naturaleza de la molécula que recubre el sustrato, polímero o tensioactivo, obteniéndose valores de Γ_{max} muy parecidos para ambos tipos de moléculas.

Tabla IV.3.4. Valores de K_L y Γ_{max} obtenidos para el ajuste a la ecuación de Langmuir de los datos de adsorción de QDs sobre el sensor, la capa de PMAO y la capa de tensioactivo geminal. El parámetro θ representa el recubrimiento de QDs por unidad de cadena hidrocarbonada adsorbida en el sensor.

Recubrimiento del sustrato	$K_L/(\text{mol L})^{-1}$	$\Gamma_{max} / \text{ng cm}^{-2}$	$\theta / \text{g mol}^{-1}$ de cadena
SiO₂	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^6$	115 ± 5	-
PMAO	$(3.6 \pm 0.6) \times 10^6$	200 ± 10	160 ± 10
Geminal	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^6$	190 ± 15	450 ± 15

Para comparar la capacidad de adsorción de QDs del PMAO y del tensioactivo geminal, se ha calculado el recubrimiento de QDs por unidad de cadena hidrocarbonada de la molécula que recubre el sensor, referida como θ . Este parámetro se obtiene como la relación entre la concentración superficial máxima de QDs adsorbida y la concentración superficial de polímero o de

tensioactivo adsorbidos en la capa que recubre el sensor. Esta última, se expresa en términos de cadenas hidrocarbonadas bien de polímero o tensioactivo, teniendo en cuenta que el polímero contiene 114 cadenas hidrocarbonadas por molécula y el tensioactivo geminal posee dos cadenas hidrocarbonadas por molécula.

Los valores de θ recogidos en la Tabla IV.3.3 muestran que el recubrimiento de QDs por unidad de cadena hidrocarbonada es prácticamente tres veces mayor para el tensioactivo geminal que para el polímero PMAO. Este comportamiento puede justificarse si se recurre a la diferencia entre la estructura que presentan las monocapas de PMAO y de tensioactivo detectada a partir de los valores de las propiedades reológicas de las películas y del espesor de las monocapas. De acuerdo con estos resultados, el tensioactivo geminal se encuentra dispuesto perpendicularmente a la superficie del sensor, mientras que el polímero PMAO permanece en conformación plana sobre el mismo. Cabe inferir por tanto, que la configuración perpendicular del tensioactivo favorece el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas del estabilizante de los QDs y las moléculas que recubren el sensor, resultando un mayor recubrimiento de nanopartículas por unidad de cadena hidrocarbonada en el tensioactivo que en el caso del polímero, que al estar tendido sobre la interfase tendrá sus cadenas menos accesibles al estabilizante de las nanopartículas, TOPO, disminuyendo así en recubrimiento.

El análisis cinético de la adsorción de los QDs, se ha llevado a cabo sobre las curvas de adsorción correspondientes a concentraciones superiores a 2×10^{-6} M, lo que garantiza que la cantidad de QDs adsorbida es suficiente para un estudio apropiado de la dinámica de adsorción de las nanopartículas. La cinética del proceso se ha analizado utilizando el modelo cinético bimodal correspondiente a la ecuación IV.3.2, consistente en la suma de dos funciones exponenciales con tiempos τ_1 y τ_2 . Los valores obtenidos para los tiempos, τ_1 y

τ_2 , característicos de los dos procesos se presentan en la Figura IV.3.14, para la adsorción de QDs sobre el sensor de SiO_2 , el tensioactivo geminal y el polímero PMAO. Como se aprecia en la figura, los valores de τ_1 y τ_2 son prácticamente independientes de la naturaleza de la molécula que recubre el sustrato y de la concentración de la disolución de QDs introducida en la cámara. Asimismo, los tiempos τ_1 y τ_2 presentan valores similares para los QDs adsorbidos sobre la capa de polímero, tensioactivo y para la adsorción de QDs directamente sobre el sensor, lo que parece señalar que la cinética de adsorción está dirigida por los QDs y no depende de la superficie del sustrato. Los valores promedio calculados son (70 ± 40) s para τ_1 y (2500 ± 570) s para τ_2 . De acuerdo con la magnitud de los valores de τ_1 y τ_2 , el proceso más rápido se adscribe a la adsorción de las nanopartículas, mientras que el más lento se asigna a movimientos de reorganización de las mismas.^{24, 27, 28, 30}

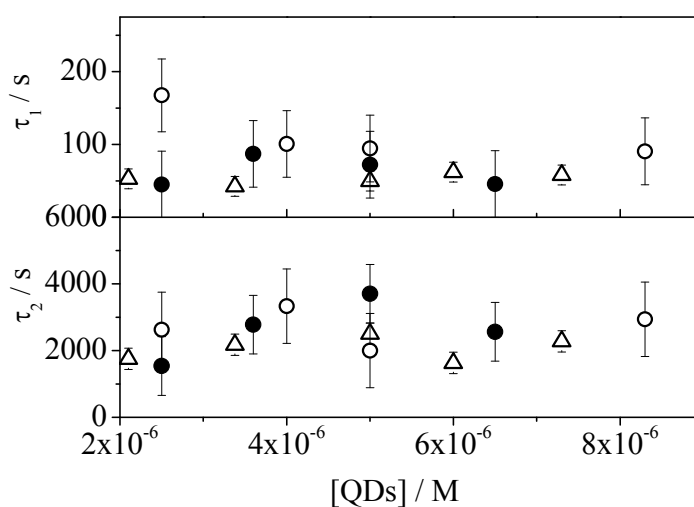


Figura IV.3.14. Tiempos de adsorción, τ_1 , y reorganización, τ_2 , a diferentes concentraciones de la disolución de QDs, para la adsorción de QDs sobre PMAO (círculos), tensioactivo geminal (círculos rellenos) y sobre el sensor (triángulos).

IV.2.3. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el efecto que producen las propiedades reológicas, estructurales y la cinética de adsorción de las moléculas de PMAO y tensioactivo geminal que recubren el sustrato, sobre las películas de QDs. Los resultados muestran que las películas de tensioactivo presentan un elevado empaquetamiento de sus moléculas y un espesor próximo a la longitud de su cadena hidrocarbonada; esta configuración da lugar a un comportamiento elástico, y una cantidad adsorbida por unidad de área mayor que la alcanzada por el polímero. Las películas de polímero PMAO forma una monocapa viscoelástica con un espesor menor que la longitud de su cadena hidrocarbonada, lo que indica que sus moléculas permanecen tumbadas en la interfase obteniendo una cantidad adsorbida por unidad de área inferior a la obtenida para el tensioactivo. El proceso de adsorción de estas moléculas es bimodal presentando un primer paso en el que las moléculas se adsorben sobre la superficie del sensor, seguido de un proceso más lento atribuido a la reorganización de las moléculas adsorbidas. El tiempo característico de los dos procesos es más lento en las moléculas del tensioactivo. Este comportamiento se debe probablemente a que sus moléculas están más empaquetadas que las del polímero por lo que sus movimientos están más impedidos.

La cantidad de QDs adsorbidos sobre el sensor aumenta de forma significativa cuando se utiliza el polímero o el tensioactivo para recubrir el sensor de SiO₂. Además la cantidad de QDs adsorbida por unidad de cadena hidrocarbonada es mayor cuando se utiliza el tensioactivo para recubrir el sensor. Este comportamiento se atribuye a la conformación de las moléculas del tensioactivo adsorbidas en la interfase. Estas moléculas se encuentran prácticamente perpendiculares a la interfase favoreciendo así el contacto entre las dos capas, tensioactivo y QDs, a través de las cadenas hidrocarbonadas del tensioactivo y del estabilizante de los QDs, TOPO. Este contacto aumenta las

atracciones entre el tensioactivo y las nanopartículas aumentando el recubrimiento del sólido.

Por otro lado, las capas de QDs adsorbidas sobre el polímero, el tensioactivo o sobre el sensor sin recubrir presentan un comportamiento elástico, y similar para las tres películas, de lo que se deduce que las propiedades reológicas vienen gobernadas por las nanopartículas de QDs. Un comportamiento similar se observó respecto al proceso cinético de adsorción. La adsorción de QDs se produce en dos etapas, adsorción de las nanopartículas y posterior reorganización. El tiempo característico de los dos procesos no depende del recubrimiento del sensor y coincide con el valor correspondiente a la adsorción de QDs directamente sobre el sensor.

Por último, nuestros estos resultados ponen de manifiesto la importancia de las medidas llevadas a cabo mediante la Microbalanza de Cristal de Cuarzo con Disipación para estudiar distintos factores que deben ser tenidos en cuenta a la hora de estudiar la adsorción de nanopartículas y aumentar el recubrimiento sobre sólidos.

IV.2.4. Bibliografía

1. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Effect of the molecular structure on the adsorption of conditioning polyelectrolytes on solid substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *375*, 209-218.
2. Shen, Y.-J.; Lee, Y.-L.; Yang, Y.-M., Monolayer Behavior and Langmuir-Blodgett Manipulation of CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9556-9564.
3. Gole, A.; Jana, N. R.; Selvan, S. T.; Ying, J. Y., Langmuir-Blodgett Thin Films of Quantum Dots: Synthesis, Surface Modification, and Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Studies. *Langmuir* **2008**, *24*, 8181-8186.
4. Park, J. J.; Lacerda, S. H. D. P.; Stanley, S. K.; Vogel, B. M.; Kim, S.; Douglas, J. F.; Raghavan, D.; Karim, A., Langmuir Adsorption Study of the

Interaction of CdSe/ZnS Quantum Dots with Model Substrates: Influence of Substrate Surface Chemistry and pH. *Langmuir* **2009**, *25*, 443-450.

5. Alcantara, G. B.; Paterno, L. G.; Afonso, A. S.; Faria, R. C.; Pereira-da-Silva, M. A.; Morais, P. C.; Soler, M. A. G., Adsorption of cobalt ferrite nanoparticles within layer-by-layer films: a kinetic study carried out using quartz crystal microbalance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 21233-21242.

6. Irwin, E. F.; Ho, J. E.; Kane, S. R.; Healy, K. E., Analysis of Interpenetrating Polymer Networks via Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir* **2005**, *21*, 5529-5536.

7. Benedetti, T. M.; Torresi, R. M., Rheological Changes and Kinetics of Water Uptake by Poly(ionic liquid)-Based Thin Films. *Langmuir* **2013**, *29*, 15589-15595.

8. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. *Physica Scripta* **1999**, *59*, 391.

9. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **1959**, *155*, 206-222.

10. Nejadnik, M. R.; Olsson, A. L. J.; Sharma, P. K.; van der Mei, H. C.; Norde, W.; Busscher, H. J., Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Langmuir* **2009**, *25*, 6245-6249.

11. Guzman, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Starov, V. M.; Rubio, R. G., Influence of the molecular architecture on the adsorption onto solid surfaces: comb-like polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 16416-16423.

12. Höök, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Energy Dissipation Kinetics for Protein and Antibody–Antigen Adsorption under Shear Oscillation on a Quartz Crystal Microbalance. *Langmuir* **1998**, *14*, 729-734.

13. Höök, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Measurements Using the Quartz Crystal Microbalance Technique of Ferritin Monolayers on Methyl-Thiolated Gold: Dependence of Energy Dissipation and Saturation Coverage on Salt Concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *208*, 63-67.

14. Nguyen, T. H.; Elimelech, M., Plasmid DNA Adsorption on Silica: Kinetics and Conformational Changes in Monovalent and Divalent Salts. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 24-32.

15. Dutta, A. K.; Nayak, A.; Belfort, G., Reversibly Controlling the Rigidity of Adsorbed Polycations. *Macromolecules* **2008**, *41*, 301-304.

16. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in aqueous solution*. 2nd ed.; Wiley 2003.

17. Gurdak, E.; Dupont-Gillain, C. C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the Vertical and Horizontal Heterogeneity of Adsorbed

- Collagen Layers by Combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, *21*, 10684-10692.
18. Olanya, G.; Iruthayaraj, J.; Poptoshev, E.; Makuska, R.; Vareikis, A.; Claesson, P. M., Adsorption Characteristics of Bottle-Brush Polymers on Silica: Effect of Side Chain and Charge Density. *Langmuir* **2008**, *24*, 5341-5349.
 19. Ozeki, T.; Morita, M.; Yoshimine, H.; Furusawa, H.; Okahata, Y., Hydration and Energy Dissipation Measurements of Biomolecules on a Piezoelectric Quartz Oscillator by Admittance Analyses. *Analytical Chemistry* **2006**, *79*, 79-88.
 20. Tandford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. Wiley-Interscience: New York, 1980; p 22.
 21. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6095-6101.
 22. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of a polymer-solvent system. I: Derivation of model equations. *Colloid Journal* **1995**, *57*, 715-724.
 23. Chiang, C. Y.; Starov, V. M.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of polymer-solvent systems: 2. Experimental verification of the model. *Colloid Journal* **1997**, *59*, 236-247.
 24. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Evidence of the influence of adsorption kinetics on the internal reorganization of polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *384*, 274-281.
 25. Guzmán, E.; Cavallo, J. A.; Chuliá-Jordán, R.; Gómez, C. s.; Strumia, M. C.; Ortega, F.; Rubio, R. n. G., pH-Induced Changes in the Fabrication of Multilayers of Poly(acrylic acid) and Chitosan: Fabrication, Properties, and Tests as a Drug Storage and Delivery System. *Langmuir* **2011**, *27*, 6836-6845.
 26. Guzmán, E.; Ritacco, H. n.; Ortega, F.; Svitova, T.; Radke, C. J.; Rubio, R. n. G., Adsorption Kinetics and Mechanical Properties of Ultrathin Polyelectrolyte Multilayers: Liquid-Supported versus Solid-Supported Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 7128-7137.
 27. Martín-García, B.; Velázquez, M. M., Nanoparticle Self-Assembly Assisted by Polymers: The Role of Shear Stress in the Nanoparticle Arrangement of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **2013**, *30*, 509-516.
 28. Muñoz, M. G.; Monroy, F.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Langevin, D., Monolayers of Symmetric Triblock Copolymers at the Air-Water Interface. 2. Adsorption Kinetics. *Langmuir* **1999**, *16*, 1094-1101.
 29. Jasieniak, J.; Smith, L.; Embden, J. v.; Mulvaney, P.; Califano, M., Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468-19474.

30. Guzmán, E.; Ritacco, H. A.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Growth of Polyelectrolyte Layers Formed by Poly(4-styrenesulfonate sodium salt) and Two Different Polycations: New Insights from Study of Adsorption Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 15474-15483.

V. Conclusiones

V. Conclusiones

En este capítulo se presentan las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados expuestos, siguiendo un orden paralelo al del capítulo de resultados. En primer lugar se han estudiado las **propiedades de equilibrio** de las monocapas de Langmuir del tensioactivo geminal 18-2-18, y de las monocapas mixtas polímero PMAO/tensioactivo geminal, siempre con la mirada puesta en caracterizar los sistemas que van a servir para preparar películas delgadas de QDs de CdSe y para controlar su autoensamblaje. El segundo bloque se dedica a la preparación y caracterización **de películas de QDs** mediante dos metodologías de deposición: *co-spreading*, preparando monocapas de Langmuir mixtas a partir de mezclas de QDs con el polímero PMAO, el tensioactivo o con mezclas polímero/tensioactivo, y la metodología de *bicapa* que consiste en transferir los QDs sobre películas de polímero PMAO, de tensioactivo geminal, o sobre mezclas de ambos. Una vez caracterizada la morfología de las distintas películas se estudiaron sus propiedades de fotoluminiscencia con el objetivo de estudiar cómo afecta la morfología de las películas de QDs en sus propiedades fotoquímicas. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas del estudio **reológico, cinético y termodinámico** de la adsorción de QDs, tensioactivo geminal y polímero PMAO mediante Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) con la intención de determinar el papel que juega la capa de polímero y tensioactivo que recubre el sustrato sobre la adsorción de los QDs y en las propiedades de sus películas.

En el apartado dedicado al estudio de las propiedades de equilibrio de las monocapas del tensioactivo geminal 18-2-18, y de las monocapas formadas por mezclas de este con polímero PMAO, se ha comprobado que el tensioactivo geminal forma monocapas estables tanto sobre subfases acuosas como salinas. Como era de esperar, las monocapas de tensioactivo geminal

obtenidas sobre subfases salinas son más comprimidas que las obtenidas sobre subfase acuosa. Se ha comprobado que la presencia de aniones en la subfase acuosa influye en las características superficiales de la monocapa siguiendo la serie Hofmeister, salvo por una alteración en el orden entre los aniones bromuro y nitrato. El efecto de los contraiones presentes en la subfase puede resumirse diciendo que los contraiones de mayor tamaño dan lugar a monocapas más comprimidas.

Estos resultados se han observado en las isotermas de presión superficial- área así como en las imágenes de AFM de las monocapas transferidas a mica mediante metodología LB. Dichas imágenes demuestran que en presencia de sales que apantallan eficazmente la carga del grupo catiónico del tensioactivo, las moléculas de tensioactivo se orientan perpendicularmente a la interfase. Por último, en ninguna de las situaciones estudiadas se observó la formación de agregados micelares en la interfase.

Una vez obtenidas las características de las monocapas de Langmuir formadas por el tensioactivo geminal o por mezclas del tensioactivo con el polímero PMAO, el estudio se orientó hacia las **propiedades de películas Langmuir-Blodgett** de QDs y sistemas autoensamblados de polímero PMAO, tensioactivo geminal o mezclas de ambos sistemas. Los resultados experimentales obtenidos en este bloque demuestran que cuando se utiliza el polímero PMAO o el tensioactivo geminal como matrices para dirigir el proceso de autoensamblaje, se evita la aglomeración de los QDs. El carácter anfílico de las matrices facilita por un lado la adsorción de los QDs a través de la interacción entre el estabilizante TOPO y la cadena hidrocarbonada de las matrices, y mediante el grupo hidrófilo se promueve la adsorción de la matriz con el sustrato. Se favorece de este modo la deposición de los QDs evitando la aglomeración de las nanopartículas.

Una de las principales conclusiones de este capítulo se refiere a los mecanismos de *dewetting* de las películas formadas por QDs, que dan lugar a películas con diferente morfología. Se ha observado que en matrices de PMAO predomina el mecanismo de nucleación y crecimiento de agujeros dando lugar a estructuras tipo mosaico, mientras que en matrices de tensioactivo geminal el mecanismo de *dewetting* es de tipo espinodal y da lugar a películas con estructuras en forma de agregados de gotas. Cuando se utilizan matrices mixtas PMAO/Geminal, se aprecian ambos tipos de estructuras; sin embargo predomina la morfología característica de la ruta de *dewetting* del polímero, incluso en películas preparadas con baja concentración del mismo. Estos resultados muestran que es posible modular el autoensamblaje de los QDs modificando la composición de las películas LB mediante la adición del polímero PMAO o el tensioactivo geminal 18-2-18. Esta metodología *bottom-up* puede considerarse como una buena estrategia para modelar la estructura de las películas a nanoescala.

Los resultados obtenidos para la deposición de películas de QDs sobre películas LB de PMAO y tensioactivo geminal demuestran que la morfología de la película de QDs depende de las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y las moléculas que recubren el sólido. Las diferentes morfologías de las películas de QDs se relacionan con la capacidad de mojado y con la morfología de la película utilizada para recubrir el sustrato. El tensioactivo muestra la mejor capacidad de mojado, puesto que su película está constituida por moléculas fuertemente empaquetadas dando lugar a una película prácticamente continua de QDs. Cuando la película de QDs se deposita sobre PMAO, la deposición es menos efectiva que en el caso del tensioactivo debido a que el coeficiente de mojado entre las dos interfaces es menor y a la presencia de agujeros en la película de PMAO. Estos resultados demuestran que es posible modular el autoensamblaje de los QDs sobre sólidos

modificando la naturaleza de las moléculas que recubren el sustrato.

El estudio de los procesos cinéticos **de fotoluminiscencia** de las películas de QDs transferidas sobre el sólido recubierto con diferentes moléculas orgánicas, el polímero PMAO, el tensioactivo DODAB, el tensioactivo geminal 18-2-18 y el silano OTS muestra que las películas más homogéneas y uniformes se obtienen depositando los QDs sobre el tensioactivo geminal. Las curvas de decaimiento de fluorescencia se analizan mediante un modelo que interpreta aceptablemente los resultados experimentales obtenidos, tanto en las películas de QDs depositadas directamente sobre el sólido como en las depositadas sobre una película LB del tensioactivo geminal. El modelo considera los decaimientos de emisión fluorescencia debidos a la emisión desde los estados excitónicos del núcleo de las nanopartículas, en función de dos procesos que compiten con la emisión de fluorescencia. Estos dos procesos son la recombinación de estados que poseen cargas atrapadas en la superficie y la transferencia de energía entre QDs. El peso relativo de estos dos procesos puede relacionarse con la morfología de las películas de QDs. Por último, a la vista de estos resultados, es posible concluir que para aumentar la intensidad de emisión de las películas de QDs, es necesario minimizar los procesos de pérdida de fluorescencia causados por los defectos superficiales y por los agregados formados por las nanopartículas dentro de las películas.

Con el objetivo de obtener más información de las propiedades de las películas de QDs y de cómo influye el recubrimiento del sustrato con polímero PMAO y tensioactivo geminal sobre el autoensamblaje de los QDs se lleva a cabo un estudio con Microbalanza de Cristal de Cuarzo con Disipación (QCM-D) de las **propiedades reológicas, estructurales, de la cantidad adsorbida y la cinética** de adsorción de las moléculas de PMAO y tensioactivo geminal que recubren el sustrato, y de la adsorción de QDs sobre ellas. Los resultados de QCM-D, demuestran, en concordancia con los resultados obtenidos por otras

técnicas de caracterización realizadas en esta investigación, que las películas de tensioactivo geminal presentan un elevado empaquetamiento de sus moléculas y un espesor próximo a la longitud de su cadena hidrocarbonada; lo que le confiere un comportamiento elástico, y una cantidad adsorbida por unidad de área superior a la alcanzada por el polímero. Las películas de polímero PMAO por el contrario, forman una monocapa viscoelástica con un espesor menor que la longitud de su cadena hidrocarbonada, lo que indica que sus moléculas permanecen tumbadas en la interfase resultando una cantidad adsorbida por unidad de área inferior a la obtenida para el tensioactivo.

El proceso de cinético de adsorción de las moléculas de PMAO y de tensioactivo sobre el sensor es bimodal presentando un primer proceso en el que las moléculas se adsorben sobre la superficie del sensor, seguido de un proceso más lento atribuido a la reorganización de las moléculas adsorbidas. El tiempo característico de ambos procesos es más lento para la adsorción del tensioactivo, debido posiblemente a que las moléculas están más empaquetadas y los movimientos más impedidos.

Las conclusiones obtenidas para la adsorción de la segunda capa de QDs se refieren por un lado a que cantidad de QDs adsorbidos sobre el sensor aumenta de forma significativa cuando se utiliza el polímero o el tensioactivo para recubrir el sensor, respecto a la adsorción de QDs directamente en la superficie del sensor de SiO₂. Además, la cantidad de QDs adsorbida por unidad de cadena hidrocarbonada es mayor cuando el sensor está recubierto de tensioactivo, debido a que la conformación de las moléculas perpendiculares a la interfase favorece el contacto entre el tensioactivo y los QDs. Las capas de QDs adsorbidas sobre el polímero, el tensioactivo o sobre el sensor sin recubrir presentan un comportamiento elástico, similar para los tres sistemas, de lo que se deduce que las propiedades reológicas vienen gobernadas por las nanopartículas. Respecto al proceso cinético de adsorción se ha concluido que

este se produce también en dos etapas, adsorción y posterior reorganización de las nanopartículas obteniéndose valores para estos dos tiempos análogos a los obtenidos para la adsorción de QDs directamente sobre el sensor, por lo que se concluye que el tiempo característico de los dos procesos no depende del tipo de recubrimiento del sensor.

Los resultados de este trabajo presentan una serie de estrategias para modificar la morfología de las películas de QDs depositadas sobre sólidos. Estas estrategias se basan en una combinación de la metodología de deposición y la ayuda de sistemas autoensamblados. Modificando ambas se pueden obtener películas con diferentes morfologías, que como también se demuestra en el trabajo, presentan diferentes propiedades fotoquímicas. Las distintas metodologías bottom-up presentadas pueden ser utilizadas para la preparación de dispositivos de QDs con un determinado patrón.

VI. Summary in English

Contents

VI.1. Introduction and Aims	273
VI.2. Experimental Section	277
VI.2.1. Materials and Reagents	277
VI.2.2. Experimental Techniques	278
VI.3. Langmuir monolayers of gemini surfactant, polymer and mixtures polymer/surfactant	281
VI.3.1. Gemini surfactant Monolayers	282
VI.3.2. Polymer PMAO/gemini surfactant mixed monolayers	285
VI.4. Preparation and characterization of QDs films with gemini surfactant and polymer	285
VI.4.1. Langmuir-Blodgett films of QDs assisted by the polymer PMAO and gemini surfactant	286
VI.4.2. Langmuir-Blodgett films of QDs deposited onto PMAO and gemini surfactant films	289
VI.4.3. Photoluminescence properties of QDs Langmuir-Blodgett films	292
VI.5. Adsorption study of QDs, polymer PMAO and gemini surfactant using Quartz Cristal Microbalance with Dissipation	293
VI.5.1. Adsorption study of polymer and gemini surfactant films.	294
VI.5.2. Adsorption of QDs films onto polymer and gemini surfactant films	296
VI.6. Conclusions	298
VI.7. References	299

VI.1. Introduction and Aims

The work carried out in this research focuses on the preparation and characterization of CdSe films, semiconductor crystals light emitters, also known as Quantum Dots (QDs), deposited on solids. The chosen solids mica, glass and silicon are commonly used to fabricate optoelectronic devices. These semiconductor nanocrystals can have different sizes and are usually coated with a stabilizer. The role of the stabilizer is to prevent coalescence of the material and are usually, molecules containing amines, oxygenated groups, thiols and phosphines. These functional groups interact with the core of CdSe nanoparticles being attached to the surface of the glass and stabilizing them. Depending on the type of molecule used as stabilizing the nanoparticles can be dissolved in water or organic solvents. As in other nanomaterials, the size of these nanoparticles modifies its properties and among them the most striking change occurs on their optical properties.

The optical properties of QDs in solution have had special interest because its fluorescence emission has a number of advantages over other dyes. These advantages can be summarized as having very narrow emission bands in which the process of photo-bleaching is negligible, and their photoluminescence can be modulated by changing the size or surface characteristics. The results on the variation of the emission quantum efficiency with the QDs structure revealed that the emitted intensity is always lower in the QDs dissolved in water than in more hydrofobic QDs.¹ This is the reason why that latter are used to make light emitting devices or solar cells. Currently there are discrepancies in the interpretation of this fact, however, dynamic fluorescence studies of solutions containing QDs point out the processes of electron transfer and energy transfer as the main causes of the reduction in the radiative process.² These processes are related to the existence of surface

defects, and with the decreasing of the distance between the nanoparticles due to the formation of small clusters.^{3, 4, 5}

The situation is even more complex when the QDs are deposited on solid. This is mainly due to still is not yet found a method of deposition leading to films in which the nanoparticles are homogeneously distributed avoiding the formation of clusters and eliminates the 3D aggregation since these two issues favor the electronic and energy transfer decreasing the fluorescence quantum yield.⁶ There are two aspects to be improved to increase the fluorescence emission, the first is to find a technique of that allows a great control over the interparticle distance and the second one related to increasing the attractive interactions between the solid and the nanoparticles in order to get these interaction predominate over interactions between nanoparticles, preventing the formation of 3D aggregates. As regards the deposition techniques some of the most used is the evaporation of the solvent after depositing a predetermined volume of solution, *drop casting*, or centrifuging a drop deposited on the solid, *spin coating*, finally immersing the substrate in the solution, *dip coating*. These methods produce undesirable processes such as aggregation of the nanoparticles due to hydrodynamic and capillary effects during drying.^{7, 8} An alternative proposal used by some authors and that we have used successfully in our group is the Langmuir-Blodgett method. The advantage of this technique is that is possible varying the distance between molecules of the material to be transferred by changing the surface density of Langmuir monolayer by compressing or expanding the barriers.⁹ One of the problems to solve is to increase the affinity of the QDs by solids, making it higher than the affinity of the nanoparticles with each other and preventing the formation of 3D QDs aggregates. One suggestion to resolve this situation is to coat the solid with polymers or surfactants, but so far have not achieved the desired results.

In this thesis, a derivative of maleic anhydride, poly (maleic acid-alt-1-octadecene anhydride) (PMAO) is used, with the aim of controlling the self-assembly of CdSe QDs deposited on a solid substrate. This polymer was chosen because it has been successfully used to avoid the aggregation of other types of nanoparticles,^{10 11 12 1} and has been used as stabilizer leading to stable QDs films.¹³ The gemini surfactant, ethyl-bis(dimethyl octadecylammonium bromide) (18-2-18) was also used, and it was selected because it has a strong adsorption on different solids¹⁴ and it considerably increases the adsorption of collagen¹⁵ and DNA^{16 17} on solid substrates. Two methods of deposition were designed in order to modulate the self-assembly of QDs. The first one consists of preparing a mixed monolayer composed by the polymer or the surfactant and the QDs (*co-spreading*), which is subsequently deposited on the solid by the Langmuir–Blodgett (LB) technique. The second methodology consist of preparing a first polymer or surfactant LB film, and then the QDs were deposited, *bilayer*. With the aim of studying the fluorescence emission of QDs films and the processes involved in the dynamics of the fluorescence emission, the technique Microscopy of Fluorescence Lifetimes (FLIM) was used. To obtain high quality nanomaterials and to optimize the self-assembly process it is necessary to understand the mechanism, the forces involved, and the other factors that affect the organization of nanomaterials at the interface. With this objective in mind, the effect of the rheological and structural properties on the QDs films features was analyzed by Quartz Crystal Microbalance (QCM). This technique also allows us to calculate the amount of material adsorbed and the kinetics of the adsorption process.

The results of this thesis are structured into three parts. In the first part the properties of the equilibrium monolayers for gemini surfactant 18-2-18, and of the mixed of surfactant and PMAO monolayers were studied. After the characterization, that monolayers were transferred by Langmuir-Blodgett

technique to solids and characterized by microscopic techniques. We have studied the effect of anions of the Hofmeister series dissolved in the aqueous subphase on the properties of gemini surfactant monolayers. Moreover, the effect produced by the counterion was studied.

In the second part, we analyzing the morphology of CdSe QDs films prepared by *co-spreading* and *bilayer* methods using PMAO, gemini surfactant and polymer/surfactant mixtures as adsorption adjuvants. The characterization techniques employed are AFM, SEM, and TEM. Prior to the deposition on the solid, the study of Langmuir monolayers precursors of LB films was carried out. This study has the aim of characterizing the state of the monolayers transferred later to the substrate by the LB technique. Besides studying the effect of the methodology of preparation on the morphology of the film, the effect of the composition of the monolayer on the film structure is analyzed. Finally, the photochemical properties of the QDs films were determined by FLIM technique. The aim of this study was to analyze the processes involved in the fluorescence emission and the role of the morphology of the films on the emission processes.

Finally, in the last part the rheological properties and the kinetics of adsorption of the different films were determined by means of Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D). First, the structural and rheological properties of PMAO and gemini surfactant films adsorbed on the surface of the sensor are discussed, together with the adsorption kinetics of these molecules. The rheological properties and the kinetics of adsorption of QDs deposited onto the surfactant and the polymer films were determined to evaluate the influence of the polymer or surfactant on the self-assembly of QDs.

VI.2. Experimental Section

VI.2.1 Materials and Reagents

The polymers poly (maleic anhydride-alt-1-octadecene), PMAO (Mr = 40 kDa) was purchased from Sigma-Aldrich®. The Gemini surfactant ethyl-bis(dimethyl octadecylammonium bromide), 18-2-18, was synthesized using the method described by Zana et al.¹⁸ with some significant modifications in the crystallization step introduced by our group¹⁹ to guarantee a high degree of purity. The surfactant dioctadecyldimethylammonium bromide (DOBAB) and the trichloro (octadecyl)silane (OTS) were acquired from Sigma-Aldrich®.

The synthesis of CdSe QDs capped with trioctylphosphine oxide (TOPO) was carried out by the method proposed by Yu and Peng²⁰. The QDs size (3.55 ± 0.05 nm) was determined by the position of the maximum of the visible spectrum of the QDs dispersed in chloroform.²¹ We calculated the concentration of nanocrystals from the UV-Vis absorption spectrum of QDs dissolved in chloroform by using the extinction coefficient per mole of nanocrystals at the first excitonic absorption peak.²¹ UV-Vis absorption spectra of QDs solutions were recorded on a Shimadzu UV-2401PC spectrometer.

Chloroform (PAI, filtered) used to prepare the spreading solutions was purchased from Sigma-Aldrich. Millipore ultra-pure water prepared using a combination of RiOs and Milli-Q systems, was used as subphase. The LB substrate muscovite (mica) quality V-1 was supplied by EMS (USA) and was freshly cleaved before use. The solid substrate Si (100) wafers were used without pretreatment to obtain the ellipsometric measurements and were supplied by Siltronix (France). The quartz discs and the Formvar®-carbon coated copper grids were supplied by TedPella®.

VI.2.2 Experimental Techniques

Langmuir and Langmuir-Blodgett Troughs

The surface pressure measurements were performed on two computer-controlled teflon Langmuir film troughs, Minitrough and Standard KSV2000-2 models (KSV, Finland). Spreading solution was deposited onto water subphase with a Hamilton microsyringe. The syringe precision is 1 μL . The surface pressure was measured with a Pt-Wilhelmy plate connected to the electrobalance. The temperature at the subphases was maintained by flowing thermostated water through jackets at the bottom of the trough. The temperature near the surface was measured with a calibrated sensor from KSV. The water temperature was controlled by means of the Lauda Ecoline RE-106 thermostat/cryostat. Langmuir monolayers were transferred by symmetric barrier compression (5 mm min^{-1}) by the vertical dipping method at a rate of 5 mm min^{-1} onto mica, silicon and quartz substrates, and of 1 mm min^{-1} onto Formvar[®]-carbon coated copper grids, forming Y-type LB films.

Surface potential

The surface potential ΔV was measured in the Teflon Langmuir Minitrough (KSV, Finland). A Kelvin probe KSVSPOT from KSV located approximately 2 mm above the aqueous surface was used. KSVSPOT is based on the non-contact vibrating plate capacitor method with the reference electrode placed in the subphase. The surface potential of monolayers was determined relative to the surface potential of the supporting electrolyte and of water if no salt was added to the subphase. Each reported value is an average over five measurements and the standard deviation of these measurements was considered the experimental error.

Brewster Angle Microscopy (BAM)

The morphology of monolayers at the air-water interface was observed using a Brewster angle microscope BAM (Optrel BAM 3000 from KSV) mounted on the Teflon Langmuir through Standard KSV2000-2 (KSV, Finland). The microscope uses a helium-neon laser of 10mW (632.8 nm), that falls on the air-water interface with the Brewster angle of water, 53.15°, and a digital camera model Kam Pro-02 (768 × 494 pixels) from EHD. The images were taken with an objective 5x (image size 800 x 600 μm) Mitutoyo (Japan).

Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM images of the LB films deposited on mica were obtained in constant repulsive force mode by AFM (Nanotec Dulcinea, Spain) with a rectangular microfabricated silicon nitride cantilever (Olympus OMCL-RC800PSA) with a height of 100 μm, a Si pyramidal tip (radius < 20 nm) and a spring constant of 0.73 N m⁻¹. The scanning frequencies were usually in the range between 0.5 and 2.0 Hz per line. The measurements were carried out under ambient laboratory conditions.

Ellipsometry

Ellipsometric measurements were performed on a null imaging ellipsometer (Nanofilm, model EP3, Germany) to determine the refractive index and the thickness of the Langmuir-Blodgett films. The incident Nd:YAG laser beam ($\lambda = 532$ nm) was focused on the LB films on silicon substrates positioned on the goniometer plate at a fixed incident angle of 70°. Each sample was measured in several regions to obtain representative values. The precision on the ellipsometric angles is ca. 0.0006. The interface was modeled with the three layers model previously described.²² The first one is the Si substrate with a refractive index of 4.1264 and the second layer is a native

oxide layer with a refractive index of 1.4653,²³ which were obtained in an ellipsometry experiment using a clean Si wafer. The thickness and refractive index of the QDs films on different matrix were obtained by fitting the ellipsometric angles, Δ and Ψ , to Fresnel equation.

Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM)

A FEI Helios 450 dual-beam FIB/SEM was used to obtain images of QDs LB films with a supply to the electron beam between 5-10 kV. TEM images of the QDs LB films deposited on Formvar[®]-carbon coated copper grids were taken with 80 kV TEM (ZEISS EM 902, Germany). The LB deposition onto copper grids was realized at a speed up of 1 mm min⁻¹.

Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM)

Photoluminescence measurements were performed with a time-resolved fluorescence microscope (MicroTime 200, PicoQuant GmbH). The excitation source is a pulse diode laser emitting at 482 nm with repetition rate of 2.5 MHz. Illumination and collection of light are done through a water immersion objective 60x magnification with N.A of 1.2 (UPLSAPO 60XW, Olympus). The emitted fluorescence is collected with a band pass filter with transmission in the interval 528-563 nm. A pinhole of 100 μm is used to reject out-of-focus light. The emitted light is detected with single-photon counting avalanche diodes (Perkin-Elmer) and digitized by TimeHarp 200 TC-SPC PC board (PicoQuant GmbH). Scans were performed on areas of 80 x 80 μm and the images were composed of (256 x 256) pixels. The integration time per pixel was 2 ms and the excitation power was kept at 108 W cm⁻². Data analysis with a multiexponential function was done with the SymPhotime software (PicoQuant GmbH). The quality of the fits was evaluated by the usual criteria for the χ^2 parameter and the weighted residuals.

Quartz Cristal Microbalance with Dissipation (QCM-D)

The QCM-D experiments were performed on the Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) model Q-Sense E1 (Gothenburg, Sweden). The quartz sensor crystals (QSX 303) supplied by Q-Sense consist of an AT-cut quartz crystal of 14 mm of diameter and thickness 0.3 mm coated with SiO₂ on one side of the gold electrode. The crystal is excited to oscillate at its characteristic fundamental frequency $f_0 = 5$ MHz and its odds overtones ($\nu = 3, 5, 7, 9$ and 11). The mass added to the crystal surface is registered as a decrease in the resonance frequency (Δf), while changes in the dissipation factor (ΔD) are related to the viscoelastic properties and to structural changes in the film. The methodology employed for the adsorption of the successive layers in the QCM-D experiments was the following: to set the baseline, the solvent used for preparing the solutions, chloroform, was introduced in the measurement chamber cell using a peristaltic pump at the flow rate of 50 $\mu\text{l min}^{-1}$. In a second stage, the polymer or surfactant solutions were introduced in the cell at the same flow rate until it was fully filled. Then, the flow was stopped and the experiments were performed in batch conditions at 20°C. After that, the QDs were deposited onto the first layer by filling the cell with the QDs solution in chloroform.

VI.3. Langmuir monolayers of gemini surfactant, polymer and mixtures polymer/surfactant

The results presented in this part of the work are focus on the study and characterization of Langmuir monolayers of gemini surfactant 18-2-18 and polymer PMAO/gemini surfactant mixed monolayers, and on their Langmuir-Blodgett films. Moreover, the effect of saline subphases on the properties of gemini surfactant monolayers has been evaluated. The characterization of the

monolayers was performed by registering the surface pressure-area isotherms, π -A, from which the equilibrium elasticity was obtained. The surface potential of gemini surfactant monolayers was determined and the morphology of the monolayer was analyzed through Brewster Angle Microscopy. The effect of anions of the Hofmeister series in the subphase on the properties of gemini surfactant Langmuir and LB films has been investigated, together with the influence of divalent cations of alkaline earth metals in the subphase. Inasmuch as it is established that polymer/surfactant mixtures produce a synergistic effect in the surface concentration at the air-water interface,²⁴⁻²⁹ and the synergistic effects are usually related to attractive interactions between components at the interface, we carried out a thermodynamic study of these mixtures by recording the surface pressure isotherms with different composition and analyzing the mean area and excess area for the mixtures. The monolayers were transferred onto mica by the Langmuir-Blodgett technique and characterized by Atomic Force Microscopy (AFM).

VI.3.1. Gemini surfactant Monolayers

The results of the equilibrium properties showed that gemini surfactant forms stable and reproducible Langmuir monolayers. The BAM images obtained for the gemini surfactant monolayers showed domains in the plateau at almost zero surface pressure, which are ascribed to a gas-liquid expanded (G-LE) phase coexistence. In the LE phase observed from the liftoff to the onset of the collapse film no domains appeared in BAM images.

In order to gain insights about the effects of specific interactions between anions in the subphases and surfactant on the structure and properties of Langmuir and LB films of gemini surfactant, the surface pressure and surface potential isotherms at the air-water interface were obtained on aqueous subphases containing sodium salts with several anions of the Hofmeister series

(Cl^- , NO_3^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , SCN^-). First, we studied the salt concentration effect on the monolayer, showing that the area per molecule decreases rapidly with increasing salt concentration. This is due to the screening of the electric charge of ionic surfactant, and the minimization of the repulsions between the surfactant molecules, thus monolayers become more compressed. The effect of the investigated anions on the monolayer properties can be ordered according to the Hofmeister series with a change in the order between bromide and nitrate anions. The BAM images in the gas-liquid expanded (G-LE) regions for monolayers on subphases with different salts showed domains with similar morphology than those of monolayers on water subphases. The area per molecule extrapolated to zero surface pressure in monolayers prepared on saline subphases decreases according to the series: water < Cl^- < NO_3^- < Br^- < I^- < ClO_4^- < SCN^- , and the maximum value of the equilibrium elasticity modulus increases in the same order. These facts can be attributed to the screening of the surfactant electric charge by electrolytes dissolved in the subphases which are more effective in this order increasing the chain packing and the elasticity of the monolayer. The surface potential measurements showed that the surface potential values are always positive as correspond to a monolayer containing cationic surfactant molecules and at a given area the surface potential decreases following the same series. All these results indicate that anions have different ability to compensate the electric charge of the surfactant. Experiments performed by other authors using vibrational sum frequency spectroscopy (VSFG)³⁰ and normalized second harmonic generation spectroscopy (SHG)³¹ showed the presence of NO_3^- at the interface.^{32, 33} The fact that the nitrate symmetric stretch can be observed by VSFG is signature of structural changes on the NO_3^- adsorbed at the interface because the symmetric stretch of the planar structure of NO_3^- in bulk, D_{3h} symmetry, is not VSFG active.³² The structural change on the nitrate anions at

the interface could be responsible of the observed inversion in the order between bromide and nitrate anions³⁴ for the ability of packing the gemini surfactant monolayer.

On the other hand, for a given anion, the cation of the salt also influences the surface properties of the Langmuir films. The π -A isotherms of gemini surfactant shift to lower areas per molecule as the cation size increases. The area per molecule extrapolated to zero surface pressure in the LE region and the maximum of the equilibrium elasticity modulus values demonstrated that the monolayer becomes more compressed according to the following order $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. The elasticity increases in a similar way to the decrease of the molecular area of surfactant molecules at the interface. All these results indicated that the electric charge of monolayers of the Gemini surfactant is screened following this serie. This behavior shows the important role that the countercation plays in the propensity of a given anion for the air-water interface and it is consistent with theoretical³⁵ and experimental^{32, 33} results.

In order to test the influence of saline subphases, LB films of the gemini surfactant were prepared on water subphases without and with salts. The morphology of LB films was observed by AFM. The AFM images showed that the molecules become more closely packed and nearly vertical to the surface when anions screen the electric charge of the surfactant molecules. The image shows a quasi-homogeneous film of surfactant molecules with height between 2 and 2.5 nm, this thickness is similar to the length of the fully extended chain of the surfactant molecule. Thus, the AFM images of LB films reveal that the monolayers of 18-2-18 become more closely packed and nearly vertical to the surface when the electric charge of the surfactant molecules is efficiently screened by anions dissolved in the aqueous subphase.

VI.3.2. Polymer PMAO/gemini surfactant mixed monolayers

The surface pressure-area isotherms obtained from mixed monolayers with different PMAO/Gemini composition were used to study their behavior and the component miscibility, which is studied by means of the dependence of the excess area, A_{exc} , with the mixture composition. Therefore, the variation of the excess area calculated from the isotherms and:³⁶ $A_{\text{exc}} = A_{12} - (X_1A_1 + X_2A_2)$. The excess area can be zero when the two components are immiscible or when the components form an ideal mixture, while the deviation from zero is signature of interactions between the components.³⁶ The A_{exc} values plotted against the Gemini mole fraction, showed negative deviations for all compositions and the most negative one appears around $X_{\text{Gemini}} = 0.33$. This behavior indicates the existence of attractive interactions between molecules at the interface resulting in highly packed and elastic monolayers. Accordingly, we transferred a mixed PMAO/Gemini Langmuir monolayer of composition $X_{\text{Gemini}} = 0.33$ from the air-water interface onto mica at the surface pressure value of 30 mN m^{-1} . We selected this surface pressure because it corresponds to a dense state in which the monolayers do not reach the collapse. The AFM image of the PMAO/Gemini ($X_{\text{Gemini}} = 0.33$) LB film shows an almost continuous film of PMAO and surfactant molecules with a height profile of ~ 2 nm. This indicates that the addition of small amounts of gemini surfactant to the PMAO monolayer leads to higher packing.

VI.4. Preparation and characterization of QDs films with gemini surfactant and polymer

The aims proposed in this part of the work regarding to QDs are: the preparation of QDs LB films using mixed monolayers of the polymer PMAO and the gemini surfactant with QDs, and the self-assembly of QDs onto

polymer PMAO and gemini surfactant LB films. Finally, the effect of the morphology on the photoluminescence properties of QDs LB films was also analyzed.

VI.4.1. Langmuir-Blodgett films of QDs assisted by the polymer PMAO and gemini surfactant

This section is dedicated to study the ability of PMAO and gemini surfactant 18-2-18 to assist in the self-assembly process of CdSe QDs at the air-water interface. With the purpose of organizing QDs into ordered two-dimensional (2D) arrays, mixed Langmuir monolayers of QDs and the polymer or the surfactant molecules were transferred onto solids by the LB methodology. First, we deal with the study of two-component Langmuir systems containing PMAO or gemini surfactant and QDs, and second, the properties of films composed by mixtures of the three components were analyzed. Because the preparation of LB films requires the knowledge of the Langmuir monolayers precursors of these films, we previously studied the properties of Langmuir monolayers by recording the surface pressure and elasticity isotherms. Finally, we evaluated the morphology of the LB films by AFM, SEM and ellipsometry.

The morphology of the surface pressure isotherms obtained for PMAO/QDs mixed monolayers changed with the surface composition. The surface elasticity isotherms for the PMAO/QDs mixed monolayers decreased compared with the values of the polymer monolayer. This behavior is observed even in monolayers with small concentrations of QDs. The elasticity values for the mixed PMAO/QDs monolayers correspond to liquid expanded states (LE). This behavior points to an interdigitation of the polymer chains with the QDs stabilizer (TOPO). The morphology of several mixed PMAO/QDs LB films was analyzed by ellipsometry, SEM and AFM. The AFM images showed that

the addition of the polymer PMAO increases the surface coverage of QDs onto the solid. For comparison, the QDs were directly deposited on the solid, and the AFM images showed that these films consist in 3D QDs aggregates of different heights. This behavior was related to the weak interactions between the hydrophobic chains of the QDs stabilizer (TOPO) and the solid substrate. The increase of coverage and the inhibition of the 3D aggregation produced by the polymer PMAO can be interpreted considering that the QDs are adsorbed on the polymer by attractive interactions between the polymer chains and the QDs stabilizer improving QDs adhesion on the solid substrate. The AFM and SEM images allow concluding that the structure of the films was built by rims delimiting a hexagonal network. The rims height profile value was ~ 3 nm, compatible with the QDs diameter in solution. The thickness value obtained by ellipsometry agreed with the height determined by AFM. The formation of mosaics has been studied both theoretically and experimentally and was attributed to the dewetting processes; in this system the morphology of the mosaic points to the mechanism referred to as nucleation and coalescence of holes.³⁷ In this mechanism, the gravity contribution dominates and the process starts with the nucleation of holes at defect sites of the film and the subsequent displacement of material away from the nucleus. The material is accumulated in the rims of holes delimiting a mosaic.³⁸⁻⁴⁰

We also explored mixed Langmuir monolayers of the gemini surfactant and QDs transferred from the air-water interface onto mica substrate. Previously to the LB deposition the surface pressure and elasticity isotherms of different mixtures were recorded and results showed that the most compressed monolayer corresponds to the pure surfactant, thus the addition of QDs to the monolayer decreases the elasticity of the surfactant monolayer. The AFM characterization of surfactant/QDs films transferred onto mica by the LB method showed that the surfactant increased the surface coverage of QDs. This

is due to attractive interactions between the QDs stabilizer (TOPO) and the surfactant chains, while the head group of the surfactant interacts with the solid increasing the coverage. The AFM images showed that in mixed surfactant/QDs films the QDs aggregate in domains of different shapes and that the density of domains increases as the surfactant concentration in the monolayer increases. Comparison between the self-assemblies of PMAO/QDs and surfactant/QDs films showed that the morphologies are quite different pointing to a different dewetting mechanism. Thus, the PMAO/QDs films are constituted by hexagonal networks, while the Gemini/QDs mixed films present some arrays of droplets. The morphology of the Gemini/QDs mixed films was previously observed for films in which the gravitational energy is negligible compared with the capillary effects. In this mechanism, referred as spinodal dewetting, the capillary waves break the film into nanostructures when the amplitude of the capillary waves exceeds the thickness of the film.⁴¹ Differences observed in the dewetting mechanism of PMAO/QDS and Gemini/QDs films can be related to the different molecular weights of the matrix. Thus, the molecular weight of the polymer, 40 kD, is fifty times higher than surfactant one, accordingly, the gravitational effects prevail over capillary waves for QDs films containing the polymer PMAO.

We expected synergistic effects on the self-assembly of QDs at the interface by means of polymer PMAO and gemini surfactant mixtures with QDs. Therefore, looking towards synergy in the molecular interactions between PMAO/Gemini and QDs, we analyze the structure of films obtained by transferring mixed Langmuir monolayers of PMAO/Gemini/QDs from the air-water interface onto solids by the LB technique. From the results of tree-components surface pressure isotherms it is possible to conclude that the organization of molecules at the monolayer evolves with the matrix composition and renders the most condensed and elastic states when the

PMAO/Gemini ratio is around 0.5. Attractive interactions between the polymer and the surfactant molecules can be responsible for this efficient packing.

The AFM images allow to observe the evolution of the domains' morphology with the mixture composition expressed as polymer more fractions. The two different dewetting mechanisms detected in the PMAO/QDs and Gemini/QDs mixed films can be observed in the films containing mixed matrices. When the polymer composition in the matrix increases above $Y_{\text{PMAO}} = 0.3$, the dewetting process characteristic of the polymer matrix becomes more important and prevails over the dewetting mechanism corresponding to the surfactant matrix.

Results showed that, while QD agglomeration is generally inhibited by the addition of these components to the Langmuir monolayer of QDs, the structure of the mixed films transferred is strongly affected by dewetting processes. Nucleation-and-growth of holes and spinodal-like dewetting were respectively observed in the presence of either PMAO or gemini surfactant.

VI.4.2. Langmuir-Blodgett films of QDs deposited onto PMAO and gemini surfactant films

PMAO and gemini surfactant LB films have been used as coatings to improve the adsorption of QDs films. The methodology employed for the bilayer preparation is as follows: first, the polymer or surfactant film is LB deposited. After deposition, the film is dried under vacuum and then, the QD layer is transferred onto the surfactant or polymer LB film by the LB methodology. Results showed that the two coating molecules avoid the 3D aggregation of QDs observed when these nanoparticles are directly deposited on mica.

Different morphologies were observed depending on the molecules used as coatings, and this was related to the surface properties, such as wetting ability, and the morphology of the coating LB films. TEM images of PMAO//QDs film showed isolated nanoparticles deposited along the film. Some regions without nanoparticles are observed in both AFM and TEM images. These regions can be compatible with zones less densely covered observed on the PMAO films used as substrate coating. This fact seems to indicate that the QDs are preferentially adsorbed onto PMAO molecules.

On the other hand, the surfactant molecule renders an almost continuous LB film of close-packed surfactant molecules, in which the molecules are arranged nearly vertical to the air-solid interface and with the chains exposed to the QDs ligands. SEM and TEM images of QDs films deposited onto the surfactant LB film (Gemini//QDs) showed large domains of QDs constituted by close-packed nanoparticles. The radial distribution function (RDF), $g(r)$, was calculated from TEM images to evaluate the distance between QDs inside domains. The interparticle distance (d) found was ~ 1.7 nm. This distance is slightly higher than twice the length of the TOPO coating molecules (0.7 nm) and it is consistent with a close-packed QDs arrangement. The results demonstrated that the most packed QDs domains are obtained for films built by transferring QDs Langmuir monolayers onto the gemini surfactant LB film.

In an attempt to interpret this behavior, the ability of QDs to wet the different films employed as substrate coating was analyzed. This analysis was carried out by means of the spreading parameter, S , indicative of the balance between intermolecular forces of QDs and the coating layer (adhesive forces) and QD-QD (cohesive forces). The S parameter corresponding to the Gemini//QDs system is the most positive one. This indicated that the QDs wet the surfactant film well, favoring the adsorption of nanoparticles on the surfactant film. As a consequence, the surfactant film induced a high QDs

coverage. Since the surfactant formed an almost continuous and homogeneous film, the QDs were homogeneously distributed along it. For PMAO//QDs films the S value is positive, indicating that the QDs wetting is good, but smaller than that calculated for the surfactant. In addition, the PMAO film used as substrate coating presented small holes. These two facts rendered a less efficient QDs adsorption on this film than onto the gemini surfactant film.

In an attempt to improve the adsorption ability of the PMAO coating film, we explored mixtures of PMAO and gemini surfactant to modify the substrate. The QDs monolayer was transferred onto the PMAO/Gemini LB film that showed a dense state and the most efficient packing. AFM and TEM images of PMAO/Gemini//QDs LB films showed big QDs domains with similar morphology than those observed when the surfactant is used to cover the substrate. The RDF function calculated from the images of these films showed that the first RDF peak for QDs deposited onto the PMAO/Gemini//QDs films is centered at 5.5 ± 0.1 nm, while the one corresponding to Gemini//QDs is centered at 5.1 ± 0.1 nm. The number of particles calculated in the successive shells (N_i ; $i=1, 2, \dots$), from the integration of the RDF individual peaks in QDs deposited onto the gemini surfactant film, was ca. 5 and 10 particles in the first and second shells. This is compatible with an arrangement close to an ideal hexagonal array ($N_1=6$, $N_2=12$). In contrast, for QDs films adsorbed on the PMAO/Gemini LB film, the number of particles in the first and second shell was 5 and 7, respectively. This fact indicates that the hexagonal array of QDs adsorbed on the gemini surfactant LB film is slightly distorted by the addition of PMAO to the gemini surfactant coating film.

Therefore, results demonstrated that deposition of QDs onto PMAO and gemini surfactant LB films avoids the QDs 3D aggregation. The height profiles obtained for QDs domains in AFM measurements was 3-4 nm. This value is

compatible with the diameter of the nanoparticles, indicating that the 3D aggregation observed when the QDs films are deposited on mica without previous modification is prevented.

VI.4.3. Photoluminescence properties of QDs Langmuir-Blodgett films

The photoluminescence (PL) properties of QDs LB films prepared by the bilayer methodology were studied. Previous results demonstrated that the most regular films were obtained when QDs are deposited onto polymer or surfactant films, and also the deposition of QDs on in this way yielded the highest photoluminescence emission intensity.⁴² This is an important issue because CdSe QDs have been proposed as components for fabrication of LEDs.⁴³⁻⁴⁵ To this aim, several molecules were used to coat the quartz substrate and the photoluminescence properties of QDs films were evaluated using the Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM). The selected amphiphilic molecules were the gemini surfactant 18-2-18, the surfactant DODAB, the polymer PMAO and the silane OTS.

The study was focus on the analysis of the FLIM images and the photoluminescence decay curves for the different systems. The QDs film transferred onto gemini surfactant promotes the most regular images and the highest photoluminescence intensity, with respect to the PMAO, OTS and DODAB coating molecules. This behavior can be related to the most ordered QDs film observed by TEM, with a hexagonal packing arrangement of QDs. The QDs were LB deposited at several surface pressures onto the gemini surfactant, and the photoluminescence properties were compared with films at the same surface pressure transferred directly on the quartz substrate. The FLIM images of QDs adsorbed on the quartz showed structures that can be ascribed to 3D aggregates at the interface. The decay curves were interpreted according to an approximate model previously proposed by our group.⁴² The

model relates the morphology of the films with the PL properties. In the model, the decay function, $D(t)$, is interpreted by two contributions, $S(t)$ and $C(t)$, corresponding to the charge transfer process and the energy migration process, respectively. From the fit of the experimental decays to the model, it is possible to observe a different behavior between the PL properties of QDs adsorbed in hexagonal packed arrays and the 3D aggregates of QDs. The contribution of the energy transfer increases with the trap concentration in the hexagonal packed regions, while it decreases with the concentration of traps in 3D aggregates. Our results demonstrate that it is necessary a great control of the domain morphology and surface defects of QDs to improve the fluorescence intensity of QDs.

VI.5. Adsorption study of QDs, polymer PMAO and gemini surfactant using Quartz Cristal Microbalance with Dissipation

We use Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) to study the mechanical properties, kinetics of adsorption and the amount of CdSe QDs adsorbed onto the sensor modified with PMAO or gemini surfactant 18-2-18 films. For comparison the adsorption of QDs onto SiO₂ sensor, referred as bare sensor, was also studied. In particular, our goal is to investigate the role of the adsorption kinetics and the mechanical properties of PMAO and gemini surfactant films on the dynamic and structural properties of QDs films.

VI.5.1. Adsorption study of polymer and gemini surfactant films

Prior to study the effect of polymer and surfactant coatings on the properties of QDs films, it was necessary to obtain the thermodynamic and dynamic properties of the coating films. The changes in the dissipation factor (ΔD) and in the frequency normalized with the overtone ($\Delta f/v$) points out to different rheological properties between polymer PMAO and gemini surfactant

molecules. For the adsorption of gemini surfactant the $\Delta f/v$ and ΔD curves overlap for all the overtones, which means that the film is rigid and behaves as an elastic film. Conversely, when the polymer PMAO is adsorbed onto the sensor, the $\Delta f/v$ values are not superposed, and the change in dissipation is higher than the change in frequency (more than 5%).⁴⁶ This behavior seems to indicate that PMAO films present viscoelastic behavior. To confirm this issue, the storage modulus, G' , and the loss modulus, G'' , were calculated using the Voigt⁴⁷ model in PMAO films. Results showed that G' and G'' values are almost independent of polymer concentration, and the average values found were 0.4 MPa and 0.04 MPa for G' and G'' . Since the G'/G'' value is 10 the viscous component is not negligible for PMAO films,⁴⁶ and therefore they present a viscoelastic behavior. According to this behavior, the Voigt⁴⁷ model was used to calculate the polymer mass adsorbed on the sensor, while the Sauerbrey⁴⁸ equation was used to determine mass of the gemini surfactant rigid films.

The variation of ΔD with $\Delta f/v$ is related to the structure and rearrangements of the molecules adsorbed on the sensor.⁴⁹⁻⁵¹ The slope of the dissipation change (ΔD_3) against $\Delta f_3/3$ is higher for PMAO films than for the gemini surfactant films. This fact suggests a flatter conformation for PMAO than for the surfactant film, and the higher $\Delta f_3/3$ values for the surfactant means that the amount adsorbed is higher than in the polymer PMAO. This suggests a higher molecular packing on gemini surfactant films which can be responsible of the elastic behavior found in this film.⁴⁹ The film thickness calculated from QCM-D measurements agrees with the average height profiles of LB films determined by AFM for polymer and surfactant films. The thickness of the surfactant layer is close to the length of a fully extended hydrocarbon chain of 18C atoms (2.4 nm), while the thickness obtained for PMAO films are smaller. Our results indicated that the surfactant molecules adopt a configuration almost

perpendicular to the solid surface while the polymer molecules are tilted, resulting in a flat configuration at the interface.

Qualitative information about the enthalpy/entropy balance of the adsorption process was obtained from the ΔD vs $\Delta f_v/v$ plot.^{50, 52} The high dissipation factor values found for the PMAO films can be associated to a low weight of the entropy contribution to the adsorption process.^{53, 54} On the contrary, the lower ΔD values found out for gemini surfactant films pointed out that the entropy was the factor that controlled the adsorption onto the sensor. To interpret this behavior it is necessary to consider that fully extended hydrocarbon chains protrude to the liquid phase resulting in high entropic contributions.⁵⁵ This seems to be the situation for the surfactant films, while the flatter configuration reached by the polymer molecules corresponds with lower entropic contribution to the variation of the adsorption free energy.⁵⁵

The dynamic and thermodynamic properties of the polymer and surfactant films were studied by analyzing the adsorption curves. The dependence of surface concentration with the concentration of PMAO or gemini surfactant solution introduced in the cell was interpreted by means of the Langmuir adsorption model. The parameters obtained from the fits showed that the Langmuir equilibrium constant (K_L) is higher for the gemini surfactant than for the polymer PMAO, indicating that the adsorption-desorption balance is more favored for the gemini surfactant than for the polymer PMAO. On the other hand, the maximum surfactant concentration adsorbed onto the sensor (Γ_{\max}) is more than twenty times the amount of polymer. The adsorption curves can be interpreted as a sum of two exponential functions.⁵⁶ This means that the adsorption of both, the polymer and surfactant molecules agree with a bimodal process^{57, 58} according to the results obtained for the adsorption of other polymer molecules.⁵⁹⁻⁶¹ Therefore, the adsorption of the polymer PMAO and the gemini surfactant follow two processes, the faster one is attributed to the

adsorption process, faster for the polymer than for the surfactant molecules. The second process is ascribed to rearrangements of the adsorbed molecules onto the sensor. From our data it is possible to conclude that the reorganization is slower for surfactant than for polymer molecules onto the solid sensor. Since the surfactant molecules are highly packed, the movements of chains can be hindered, and thus, the reorganization time is slower for the surfactant than for the polymer.

VI.5.2. Adsorption of QDs films onto polymer and gemini surfactant films

Next step was to study the thermodynamic, dynamic and rheological properties of QDs adsorbed onto polymer PMAO and gemini surfactant films. We chose the coating solution concentrations that demonstrated to saturate the sensor with the molecules. QDs were also adsorbed directly onto the bare sensor for comparative purposes.

The $\Delta f/v$ and ΔD values for the different overtones overlap for the QDs adsorbed onto the bare sensor and onto the gemini surfactant film, showing that the QDs films present elastic behavior. In the case of QDs adsorbed onto the PMAO film the change in frequency with respect to the change in dissipation parameter ($\Delta D/\Delta f$) is less than the 5%, indicating that the QDs adsorption onto the PMAO film modifies its mechanical properties and makes the system more rigid. Therefore, as QDs films present elastic behavior, the Sauerbrey equation was used to determine the mass of QDs adsorbed.

The results showed that the QDs coverage increases significantly when nanoparticles are adsorbed onto the coating films as compare with the bare sensor. The QDs adsorption isotherms are interpreted according to the Langmuir model that agrees acceptably with the experimental data. It is possible to conclude that K_L and Γ_{\max} almost duplicate their values when QDs

are adsorbed onto PMAO or the gemini films with respect to the adsorption onto the bare sensor. To analyze the PMAO and surfactant ability to adsorb nanoparticles, we calculated the QDs coverage per hydrocarbon chain of the coating molecule, θ , as the ratio between the mass of QDs adsorbed onto films and the surface concentration of hydrocarbon chains, taking into account that the polymer contains 114 hydrocarbon chains per molecule and the surfactant presents two hydrocarbon chains per molecule. The values found showed that the QDs coverage per hydrocarbon chain is almost three times higher for the gemini surfactant than for the polymer PMAO. We relate this behavior to the different structure of coatings in films, since gemini surfactant is perpendicular to the solid surface while PMAO lies flat to the sensor. This fact likely favors the contact between the hydrocarbon moieties of the QD stabilizer and the surfactant molecules, increasing the nanoparticle coverage per hydrocarbon chain.

The QDs adsorption curves were interpreted by using a bimodal kinetic model. The τ_1 and τ_2 values obtained are almost independent of both, the nature of the coating film and the concentration of QDs solutions in the cell. The characteristic times of the two processes, τ_1 and τ_2 , present similar values for QDs adsorbed onto polymer and surfactant films and onto the bare sensor. This indicated that the kinetics of adsorption was driven by the QDs adsorption, and does not depend on the nature of the coating employed. The fastest process τ_1 was ascribed to nanoparticle adsorption, while the slowest one τ_2 was assigned to rearrangement movements.⁶²⁻⁶⁴

Our results demonstrate that the coating of the sensor with the polymer PMAO or the gemini surfactant increases the QDs coverage. On the other hand, both, the rheological properties and the kinetic of adsorption are driven by QDs, because they are independent of the coating film and similar to QDs films directly adsorbed onto the sensor.

VI.6. Conclusions

Results presented in this work demonstrated that Langmuir-Blodgett technique is an excellent methodology to transfer QDs from the air-water interface to solid substrates. However, the deposition onto the bare substrate leads to QDs 3D aggregates within the films. To avoid the 3D aggregation we propose two different deposition methodologies, in which the polymer PMAO and the gemini surfactant assist in the QDs self-assembly, leading to domains of different morphologies. The morphology of films depends on the kind of molecule used, polymer PMAO or gemini surfactant, and on the methodology designed to transfer the Langmuir monolayer of QDs. The two deposition methodologies proposed in this work were referred as, *co-spreading* and *bilayer*. In the first one, mixed monolayers of QDs with polymer or surfactant are prepared at the air-water interface, and they were transferred onto the solid by LB. In this methodology, dewetting processes drive the morphology of QDs domains. In the *bilayer* procedure, the QDs are transferred from the air-water interface to a LB film of the polymer PMAO or the gemini surfactant. The ability of QDs to wet the LB film is responsible of the film morphology. The gemini surfactant provides the best wetting, and consequently, QDs form an ordered film with an arrangement close to an ideal hexagonal array. The photoluminescence of QDs films is affected by two processes, the energy transfer and the recombination of the charge trapped states to the exciton states. The percentage of each process depends on the film morphology.

The QCM-D results showed that the amount of QDs adsorbed per hydrocarbon chain is higher for films deposited onto the gemini surfactant than for QDs adsorbed on the polymer film. The adsorption is a two-step process in which the fastest one is attributed to the nanoparticle adsorption, and the slowest one is ascribed to rearrangements of nanoparticles adsorbed on the solid.

Finally, results obtained in this work showed that it is possible to modulate the self-assembly of QDs by modifying the surface composition of the Langmuir monolayer precursors of the LB films by the addition of the polymer PMAO or the gemini surfactant 18-2-18, or by coating the solid with these molecules. These strategies represent bottom-up reproducible methodologies for patterning at nanoscale.

VI.7. References

1. Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Rädler, J.; Natile, G.; Parak, W. J., Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703-707.
2. Jones, M.; Scholes, G. D., On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3533-3538.
3. Jones, M.; Lo, S. S.; Scholes, G. D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 3011.
4. Cordero, S. R.; Carson, P. J.; Estabrook, R. A.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K., Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 12137-12142.
5. Bawendi, M. G.; Carroll, P. J.; Wilson, W. L.; Brus, L. E., *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 946.
6. Sear, R. P.; Chung, S.-W.; Markovich, G.; Gelbart, W. M.; Heath, J. R., Spontaneous patterning of quantum dots at the air-water interface. *Physical Review E* **1999**, *59*, R6255-R6258.
7. Semenov, S.; Starov, V. M.; Rubio, R. G.; Velarde, M. G., Computer Simulations of Evaporation of Pinned Sessile Droplets: Influence of Kinetic Effects. *Langmuir* **2012**, *28*, 15203-15211.
8. Semenov, S.; Starov, V. M.; Rubio, R. G.; Agogo, H.; Velarde, M. G., Evaporation of sessile water droplets: Universal behaviour in presence of contact angle hysteresis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *391*, 135-144.
9. Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett films: An introduction*. Cambridge University Press 1996.
10. Bronstein, L. M.; Shtykova, E. V.; Malyutin, A.; Dyke, J. C.; Gunn, E.; Gao, X.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Dragnea, B.; Svergun, D. I., Hydrophilization of Magnetic Nanoparticles with Modified Alternating

- Copolymers. Part 1: The Influence of the Grafting. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21900-21907.
11. Shtykova, E. V.; Huang, X.; Gao, X.; Dyke, J. C.; Schmucker, A. L.; Dragnea, B.; Remmes, N.; Baxter, D. V.; Stein, B.; Konarev, P. V.; Svergun, D. I.; Bronstein, L. M., Hydrophilic Monodisperse Magnetic Nanoparticles Protected by an Amphiphilic Alternating Copolymer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16809-16817.
 12. Yu, W. W.; Chang, E.; Sayes, C. M.; Drezek, R.; Colvin, V. L., Aqueous dispersion of monodisperse magnetic iron oxide nanocrystals through phase transfer. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4483.
 13. Jin, J.; Li, L. S.; Tian, Y. Q.; Zhang, Y. J.; Liu, Y.; Zhao, Y. Y.; Shi, T. S.; Li, T. J., Structure and characterization of surfactant-capped CdS nanoparticle films by the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 559-562.
 14. Singh, A.; Van Hamme, J. D.; Ward, O. P., Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechnol. Adv.* **2007**, *25*, 99-121.
 15. Lv, M.; Chen, Q.; Yonese, M.; Xu, S.; Liu, H., Auto-organized nanostructure of collagen on Gemini surfactant monolayer. *Colloids Surf. B* **2008**, *61*, 282-289.
 16. Chen, X.; Wang, J.; Shen, N.; Luo, Y.; Li, L.; Liu, M.; Thomas, R. K., Gemini Surfactant/DNA Complex Monolayers at the Air-Water Interface: Effect of Surfactant Structure on the Assembly, Stability, and Topography of Monolayers. *Langmuir* **2002**, *18*, 6222-6228.
 17. Chen, Q.; Kang, X.; Li, R.; Du, X.; Shang, Y.; Liu, H.; Hu, Y., Structure of the Complex Monolayer of Gemini Surfactant and DNA at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2012**, *28*, 3429-3438.
 18. Zana, R.; Benrraou, M.; Rueff, R., Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072-1075.
 19. Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Specific ion effects on the properties of cationic Gemini surfactant monolayers. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5689-5695.
 20. Yu, W. W.; Peng, X., Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2368-2371.
 21. Jasieniak, J.; Smith, L.; Embden, J. v.; Mulvaney, P.; Califano, M., Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468-19474.
 22. Tompkins, H. G., *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press Inc.: London, 1993.

23. Palik, E. D., *Handbook of Optical Constant of Solid*. Academic Press Inc.: San Diego, 1993.
24. Delgado, C.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Effect of the Addition of Polyelectrolytes on Monolayers of Carboxybetaines. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 687-693.
25. Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Properties of CHAPS micelles modulated by different polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *366*, 12-17.
26. Ribera, R.; Velázquez, M. M., Effect of Water-Soluble Polymers on the Surface Properties of 3-(Dimethyldodecylammonio)Propanesulfonate in Aqueous Solutions. *Langmuir* **1999**, *15*, 6686-6691.
27. López-Díaz, D.; Velázquez, M. M., Evidence of glass transition in thin films of maleic anhydride derivatives: Effect of the surfactant coadsorption. *Eur. Phys. J. E* **2008**, *26*, 417-425.
28. Gupta, S.; Singh, N.; Sastry, M.; Kakkar, R.; Pasricha, R., Controlling the assembly of hydrophobized gold nanoparticles at the air-water interface by varying the interfacial tension. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 1072-1077.
29. Heisig, S. E.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M., Interaction Between Polyethyleneimine and Zwitterionic Surfactant: Effect on Association Processes in Bulk and Deposition onto Solid Wafers. *Journal of Colloid Science and Biotechnology* **2012**, *1*, 33-41.
30. Liu, D.; Ma, G.; Levering, L. M.; Allen, H. C., Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air-Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2252-2260.
31. Petersen, P. B.; Saykally, R. J.; Mucha, M.; Jungwirth, P., Enhanced Concentration of Polarizable Anions at the Liquid Water Surface: SHG Spectroscopy and MD Simulations of Sodium Thiocyanide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10915-10921.
32. Xu, M.; Spinney, R.; Allen, H. C., Water Structure at the Air-Aqueous Interface of Divalent Cation and Nitrate Solutions†. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 4102-4110.
33. Xu, M.; Tang, C. Y.; Jubb, A. M.; Chen, X.; Allen, H. C., Nitrate Anions and Ion Pairing at the Air-Aqueous Interface†. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2082-2087.
34. Kunz, W.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W., The present state of affairs with Hofmeister effects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 1-18.
35. Sovago, M.; Wurpel, G. W. H.; Smits, M.; Müller, M.; Bonn, M., Calcium-Induced Phospholipid Ordering Depends on Surface Pressure. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11079-11084.
36. Gaines, G. L., *Insoluble monolayers at the air-water interface*. Interscience Publishers 1966.

37. Gentili, D.; Foschi, G.; Valle, F.; Cavallini, M.; Biscarini, F., Applications of dewetting in micro and nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4430-4443.
38. Sharma, A.; Ruckenstein, E., Energetic criteria for the breakup of liquid films on nonwetting solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *137*, 433-445.
39. Sharma, A., Disintegration of Macroscopic Fluid Sheets on Substrates: A Singular Perturbation Approach. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *156*, 96-103.
40. Debregeas, G.; Brochard-Wyart, F., Nucleation Radius and Growth of a Liquid Meniscus. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *190*, 134-141.
41. Reiter, G., Dewetting of thin polymer films. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 75-78.
42. Martín-García, B.; Paulo, P. M. R.; Costa, S. M. B.; Velázquez, M. M., Photoluminescence Dynamics of CdSe QD/Polymer Langmuir–Blodgett Thin Films: Morphology Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 14787-14795.
43. Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V., Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389-458.
44. Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulovic, V., Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature* **2002**, *420*, 800-803.
45. Saunders, B. R., Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *369*, 1-15.
46. Benedetti, T. M.; Torresi, R. M., Rheological Changes and Kinetics of Water Uptake by Poly(ionic liquid)-Based Thin Films. *Langmuir* **2013**, *29*, 15589-15595.
47. Voinova, M. V.; Rodahl, M.; Jonson, M.; Kasemo, B., Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. *Physica Scripta* **1999**, *59*, 391.
48. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **1959**, *155*, 206-222.
49. Nejadnik, M. R.; Olsson, A. L. J.; Sharma, P. K.; van der Mei, H. C.; Norde, W.; Busscher, H. J., Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Langmuir* **2009**, *25*, 6245-6249.
50. Höök, F.; Rodahl, M.; Brzezinski, P.; Kasemo, B., Energy Dissipation Kinetics for Protein and Antibody–Antigen Adsorption under Shear Oscillation on a Quartz Crystal Microbalance. *Langmuir* **1998**, *14*, 729-734.
51. Guzman, E.; Ortega, F.; Prolongo, M. G.; Starov, V. M.; Rubio, R. G., Influence of the molecular architecture on the adsorption onto solid surfaces:

- comb-like polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 16416-16423.
52. Gurdak, E.; Dupont-Gillain, C. C.; Booth, J.; Roberts, C. J.; Rouxhet, P. G., Resolution of the Vertical and Horizontal Heterogeneity of Adsorbed Collagen Layers by Combination of QCM-D and AFM. *Langmuir* **2005**, *21*, 10684-10692.
53. Olanya, G.; Iruthayaraj, J.; Poptoshev, E.; Makuska, R.; Vareikis, A.; Claesson, P. M., Adsorption Characteristics of Bottle-Brush Polymers on Silica: Effect of Side Chain and Charge Density. *Langmuir* **2008**, *24*, 5341-5349.
54. Ozeki, T.; Morita, M.; Yoshimine, H.; Furusawa, H.; Okahata, Y., Hydration and Energy Dissipation Measurements of Biomolecules on a Piezoelectric Quartz Oscillator by Admittance Analyses. *Analytical Chemistry* **2006**, *79*, 79-88.
55. Tandford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. Wiley-Interscience: New York, 1980; p 22.
56. Raposo, M.; Pontes, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N., Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6095-6101.
57. Chiang, C.-Y.; Starov, V. M.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of a polymer-solvent system. I: Derivation of model equations. *Colloid Journal* **1995**, *57*, 715-724.
58. Chiang, C. Y.; Starov, V. M.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Crystallization kinetics of polymer-solvent systems: 2. Experimental verification of the model. *Colloid Journal* **1997**, *59*, 236-247.
59. Guzmán, E.; Ritacco, H.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Evidence of the influence of adsorption kinetics on the internal reorganization of polyelectrolyte multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *384*, 274-281.
60. Guzmán, E.; Cavallo, J. A.; Chuliá-Jordán, R.; Gómez, C. s.; Strumia, M. C.; Ortega, F.; Rubio, R. n. G., pH-Induced Changes in the Fabrication of Multilayers of Poly(acrylic acid) and Chitosan: Fabrication, Properties, and Tests as a Drug Storage and Delivery System. *Langmuir* **2011**, *27*, 6836-6845.
61. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G. S.; Rubio, R. G., Effect of the molecular structure on the adsorption of conditioning polyelectrolytes on solid substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *375*, 209-218.
62. Muñoz, M. G.; Monroy, F.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Langevin, D., Monolayers of Symmetric Triblock Copolymers at the Air–Water Interface. 2. Adsorption Kinetics. *Langmuir* **1999**, *16*, 1094-1101.
63. Guzmán, E.; Ritacco, H. A.; Ortega, F.; Rubio, R. G., Growth of Polyelectrolyte Layers Formed by Poly(4-styrenesulfonate sodium salt) and

Two Different Polycations: New Insights from Study of Adsorption Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 15474-15483.

64. Martín-García, B.; Velázquez, M. M., Nanoparticle Self-Assembly Assisted by Polymers: The Role of Shear Stress in the Nanoparticle Arrangement of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films. *Langmuir* **2013**, *30*, 509-516.

Abreviaturas y Símbolos

Abreviaturas y Símbolos

18-2-18	<i>Dibromuro de etil-bis (dimetil octadecil ammonio)</i>
¹H RMN	<i>Resonancia magnética nuclear de protón</i>
2D	<i>Dos dimensiones</i>
3D	<i>Tres dimensiones</i>
¹³C RMN	<i>Resonancia magnética nuclear de carbono 13</i>
A	<i>Área superficial</i>
<i>a</i>	<i>Longitud capilar de la parte alta del menisco formado por la placa Wilhelmy</i>
A₁₂	<i>Área media por molécula</i>
ADN	<i>Ácido desoxirribonucleico</i>
A_{exc}	<i>Área de exceso molecular</i>
AFM	<i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>
<i>a_i</i>	<i>Factor preexponencial de tiempos de vida de fluorescencia</i>
A_i	<i>Área por molécula de la componente i</i>
A_i	<i>Amplitud de la componente i del decaimiento</i>
BAM	<i>Microscopía de Ángulo Brewster</i>
Bkgr._{Dec}	<i>Fondo del decaimiento</i>
Bkgr._{IRF}	<i>Fondo del IRF</i>
<i>ca.</i>	<i>Circa</i>
C	<i>Concentración</i>
C	<i>Constante de sensibilidad de masa del cristal</i>
CCD	<i>Dispositivo de carga acoplada</i>
C_D	<i>Concentración reducida de dadores en QDs</i>
CMC	<i>Concentración micelar crítica</i>
C_T	<i>Concentración reducida de trampas en QDs</i>

C(t)	<i>Contribución de la transferencia de energía entre QDs al decaimiento de PL</i>
d	<i>Distancia entre placas en la sonda Kelvin</i>
D	<i>Diámetro de la nanopartícula</i>
D	<i>Factor de Disipación</i>
DODAB	<i>Bromuro de Dioctadecil Dimetilamonio</i>
D(t)	<i>Función de decaimiento</i>
E_{1s}	<i>Energía del primer pico excitónico de absorción</i>
E_{almacenada}	<i>Energía total almacenada en el oscilador</i>
E_{perdida}	<i>Energía disipada en un ciclo de oscilación</i>
EQCM	<i>Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo</i>
ET	<i>Transferencia de energía</i>
F1, F2, F3	<i>Filtros de paso de banda de 545±17.5 nm (F1), 575±15 nm (F2), y 695±27.5 nm (F3)</i>
f	<i>Frecuencia de resonancia</i>
f₀	<i>Frecuencia de resonancia fundamental</i>
f_i	<i>Fracción de intensidad de la componente i del decaimiento</i>
FIB-SEM	<i>Microscopio Electrónico de Barrido con haz de Iones Focalizados</i>
FLIM	<i>Microscopía de tiempos de vida de Fluorescencia</i>
FRET	<i>Transferencia de Energía de Resonancia de Förster</i>
FTIR	<i>Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier</i>
G	<i>Fase gaseosa</i>
G*	<i>Módulo complejo</i>
G'	<i>Módulo de almacenamiento</i>
G''	<i>Módulo de pérdida</i>
h	<i>Altura de la parte de arriba del menisco formado por la placa Wilhelmy</i>
h₀	<i>Espesor del cristal de cuarzo</i>
h_{eff}	<i>Espesor de la capa adsorbida</i>

h_{op}	<i>Espesor de la película en elipsometría</i>
HPLC/MS	<i>Cromatografía líquida de alta resolución-espectrometría de masas</i>
IRF	<i>Función de respuesta del instrumento</i>
k_a	<i>Constante de velocidad del proceso de adsorción</i>
k_d	<i>Constante de velocidad del proceso de desorción</i>
k_{be}	<i>Coefficiente cinético relacionado con la recombinación de carga al estado excitado a partir de estados atrapados de carga en QDs</i>
k_{bg}	<i>Coefficiente cinético relacionado con la relajación al estado fundamental desde estados atrapados de carga en QDs</i>
k_{ct}	<i>Coefficiente cinético relacionado con la transferencia de carga en orbitales de ligandos en QDs</i>
k_{dg}	<i>Coefficiente cinético relacionado con la relajación al estado fundamental desde defectos superficiales en QDs</i>
k_{ed}	<i>Coefficiente cinético relacionado con la captura de carga en defectos superficiales de QDs</i>
k_r	<i>Tasa de recombinación radiativa</i>
K_L	<i>Constante de equilibrio de Langmuir</i>
LB	<i>Langmuir-Blodgett</i>
LC	<i>Fase de Líquido Comprimido</i>
LE	<i>Fase de Líquido Expandido</i>
LED	<i>Dispositivo de emisión de luz</i>
MM2	<i>Mecánica molecular</i>
M_r	<i>Masa molecular relativa</i>
$m-s-m$	<i>Número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada (m) y del separador (s) de un tensioactivo geminal</i>
n	<i>Número de monómeros en un polímero</i>
n	<i>Índice de refracción</i>
N.A.	<i>Apertura numérica</i>
n_i	<i>Índice de refracción del medio "i"</i>

n_j	<i>Cantidad del compuesto j</i>
NPs	<i>Nanopartículas</i>
OTS	<i>Tricloro Octadecil Silano</i>
P	<i>Presión</i>
p	<i>Perímetro de la placa Wilhelmy</i>
PCB	<i>Bifenilos policlorados</i>
PL	<i>Fotoluminiscencia</i>
PMAO	<i>Poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno)</i>
PS-MA-BEE	<i>Estiren-anhídrido maleico-ácido 4-etoxi 4-oxo-2-butenico</i>
PSS	<i>Poliestiren sulfonato</i>
QCM-D	<i>Microbalanza de Cristal de Cuarzo con Disipación</i>
QDs	<i>Quantum Dots</i>
QD_{TOPO}	<i>QDs recubiertos de TOPO</i>
QWP	<i>Placa de cuarto de onda</i>
r	<i>Coefficiente de reflexión de Fresnel</i>
R	<i>Coefficiente de reflexión total</i>
R(t_i)	<i>Residuales ponderados</i>
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
R^{DD}	<i>Radio de Förster para la transferencia de energía dador-dador</i>
RDF	<i>Función de Distribución Radial</i>
R^{DT}	<i>Radio de Förster para la transferencia de energía dador-trampa</i>
rpm	<i>Revoluciones por minuto</i>
S	<i>Fase sólida</i>
S	<i>Coefficiente de mojado</i>
SHG	<i>Generación del segundo armónico</i>
S(t)	<i>Contribución de la emisión desde los estados excitónicos sometida a procesos de recombinación de los estados con carga atrapada</i>
SEM	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>
Shift_{IRF}	<i>Desplazamiento de tiempo entre el IRF y el decaimiento</i>

t	<i>Tiempo</i>
t_q	<i>Espesor del plato de cuarzo</i>
T	<i>Temperatura</i>
T	<i>Transmitancia</i>
TCSPC	<i>Time-Correlated Single Photon Counting</i>
T_d	<i>Temperatura de desorción</i>
TEM	<i>Microscopía de Transmisión Electrónica</i>
TOP	<i>Trioctilfosfina</i>
TOPO	<i>Óxido de trioctilfosfina</i>
TOPSe	<i>Seleniuro de trioctilfosfina</i>
TTTR	<i>Modo Time-Tagged Time-Resolved</i>
UV	<i>Ultravioleta</i>
UV-vis	<i>Ultravioleta-Visible</i>
V	<i>Potencial Superficial</i>
VSG	<i>Espectroscopia vibracional de suma de frecuencias</i>
V(z)	<i>Energía potencial</i>
W	<i>Peso</i>
X_i	<i>Fracción molar del componente i</i>
Y_i	<i>Fracción molar del componente i</i>
z	<i>Distancia entre la sonda y la muestra en medidas de AFM</i>
β	<i>Espesor de fase de la película</i>
Γ	<i>Concentración superficial</i>
Γ	<i>Concentración superficial de equilibrio</i>
Γ(t)	<i>Concentración superficial a un tiempo t</i>
Γ_{max}	<i>Concentración superficial máxima</i>
γ	<i>Tensión superficial</i>
γ₀	<i>Tensión superficial de la subfase líquida</i>
γ_{ij}	<i>Tensión interfacial entre los componentes i y j</i>
Δ	<i>Cambio de fase relativo</i>

δ	<i>Cambio de fase entre las componentes paralela y perpendicular</i>
δ_1	<i>Espesor de la capa</i>
ΔD	<i>Cambio de Disipación</i>
Δf	<i>Cambio de Frecuencia</i>
$\Delta \ell$	<i>Espesor de la película</i>
Δm	<i>Cambio de masa sobre el sensor de cuarzo</i>
ε	<i>Permitividad relativa del medio</i>
ε_0	<i>Elasticidad superficial de equilibrio</i>
ε_0	<i>Permitividad eléctrica del vacío</i>
ε_{1s}	<i>Coefficiente de extinción molar del primer pico excitónico de absorción</i>
ε_{\max}	<i>Elasticidad superficial de equilibrio máxima</i>
η_1	<i>Viscosidad de la capa adsorbida</i>
η_2	<i>Viscosidad del líquido</i>
θ	<i>Ángulo de contacto entre la subfase y la placa Wilhelmy</i>
θ	<i>Recubrimiento de QDs por unidad de cadena hidrocarbonada</i>
θ_B	<i>Ángulo Brewster</i>
θ_i	<i>Ángulo incidente</i>
θ_r	<i>Ángulo refractado</i>
λ	<i>Longitud de onda</i>
μ_1	<i>Elasticidad de cizalla</i>
μ_i	<i>Momento dipolar del componente i</i>
μ_n	<i>Componente normal del momento dipolar (Sonda Kelvin)</i>
μ^α	<i>Contribución del momento dipolar en la interfase aire-película</i>
μ^β	<i>Contribución del momento dipolar en la interfase película-agua</i>
ν	<i>Número de armónico de frecuencia</i>
π	<i>Presión superficial</i>
ρ_0	<i>Densidad del cristal</i>

ρ_1	<i>Densidad de la capa adsorbida</i>
ρ_2	<i>Densidad del líquido</i>
ρ_{eff}	<i>Densidad efectiva de la película</i>
ρ_D	<i>Densidad de dadores</i>
ρ_T	<i>Densidad de trampas</i>
σ	<i>Contribución relativa al decaimiento de PL</i>
σ	<i>Densidad superficial de carga en la Sonda Kelvin</i>
τ	<i>Tiempo del decaimiento</i>
τ_1	<i>Tiempo característico del proceso de adsorción</i>
τ_2	<i>Tiempo característico del procesos de reorganización</i>
τ_{AV}	<i>Tiempo de vida promedio</i>
τ_D	<i>Tiempo de vida del dador en QDs</i>
τ_i	<i>Tiempo de vida de la componente i del decaimiento</i>
τ_r	<i>Tiempo de vida radiativo</i>
v_q	<i>Velocidad de onda en el plato de cuarzo</i>
ϕ_i	<i>Ángulos de incidencia y refracción en la ecuación de Fresnel</i>
φ	<i>Ángulo de fase</i>
χ^2	<i>Chi-cuadrado</i>
Ψ	<i>Cambio de amplitud relativa</i>
Ψ_0	<i>Contribución de la doble capa eléctrica formada por debajo de la interfase</i>
ω	<i>Frecuencia angular</i>
\mathfrak{R}	<i>Reflectancia</i>



VNiVERSiDAD D SALAMANCA

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL