



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Fabricación de estructuras bidimensionales para
dispositivos electrónicos moleculares

Fabrication of two-dimensional structures for
molecular electronic devices

AUTOR

ÓSCAR LACRUZ VAQUERO

DIRECTOR

SANTIAGO MARTÍN SOLÁNS

FACULTAD DE CIENCIAS

2019-2020

Título: Fabricación de estructuras bidimensionales para dispositivos electrónicos moleculares.

Autor: Óscar Lacruz Vaquero.

Director: Dr. Santiago Martín Soláns.

Departamento: Química Física.

Lugar de realización: Laboratorios del grupo de investigación Platón en la Facultad de Ciencias, Campus Plaza San Francisco UNIZAR.



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza

ÍNDICE

1	RESUMEN	1
1	ABSTRACT	1
2	INTRODUCCIÓN: ANTECEDENTES Y CONTEXTO ACTUAL	2
2.1	ANTECEDENTES	2
2.2	CONTEXTO ACTUAL	3
3	OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	9
3.1.	OBJETIVOS ACADÉMICOS	9
3.2.	OBJETIVOS DIDÁCTICOS	9
3.3.	OBJETIVOS CIENTÍFICOS.....	9
3.4.	PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	10
4	MATERIAL Y TÉCNICAS EMPLEADAS	10
4.1	MOLÉCULA OBJETO DE ESTUDIO	10
4.2	TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT (LB).....	12
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	13
4.3.1	<i>Isotermas de Presión Superficial vs. Área por Molécula (π-A)</i>	13
4.3.2	<i>Isotermas de Potencial Superficial vs. Área por Molécula (ΔV-A)</i>	14
4.3.3	<i>Espectroscopia de Reflexión UV-visible</i>	15
4.3.4	<i>Microscopía del ángulo de Brewster (BAM)</i>	15
4.3.5	<i>Espectroscopia UV-visible</i>	16
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
5.1	ESTUDIO EN DISOLUCIÓN - ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	16
5.2	ISOTERMAS DE PRESIÓN SUPERFICIAL (π -A)	18
5.3	ISOTERMAS DE POTENCIAL SUPERFICIAL (ΔV -A).....	19
5.4	ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN	20
5.5	MICROSCOPIA DEL ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)	23
6	CONCLUSIONES	24
7	BIBLIOGRAFÍA	25

1 RESUMEN

Es necesario que la metodología utilizada para abordar el desarrollo de tecnologías en la industria electrónica sufra una revolución en los próximos años. Hasta el momento ha consistido en seleccionar materiales que posean características electrónicas adecuadas y reducir el tamaño de los dispositivos a lo largo del tiempo. Sin embargo, debido a la naturaleza y propiedades del silicio este proceso no puede continuar indefinidamente. Por consiguiente, va a ser necesario encontrar una nueva forma de actuación que nos permita seguir innovando en este campo.

La electrónica molecular ha demostrado en estos últimos años que tiene el potencial necesario para convertirse en una de las principales vías de investigación a la hora de afrontar este problema. Esta se basa en el ensamblaje de componentes electrónicos moleculares utilizando las propias moléculas como bloques de construcción. Las estructuras formadas de esta manera se insertan entre dos electrodos metálicos, con el fin de que la transferencia de electrones pueda ocurrir de un lado a otro del sistema.

En este trabajo se estudia un compuesto orgánico que presenta en su estructura los requisitos esenciales para ser utilizado como hilo molecular. A través de la técnica de ensamblaje molecular de Langmuir-Blodgett se pretende estudiar la capacidad de este compuesto para construir estructuras bidimensionales. Las técnicas de caracterización utilizadas nos permitirán analizar la homogeneidad de la monocapa, la capacidad de la película para formar agregados bidimensionales (2D) y la orientación de la película formada.

1 ABSTRACT

The methodology used to address the development of technologies in the electronics industry must undergo a revolution in the coming years. So far it has consisted in selecting materials that possess adequate electronic characteristics and reducing the size of the devices over time. However, due to the nature and properties of silicon this process will not be able to continue for much longer. It is going to be therefore necessary to find a new course of action that will allow us to continue to innovate in this field.

Molecular electronics has shown in recent years that it has the potential to become one of the main avenues of research to address this problem. This is based on the assembly of molecular electronic components using the molecules themselves as building blocks. The structures formed in this way are inserted between two metallic electrodes, so that the transfer of electrons can occur from one side of the system to the other.

In this work we study an organic compound which presents in its structure the essential requirements to be used as a molecular thread. Langmuir-Blodgett's molecular assembly technique aims to study the ability of this compound to build two-dimensional structures. The characterization techniques employed will allow us to analyze the homogeneity of the monolayer, the ability of the film to form two-dimensional (2D) aggregates and the orientation of the materialized film.

2 INTRODUCCIÓN: ANTECEDENTES Y CONTEXTO ACTUAL

2.1 ANTECEDENTES

El interés en las películas que surgen al depositar compuestos orgánicos anfífilos sobre líquidos data de hace casi 4000 años¹. Por aquel entonces aún no estaban disponibles los conocimientos ni las herramientas científicas necesarias para analizar en profundidad los fenómenos que se observaban. Sin embargo, eso no impidió que se les encontraran ciertos usos.

Hay que remontarse a los tiempos de la antigua Mesopotamia. Dónde existía una forma de “predecir el futuro” basada en verter un aceite vegetal en un recipiente con agua y observar su comportamiento. Para ello el adivino o *baru* analizaba los movimientos del aceite sobre la superficie del líquido. Este tipo de prácticas tan anticientíficas en un principio pudieron haber propiciado los primeros estudios primitivos de los **fenómenos superficiales**. Estos sacerdotes explicaban qué tipo de observaciones tenían en cuenta una vez vertido el aceite para realizar su predicción². Sin embargo, no declaraban la pureza del agua que utilizaban, el grado de desinfección del recipiente ni el origen del aceite utilizado. Y estas variables habrían influido en el comportamiento del aceite al interactuar con el agua, pudiendo así el *baru*, por lo tanto, controlar el resultado.

Otro ejemplo que ilustra la relevancia que han tenido los fenómenos superficiales desde la antigüedad es la técnica de pintura japonesa *suminagashi* (papel jaspeado o 墨流し). En ella se forman monocapas de tinta negra sobre agua con el fin de ser, posteriormente, capturadas en papel y formar los diseños que constituyen este arte milenario³. La tinta utilizada en esta técnica es lo que hace que destaque sobre el resto. A diferencia de los pigmentos corrientes utilizados en la pintura occidental, la tinta negra forma una suspensión coloidal de nanopartículas esféricas de carbono (10-150 nm). Esto hace que estudios sobre el tamaño de partícula y la **química de superficies** de la tinta puedan aportar información sobre el comportamiento que tendrá la misma a la hora de formar los patrones en agua⁴.

Marineros y pescadores de la antigüedad también eran conocedores de estos fenómenos superficiales, ya que les resultaba de utilidad en sus ocupaciones. El filósofo romano Gaius Plinius Secundus (23-79 DC), conocido como Plinio el Viejo registró en su obra *Naturalis Historia* cómo los buzos añadían aceites al mar para calmar el agua y facilitar así la visión en su interior. Siglos después, el Dr. William Brownrigg (1711-1800) relataba en su correspondencia con el científico Benjamin Franklin (1705-1790) cómo los pescadores de la costa sur española vertían aceite al mar con el objetivo de tranquilizar el agua y poder ver las ostras que estaban ocultas en el fondo marino⁵. Además, intrigado por este tipo de fenómenos, Franklin decidió llevar a cabo un experimento similar en un estanque situado al sur de la ciudad de Londres. El científico estadounidense se dio cuenta de que, con tan solo una cucharada de aceite (4 cm³), este líquido hidrofóbico se expandía sobre una superficie de medio acre (2023 m²). Si hoy hacemos los cálculos pertinentes nos daremos cuenta de que el espesor obtenido para la monocapa (unos 0,2 nm²) se corresponde, de una forma bastante precisa, con la longitud esperada para la molécula de ácido oleico.

No será hasta finales del siglo XIX y principios del siglo XX que los procesos superficiales empezarán a poder explicarse a través del método científico. Agnes Pockels (1862-1935) fue la primera persona capaz de medir la tensión superficial del agua. Aunque no pudo estudiar en la universidad, consiguió llevar a cabo investigaciones en su lugar de residencia con objetos de índole doméstico (figura 1). A pesar de estas dificultades consiguió publicar sus resultados acerca de la **tensión superficial** y su dependencia con la concentración del agente surfactante⁶. Pockels acabaría convirtiéndose en una científica reconocida y en una de las primeras investigadoras en el ámbito de la química y física de superficies.

Unos años después, serán Irving Langmuir (1881-1957) y Katharine Blodgett (1898-1979) quienes continúen con el trabajo de Pockels. Para llevar a cabo esta labor utilizaron una modificación del diseño de la cuba construida por Pockels, que hoy en día se conoce como la **cuba de Langmuir** (figura 1). Entre sus logros en este campo se destacaron: i) las medidas de tensión y presión superficiales para distintos líquidos y sistemas monocapa-líquido respectivamente, y ii) que durante los procesos de compresión de la monocapa la película sufre transiciones de fase gas-líquido-sólido.

El próximo gran avance llegó cuando Blodgett descubrió que se podían fabricar películas de más de una molécula de espesor mediante la inmersión sucesiva de sustratos sólidos sobre las monocapas formadas en líquidos polares. Estos experimentos se llevaron a cabo en lo que en la actualidad se conoce como la **cuba de Langmuir-Blodgett**.

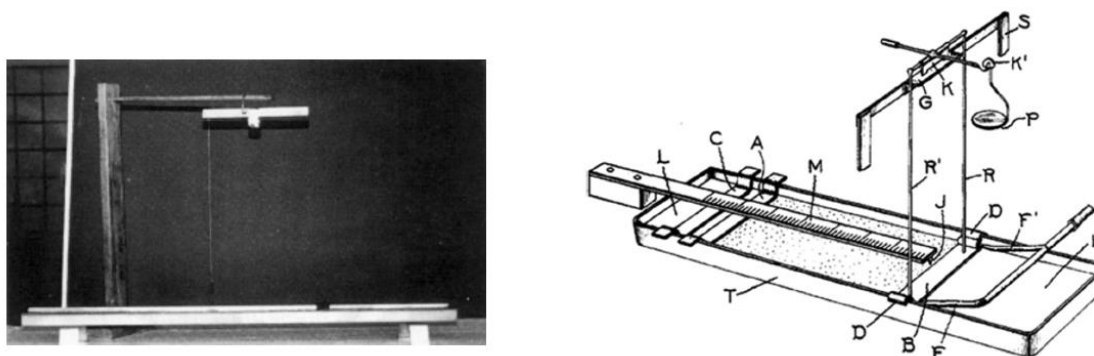


Figura 1: Cuba construida por Pockels (izquierda) vs. cuba modificada por Langmuir (derecha)

2.2 CONTEXTO ACTUAL

Los dispositivos electrónicos están completamente implementados en nuestra sociedad, tanto en el uso personal (ordenadores y móviles), como en la industria electrónica (transistores, diodos y condensadores) o en la investigación científica⁷. De esta manera, se ha generado una dependencia en la sociedad sobre la miniaturización progresiva de los componentes informáticos que se pueden encontrar en el mercado. De forma general, estos aparatos los usamos como herramienta práctica para conducir la corriente eléctrica y así poder transmitir y almacenar la información.

La **electrónica molecular** es una rama de la nanotecnología que se está desarrollando rápidamente en estos últimos años y que posiblemente juegue un papel importante en el desarrollo de estos circuitos y dispositivos modernos en el futuro.

Los avances en este campo han sido posibles en parte gracias a la evolución que han sufrido las técnicas de caracterización molecular en la última década. En particular, la microscopía de efecto túnel (STM), la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM). Estas técnicas han incrementado exponencialmente el conocimiento que se puede obtener a escala nanométrica⁸.

Además, el hecho de que la ley de Moore esté llegando a su límite aumenta la importancia a nivel internacional de la investigación en alternativas a la tecnología basada en el silicio. El modelo tecnológico-económico de Moore ha permitido a la industria duplicar las prestaciones de los dispositivos electrónicos cada aproximadamente 2 años con un precio más o menos fijo⁹. Sin embargo, a medida que la computación se acerca a la escala atómica empiezan a surgir problemas de índole práctico, por ejemplo, el hecho de que el silicio pierda su estructura electrónica de bandas hace que desaparezcan sus propiedades semiconductoras. Este límite amenaza con obstaculizar el desarrollo de la industria electrónica, impactando negativamente en numerosos campos que dependen de la tecnología computacional y electrónica: industrias, como la automovilística y aviónica o tecnologías emergentes como las redes inteligentes.

Estos nuevos dispositivos electrónicos estarían basados en las uniones moleculares formadas entre una molécula orgánica capaz de conducir la corriente eléctrica y dos electrodos metálicos. Aquí se abrirían dos posibles estrategias, el uso de una molécula individual o de ensamblajes moleculares bidimensionales (2D). La primera opción, aunque viable a escala de laboratorio es más difícil de trasladar a escala industrial, y por eso el uso de ensamblajes moleculares 2D es la opción que tiene un mayor interés en estos momentos para su implementación en el mercado.

Durante la formación de estas estructuras 2D mediante las técnicas de fabricación habituales (Langmuir-Blodgett o autoensamblaje), pueden surgir alteraciones al aparecer interacciones intermoleculares dentro de la monocapa que pueden modificar sus propiedades conductoras¹⁰.

Los mecanismos de transporte de la corriente eléctrica en estructuras orgánicas 1D y 2D están estrechamente relacionados con la dimensionalidad del sistema electrónico subyacente. Por lo tanto, tiene un gran interés estudiar estas interacciones intermoleculares dentro de la monocapa.

Tal y como se expondrá en el [apartado 4.1](#) los compuestos que se utilizan con este fin presentan una estructura singular dividida en dos partes: los grupos de anclaje y el esqueleto molecular, los cuales determinan sus propiedades. De ahí que los grupos funcionales que presentan en sus extremos condicionen las propiedades físicas y químicas del sistema final electrodo-molécula-electrodo (figura 2)¹¹.

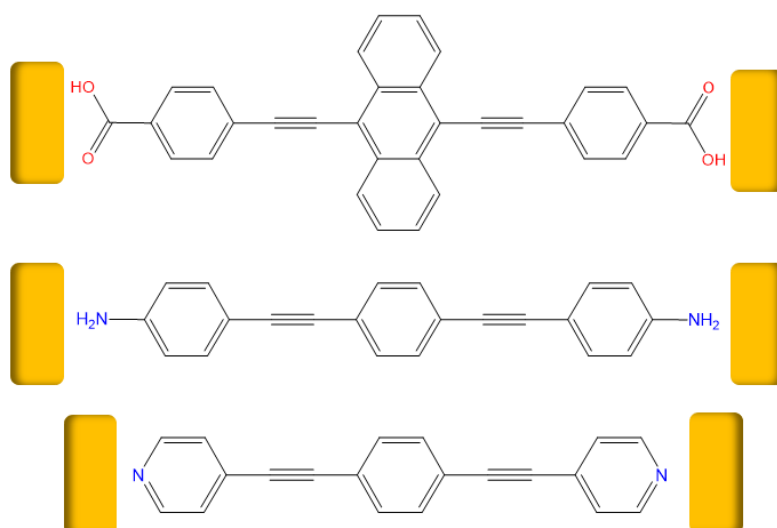


Figura 2: Ejemplos de sistemas electrodo-molécula-electrodo

Como se ha mencionado con anterioridad, sus posibles aplicaciones se enmarcan dentro de la industria electrónica, y, en consecuencia, las propiedades eléctricas de estos compuestos son las que presentan un mayor interés. En particular, la medida que se lleva a cabo para comparar las diferentes estructuras entre sí es de la **conductancia (G)**. Las unidades de G en el SI corresponden al Siemens (S). La conductancia se suele definir de forma relativa como la magnitud inversa de la resistencia (R)¹². Y la resistencia a su vez se define como el cociente entre el voltaje (V) y la corriente eléctrica (I). De forma que las expresiones matemáticas (ecuaciones 1 y 2) quedan de la siguiente manera:

$$R = \frac{I}{V} = \frac{1}{G} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$G = \frac{V}{I} = \frac{1}{R} \quad \text{Ecuación 2}$$

A las interacciones que se producen entre el grupo funcional y el electrodo se las conoce como **uniones moleculares**. Estos enlaces constituyen un factor determinante en la capacidad de transmitir la información electrónica de un lado a otro del sistema.

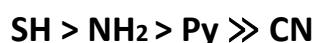
En consonancia con este hecho, en los últimos años se ha intentado avanzar en la comprensión de estas interacciones, en el control de los contactos metal-molécula y en el desarrollo de nuevos grupos funcionales como mecanismo de contacto.

La elección de este grupo funcional va a estar condicionada por una serie de factores que mejoran las prestaciones del sistema a la hora de transportar la corriente eléctrica a su través.

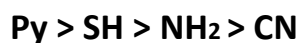
Nos interesa que la interacción molécula-electrodo sea estable y, por tanto, obtengamos una lectura reproducible de la conductancia. También es necesario que el enlace formado entre el grupo funcional de la molécula y el electrodo sea de una fortaleza elevada, y de este modo, haya una alta probabilidad de que se forme la unión molecular. Por último, que proporcione valores altos de conductividad eléctrica.

La variedad de grupos funcionales que se han utilizado en el estudio de este tipo de sistemas es amplia. Uno de los primeros grupos de anclaje con el que se trabajó fue el grupo tiol (-SH). El motivo de su uso se debía a la elevada fortaleza del enlace S-Au¹³. Sin embargo, debido a la baja reproducibilidad que se obtenía al utilizar este tipo de conexiones, así como a su elevada movilidad a temperatura ambiente se buscaron otras alternativas. Como, por ejemplo, los grupos cianuro (-CN), ácido carboxílico (-COOH), piridina (-Py) o amina (-NH₂), entre otros.

De esta forma, se pueden analizar los resultados obtenidos al utilizar hilos moleculares con diferentes grupos funcionales. Se puede relacionar directamente la probabilidad de formación del enlace molécula-electrodo con la medida de conductancia obtenida. Con respecto a la conductancia se obtiene el siguiente ordenamiento para algunos grupos funcionales:



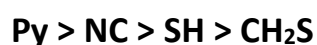
Mientras que para la probabilidad de formación de enlace:



Se puede observar que hay una discrepancia entre las dos secuencias. El valor relativamente bajo de conductancia para la piridina parece no correlacionarse con su elevada probabilidad de formación de enlace.

Para comprender este hecho se debe tener en cuenta un nuevo factor: la dimensionalidad del sistema empleado para llevar a cabo la medida. Los estudios que llegaron a los resultados anteriores fueron realizados sobre moléculas individuales (1D). Sin embargo, es importante tener en cuenta los efectos que tienen las interacciones intermoleculares entre moléculas vecinas sobre las propiedades eléctricas. Para ello deben realizarse estudios sobre monocapas de dichas moléculas (2D).

En el trabajo llevado a cabo por Zojer et al¹³, se aplicaron una serie de cálculos teóricos para obtener datos que se correspondieran con los sistemas 2D. Estos consiguieron dar una posible solución al problema expuesto, ya que la piridina aumentaba drásticamente su conductancia con este modelo. La situación quedaba de la siguiente manera:



La relevancia que ostenta este factor hace que sea conveniente llevar a cabo un análisis acerca de cómo afecta la dimensionalidad del sistema (1D vs. 2D) en todas las etapas del proceso. Formación de la monocapa, ensamblaje sobre un sustrato sólido y caracterización de la misma¹⁴.

En primer lugar, se nos presenta la diferencia de que en el caso 2D tenemos que fabricar la monocapa. Este procedimiento requiere forzar a las moléculas individuales a que se acerquen y ordenen en una determinada dirección del espacio. En el caso de la molécula individual esto no sería necesario.

Dado que, en general, las moléculas pueden interactuar con su entorno, las monocapas ofrecen una manera controlada de manipular las contribuciones que surgen de las interacciones entre las moléculas. Sin embargo, atrapar una sola molécula entre dos electrodos hace que desaparezcan estas interacciones, por lo que esta posibilidad aporta un mejor enfoque para

detectar efectos individuales. Por lo tanto, ambas vías se complementan para lograr una comprensión global de estos sistemas.

Asimismo, al considerar el sistema ya ensamblado entre dos electrodos metálicos también se observa como emanan diferencias significativas. Las monocapas están compuestas por miles o millones de moléculas, mientras que las moléculas individuales por solo una. Esto hace que las medidas de conductancia sean mucho más reproducibles para las primeras que para las segundas. Ya que las diferencias debidas a posibles defectos se compensan en el caso de la película y no en la molécula individual, que se ve altamente condicionada a pequeñas variaciones en su entorno. Uno de los inconvenientes de los sistemas 2D es que el promedio obtenido de esa área tan grande a menudo está sesgado y dominado por "puntos calientes" de alta conductancia. A causa de este fenómeno, las medidas que se obtienen no son representativas del sistema en su totalidad¹⁵. Este fenómeno se debe a la gran dependencia que presenta la conductancia con la distancia que separa los electrodos. Si la monocapa posee una serie de defectos que disminuyen el espesor en puntos singulares de la misma, el transporte electrónico será mucho más rápido en estas zonas particulares que en el resto de la película. Este efecto puede llegar a tener un gran impacto. Suponiendo que un 2% de las uniones moleculares sean a través de estos defectos, el peso que tendrían estas zonas más estrechas sobre la conductancia total del sistema sería igual al producido por el resto de la monocapa¹⁶.

Otra cualidad fundamental de los sistemas 1D y 2D es la posibilidad de llevar a cabo caracterizaciones complementarias. Las monocapas, a diferencia de las moléculas individuales, se benefician de la potencia que exhiben las herramientas avanzadas en el campo de análisis de superficies. Esto crea una clara ventaja de los sistemas 2D sobre los 1D. Podemos obtener información estructural abundante sobre las monocapas e incluso disponer de herramientas que nos permitan manipular su estructura. Esto supone una mayor facilidad a la hora de comprender la relación existente entre estructura y funcionalidad. No obstante, la caracterización de las monocapas es a menudo mucho más exigente técnicamente que su preparación. La escala nanométrica en la que se encuentra su espesor habitualmente lleva cualquier técnica de caracterización a su límite de sensibilidad.

Por otro lado, como ya se ha comentado, tenemos el esqueleto molecular. Es cierto que este no entra en contacto directo con el electrodo, pero también supone una parte fundamental del sistema final. Esto se debe a que es a su través por dónde se produce el paso de corriente de un electrodo a otro, y a que da lugar a que se establezcan las interacciones intermoleculares, que pueden afectar a las propiedades eléctricas. De ahí que sea conveniente realizar un breve análisis acerca de las distintas estructuras que lo pueden conformar.

En las primeras investigaciones se optó por utilizar cadenas alquílicas para construir los hilos moleculares (figura 3). Estas estructuras eran aislantes y presentaban una diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO muy grande, por lo que los valores de conductancia obtenidos eran bajos. Sin embargo, esto permitía aislar otros efectos que podían quedar camuflados en estructuras más conductoras. Por este motivo, fueron utilizadas para realizar estudios comparativos entre los valores de conductancia proporcionados por las uniones de distintos grupos funcionales (sulfuro, amina, ácido carboxílico) y un electrodo¹⁷. Además, sirvieron para

realizar estudios sobre distintas longitudes de la cadena alquílica y analizar los cambios en la conductancia¹⁸.

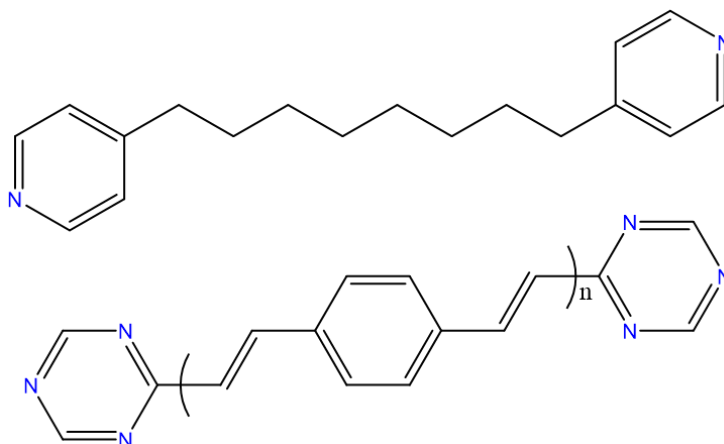


Figura 3: Ejemplo de hilos moleculares basados en una cadena alquílica (arriba) y OPV (abajo)

Posteriormente, se empezaron a utilizar estructuras conjugadas, ya que ofrecían valores de conductancia mucho más elevados. Dentro de este grupo de esqueletos moleculares, los que están basados en una cadena de anillos bencénicos unidos por Csp^2 o Csp han sido los más utilizados. Con respecto a la naturaleza de estos carbonos que sirven de unión entre los anillos podemos distinguir entre dos grandes subcategorías; los derivados de tipo oligo(p-fenileno etinileno), que se conocen comúnmente como OPEs y los derivados de tipo oligo(p-fenileno vinileno), conocidos a su vez como OPVs (figura 3).

Los grupos benceno y alquino son grupos clásicos que han sido ampliamente utilizados en la síntesis de hilos moleculares conjugados (OPEs). Esto se debe, principalmente, a dos factores generales.

Primero, a que el acoplamiento de estos dos grupos es relativamente sencillo a través de la reacción de Sonogashira, ya que nos proporciona una potente herramienta para la formación de compuestos con enlaces $C\equiv C$. Tradicionalmente, los componentes principales de esta reacción han consistido en los reactivos orgánicos que queremos ensamblar, catalizadores homogéneos de Pd con ligandos fosfina, sales de Cu y aminas como bases (Figura 4)^{19,20}.

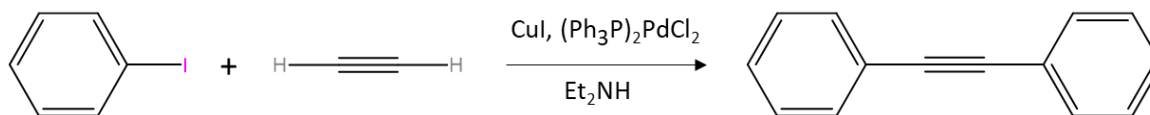


Figura 4: Esquema de una reacción tradicional de tipo Sonogashira

Y segundo, a que el benceno puede emplearse para modelar las interacciones de los sistemas π aromáticos. Estos sistemas generan una nube de electrones deslocalizados fusionando los electrones π y formando una distribución circular que resulta en el híbrido resonante. Este efecto es el que proporciona las buenas propiedades conductoras de este tipo de sistemas¹⁰.

Sin embargo, utilizar otro tipo de arenos en el esqueleto molecular podría llegar a mejorar las propiedades del compuesto final. En el trabajo que nos ocupa se estudia, concretamente, una molécula que presenta un grupo antraceno en el centro de su estructura.

La densidad electrónica deslocalizada que presentan los arenos es responsable de que se produzcan interacciones π - π entre las moléculas que forman el ensamblaje molecular. Estas interacciones son un parámetro fundamental para comprender y optimizar las propiedades eléctricas de los hilos moleculares. Como estas se hacen más fuertes conforme avanzamos en la serie de los arenos, el grupo antraceno debería presentar los efectos encontrados para el benceno, pero exacerbados.

Por último, cabe mencionar, aunque quede fuera del rango de estudio de este TFG, que también se han empleado compuestos redox²¹ y organometálicos²² como hilos moleculares. Los primeros permiten modular la corriente según el estado de oxidación y los segundos aumentan la conductancia del sistema acercando o bien el HOMO o bien el LUMO al nivel de Fermi del electrodo. Además, los metales de transición admiten una aproximación más sencilla para estudiar estructuras asimétricas.

3 OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

3.1. OBJETIVOS ACADÉMICOS

El trabajo de fin de grado tiene como objetivo complementar la formación científica del alumno, en este caso centrándose en la faceta investigadora. Así, se demuestra que este posee las competencias necesarias para desenvolverse en el mundo como químico una vez finalizado el grado. Estas competencias incluyen:

- Búsqueda y discriminación de bibliografía científica de forma minuciosa y rigurosa.
- Redacción de una memoria que demuestre los conocimientos adquiridos en la elaboración del trabajo.
- Capacidad para demostrar dichos conocimientos mediante la defensa del trabajo ante un tribunal.

3.2. OBJETIVOS DIDÁCTICOS

Asimismo, este trabajo también busca aportar otro tipo de aptitudes y habilidades que sirvan al estudiante en el futuro:

- Autonomía en el trabajo de laboratorio.
- Integración en el entorno de un grupo de investigación científica y multidisciplinar.
- Conocimientos específicos sobre nanoestructuras y fenómenos superficiales:
 - Técnica de Langmuir-Blodgett para la fabricación de monocapas.
 - Técnicas de caracterización superficiales.
 - Familiarización con la metodología y el equipo de trabajo en un laboratorio de investigación nanotecnológico.

3.3. OBJETIVOS CIENTÍFICOS

El objetivo de este proyecto es investigar las posibilidades del uso de compuestos orgánicos conjugados como hilos moleculares para aplicaciones en electrónica molecular. Más concretamente:

- La capacidad para formar monocapas uniformes y homogéneas.
- La posibilidad de transferir esas monocapas a sustratos sólidos de forma eficaz.
- La capacidad de formar uniones estables y robustas metal-molécula.
- La influencia de agregados moleculares bidimensionales en las propiedades eléctricas del dispositivo fabricado.

3.4. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

En una primera etapa, se llevó a cabo la caracterización del compuesto en disolución mediante espectroscopia UV-vis en términos de la ley de Lambert-Beer; a fin de determinar el rango de concentraciones en los que se encuentra libre de la presencia de agregados 3D. Una vez realizado este estudio, se procedió a determinar las condiciones óptimas (concentración de la disolución y volumen de dispersión) para la fabricación de películas de Langmuir en la interfase aire-agua y su caracterización mediante distintas técnicas; tales como isoterma de presión o potencial superficial vs. área por molécula, espectroscopia de reflexión UV-vis o microscopía de ángulo de Brewster (BAM).

Una vez formada en la interfase aire-agua una monocapa homogénea y uniforme se llevaría a cabo su transferencia sobre distintos soportes sólidos, a fin de obtener películas de Langmuir-Blodgett (LB) con un control preciso de su espesor y su caracterización por técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas. Para ello sería necesario optimizar la presión superficial de transferencia.

Finalmente se compararían los resultados obtenidos con la bibliografía y se mostrarían las conclusiones obtenidas.

Sin embargo, debido a las circunstancias excepcionales que nos ha tocado vivir como consecuencia de la crisis del COVID-19 y el estado de alarma; en el presente curso académico no ha sido posible llevar a cabo la transferencia y caracterización de la monocapa sobre un sustrato sólido. Esta segunda parte del trabajo hubiera abordado la elaboración de monocapas de Langmuir-Blodgett y su caracterización, así como la determinación de las propiedades eléctricas. Se espera, eso sí, que se pueda retomar y llevar a cabo en el futuro.

4 MATERIAL Y TÉCNICAS EMPLEADAS

4.1 MOLÉCULA OBJETO DE ESTUDIO

La molécula con la que se ha llevado a cabo este estudio fue sintetizada por el Dr. Ross J. Davidson del *Department of Chemistry of the Durham University UK*. Esta molécula, nombrada como RJD-1442, posee en ambos extremos un grupo carboxílico hidrofílico. Estos grupos actúan como puntos de anclaje en las uniones con el sustrato metálico y permiten la reorientación de las monocapas durante la formación de la película de Langmuir. En la zona central posee una parte hidrofóbica constituida por un esqueleto molecular formado por: i) dos anillos de benceno ii) dos grupos alquino, y iii) un grupo antraceno.

Su estructura orgánica está completamente conjugada, por lo que los electrones π pueden moverse con libertad por toda la molécula. Esto le confiere propiedades conductoras que le permiten actuar como cable molecular. Por otra parte, la presencia del grupo antraceno (figura 5 y tabla 1) hace que se incremente la fortaleza de las interacciones intermoleculares π - π ; de esta forma, se favorecerá la formación de agregados bidimensionales, bien de tipo J o de tipo H.

El compuesto es un sólido anaranjado que al ser disuelto utilizando una mezcla de cloroformo y etanol 4 a 1 forma una disolución de color azul verdoso, lo que concuerda con la información obtenida en los espectros UV-vis.

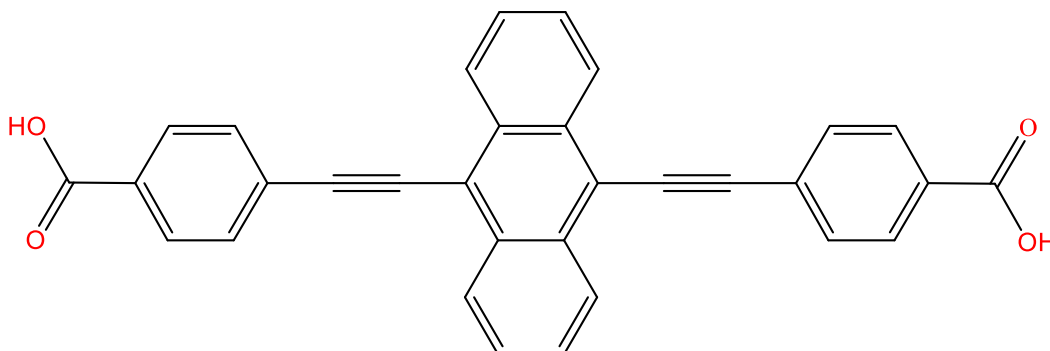


Figura 5: Estructura del compuesto objeto de estudio (RJD-1442)

Tabla 1: Propiedades geométricas y M_M de la molécula estudiada

Masa Molecular	466,12 g/mol
Volumen Molecular	0,480 nm ³
Distancia O-O	2,08 nm
Área Molecular	0,23 nm ²

Tabla 2: Material utilizado en el trabajo realizado en el laboratorio

MATERIAL	USO	DATOS COMERCIALES	CAS
CUARZO	En la técnica espectroscopia UV-Visible	Requiere lavado con CHCl ₃ (2 h en ultrasonidos), limpieza con etanol y secado con papel	Hellma Analytics -
ACETONA	Limpieza	Panreac, QP, 99.5 %	67-64-1
CLOROFORMO	Disolvente y limpieza	Sigma-Aldrich 99 %, estabilizado con EtOH 1 %	67-66-3
ETANOL	Disolvente y limpieza	Panreac, absoluto, 99.5 %	64-17-5

4.2 TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT (LB)

La técnica usada para llevar a cabo la formación de ensamblajes moleculares 2D del compuesto objeto de estudio fue la técnica de **Langmuir-Blodgett (LB)**.

Esta técnica presenta una serie de ventajas frente a la de **autoensamblaje (SA)**. Así, por ejemplo, mediante la técnica LB podemos forzar a la molécula a unirse al sustrato seleccionando el grupo de anclaje, a través de la inmersión o emersión del sustrato en la interfase aire-agua. Mientras que en SA se introduce el sustrato en un recipiente que contiene una disolución del compuesto objeto de estudio y la interacción se producirá con el grupo de anclaje que esté más favorecido termodinámicamente. En nuestro caso, como los dos grupos de anclaje son iguales, no tendría importancia el tipo de técnica utilizada en este aspecto.

En SA se requiere de la formación de un enlace covalente sustrato-molécula, mientras que en LB pueden formarse monocapas a través de interacciones físicas más débiles. Esta característica hace que el rango de sustratos a los que se puede aplicar la segunda técnica sea mayor.

Utilizando la técnica LB se pueden fabricar multicapas controlando el espesor de la película, mientras que mediante la técnica SA se obtienen siempre monocapas. Sin embargo, es cierto que el SA es una metodología muy rápida, sencilla y barata.

El proceso de fabricación de monocapas LB se lleva a cabo sobre una cuba de un material hidrofóbico, en este caso teflón, a través del siguiente tratamiento sistemático. En primer lugar, se limpia la cuba con acetona y cloroformo, y, posteriormente, debe rellenarse la cuba con la subfase apropiada. En este TFG consta de agua Millipore Milli-Q de un valor de resistividad de 18,2 M Ω -cm. Esta agua se desecha y se repite el proceso de llenado y vaciado 2 veces más, con el fin de que en el interior de la cuba solo se encuentre nuestra subfase pura. Después, se dispersa el compuesto que se quiere estudiar gota a gota sobre esta subfase, utilizando, para este fin, una jeringuilla Hamilton. El experimento conlleva la elección de un disolvente para que la disolución del compuesto objeto de estudio y la subfase no sean miscibles. De esta forma el compuesto quedará depositado sobre la superficie. Una vez que se ha dispersado el compuesto se debe esperar a que el disolvente orgánico en el que se encontraba se evapore (10-15 minutos). Por tanto, los disolventes utilizados para realizar este tipo de experimentos deben ser volátiles y presentar una baja miscibilidad con el agua. El disolvente utilizado en este TFG fue una mezcla de cloroformo y etanol en proporciones 4 a 1. El cloroformo es una elección habitual en esta técnica ya que posee los dos requisitos mencionados anteriormente, sin embargo, el etanol presenta miscibilidad con el agua y su uso se debe a que la solubilidad del compuesto estudiado en disolventes apolares es limitada, debido a los grupos polares que presenta en sus extremos. Por tanto, tuvo que utilizarse esta mezcla en lugar de cloroformo puro como disolvente.

Una vez llevado a cabo el proceso de dispersión (Figura 6), comienza el proceso de compresión de la monocapa, moviendo lentamente (8 cm²/min) las barreras dispuestas a ambos lados de la cuba. De esta manera se va disminuyendo el área libre por molécula, y, como resultado, se producen procesos de reorientación moleculares hasta que se genera la **película de Langmuir** (Figura 7).

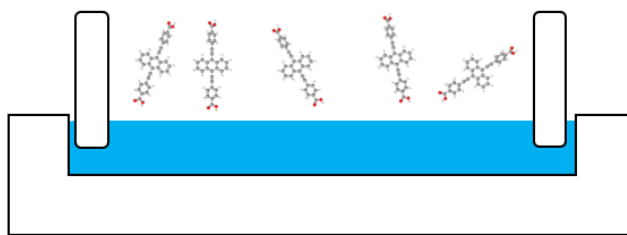


Figura 6: Esquema del sistema tras la dispersión del compuesto sobre la subfase

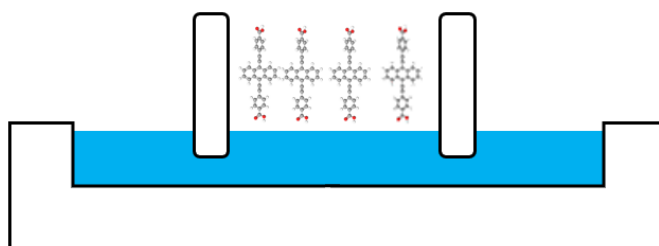


Figura 7: Esquema del proceso de compresión

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.3.1 Isotermas de Presión Superficial vs. Área por Molécula (π -A)

En el seno de un líquido el entorno químico de las moléculas es simétrico. Estas se encuentran rodeadas por moléculas de disolvente, de tal manera que la fuerza neta ejercida sobre ellas es nula.

Esto no ocurre en la superficie del mismo: en la dirección del líquido, una molécula estará rodeada de moléculas de disolvente; pero no así en la dirección del aire. Esta falta de simetría genera una fuerza neta hacia el seno del líquido.

Puesto que las moléculas superficiales sufren una mayor fuerza neta, poseen más energía, y los líquidos tenderán a minimizar su superficie. La cantidad de energía en forma de trabajo por unidad de área que hay que ejercer sobre un líquido para aumentar su superficie se denomina **tensión superficial (γ)**, (ecuación 3).

$$\gamma = \partial W_s / \partial A \quad \text{Ecuación 3}$$

Se puede deducir de la ecuación 3 que las unidades de γ en el SI serán J/m^2 (N/m sería equivalente).

Esta propiedad es la que nos permite formar una monocapa en la interfase aire-agua. La tensión superficial del disolvente puro siempre es mayor que cuando se sitúan moléculas en su superficie, ya que se genera una nueva interfase molécula-disolvente.

Este efecto permite definir una nueva magnitud, conocida como la **presión superficial (π)**²³. Esta se define como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro y la tensión superficial con la molécula dispersada en su superficie (ecuación 4).

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{Ecuación 4}$$

De esta forma, el registro de la presión superficial durante el proceso de compresión permite recoger datos de isothermas de la presión superficial vs. área por molécula (**isothermas π -A**). Es preciso tener en cuenta que como la tensión superficial es una magnitud que depende de la temperatura es fundamental que se realicen todas las medidas a una temperatura constante.

Las metodologías que se pueden utilizar para determinar la presión superficial son variadas. En este trabajo los experimentos se han llevado a cabo mediante una balanza de tipo Wilhelmy. En esta metodología se mide la fuerza ejercida por la superficie del líquido (en este caso agua) sobre una lámina fina del material empleado (en este caso papel de filtro) parcialmente sumergida en el líquido.

Esta técnica nos permite obtener información muy valiosa sobre cómo evoluciona la monocapa durante su formación.

En la parte experimental de este trabajo se usaron dos cubas de Langmuir diferentes: una de la marca comercial NIMA (100 x 720 mm²) y otra de fabricación casera (210 x 460 mm²).

4.3.2 Isothermas de Potencial Superficial vs. Área por Molécula (ΔV -A)

La medida simultánea de la **isoterma ΔV -A** y **π -A** nos permite obtener una gran cantidad de información acerca de la orientación de las moléculas y de los cambios de fase que tienen lugar durante el proceso de compresión. Para registrar las isothermas ΔV -A se coloca un electrodo metálico en el fondo de la cuba y una placa vibratoria sobre la interfase. De esta forma, las moléculas del compuesto quedan entre los dos electrodos.

Las moléculas que se estudian con esta técnica presentan siempre algún tipo de momento dipolar intrínseco a su estructura, ya que es gracias a este que se obtiene un potencial superficial distinto cuando tenemos el disolvente puro y cuando tenemos el compuesto dispersado sobre la subfase (ecuación 5). Estas variaciones en el potencial superficial no solo van a darse una vez dispersada la molécula, sino que, debido a la disminución del área disponible por molécula durante el proceso de compresión, el compuesto va a sufrir procesos de reorientación, que producirán a su vez cambios medibles en el potencial superficial²⁴.

$$\Delta V = \frac{\mu_z \Gamma}{\epsilon} \quad \text{Ecuación 5}$$

Se puede observar en la ecuación 5 que la diferencia de potencial depende de la componente del momento dipolar molecular perpendicular a la superficie del agua (μ_z), de la **concentración superficial** en la interfase (Γ) y de la permitividad del medio (ϵ).

Estos cambios en el potencial superficial se pueden relacionar directamente con los procesos de reorganización y reorientación de la monocapa a lo largo de la compresión.

Gracias a la mayor sensibilidad de esta técnica con respecto a la de la presión superficial podemos obtener información útil para correlacionar los cambios en la orientación de la monocapa y los cambios de fase.

Los experimentos fueron realizados con un equipo de la casa comercial KSV NIMA.

4.3.3 Espectroscopia de Reflexión UV-visible

Esta técnica permite obtener información sobre la orientación de las moléculas y el tipo de agregados que se forman durante el proceso de compresión.

Consiste en hacer incidir un haz de luz no polarizada perpendicular a la interfase. La mayor parte de la intensidad de esta luz va a ser transmitida y atrapada en una trampa de luz que se coloca con este fin, pero una pequeña parte va a ser reflejada por las moléculas en la interfase aire-agua, y esta es la que puede ser analizada e interpretada a través del equipo (figura 8)²⁵. En este caso, por tanto, lo que se mide es la diferencia de reflectancia cuando tenemos una superficie acuosa pura (línea base) y cuando tenemos moléculas orgánicas del compuesto de estudio dispersadas sobre la superficie. El equipo utilizado es de la casa comercial KSV NIMA.

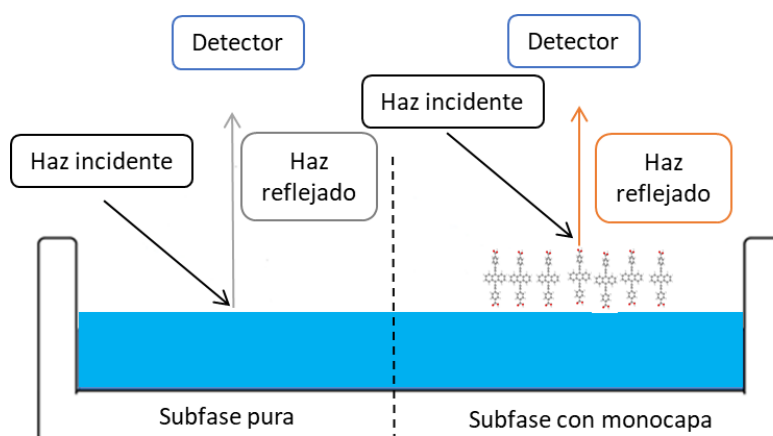


Figura 8: Esquema de funcionamiento de la técnica de espectroscopia de reflexión

4.3.4 Microscopía del ángulo de Brewster (BAM)

Esta técnica nos permite visualizar *in situ* la formación de la monocapa durante el proceso de compresión, así como la posible formación de agregados tridimensionales.

El fundamento de esta técnica se basa en la ley de Snell (ecuación 6): al incidir un haz de luz polarizada sobre la interfase aire-agua, cuando este atraviesa la interfase y se produce un cambio en el índice de refracción (n_1 a n_2) parte del haz se refracta y parte se refleja (figura 9).

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2$$

Ecuación 6

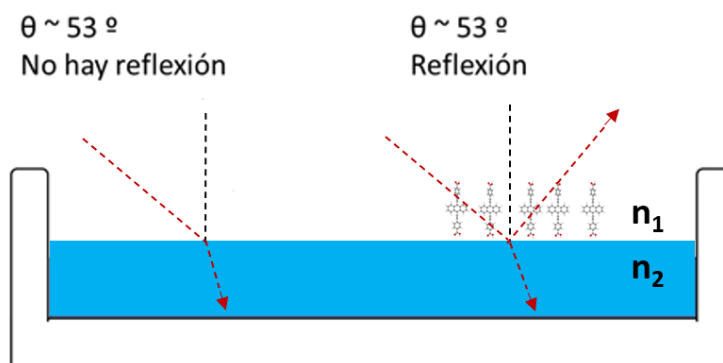


Figura 9: Esquema que muestra la diferencia de reflectancia debida a la dispersión del compuesto orgánico

Cuando el ángulo de incidencia es el adecuado para que los haces resultantes formen un ángulo de 90 ° se le llama el **ángulo de Brewster**. Este ángulo será distinto según el disolvente utilizado, y en el caso de la interfase aire-agua es de aproximadamente 53°. De esta forma, se pueden medir los cambios en la reflectancia a medida que se va conformando la monocapa. Además, al igual que en espectroscopia de reflexión se coloca una trampa de luz para que absorba, en este caso, la luz refractada²⁶.

El equipo utilizado es un microBAM de la casa comercial KSV NIMA compuesto de un láser rojo de $\lambda = 659 \text{ nm}$ y potencia = 50 mW, de una cámara CCD de resolución 640 x 480 megapíxeles y una resolución lateral del sistema óptico de 12 μm .

4.3.5 Espectroscopia UV-visible

Esta técnica estudia la interacción entre la materia y la radiación en un rango de longitudes de onda determinado. El rango conjunto para el ultravioleta y el visible comprende desde 190 nm hasta 1100 nm aproximadamente.

Dado que se empleaba un equipo de haz simple, era necesario, para llevar a cabo la medida, realizar un ensayo sobre una cubeta de referencia. Esta contenía la mezcla de disolventes utilizada en la preparación de la disolución de muestra, pero no se añadían moléculas del compuesto. Podía considerarse una disolución de concentración nula. De esta forma, se puede eliminar la absorción de luz debida al resto de sustancias.

Para medir la luz absorbida por la muestra se hace pasar un haz de luz. Parte de este haz será transmitido y parte será absorbido por la muestra para producir transiciones electrónicas entre distintos niveles energéticos, proporcionando así la lectura de absorbancia.

Esta técnica nos será de utilidad para llevar a cabo el estudio en disolución, y poder conocer, así, la concentración idónea para formar las monocapas de Langmuir.

Se utilizó un espectrofotómetro Varían Cary 50 Bio UV-vis para realizar las medidas. Además, se usaron cubetas de 1 mm de paso óptico con un ángulo de incidencia de 90 °²⁷.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESTUDIO EN DISOLUCIÓN - ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Antes de llevar a cabo el estudio en la interfase aire-agua, previo a la preparación de películas de Langmuir-Blodgett, es necesario realizar un estudio en disolución. Este tiene como objetivo encontrar un rango de concentraciones del compuesto para el que no se formen agregados 3D. Esto permitirá obtener una monocapa homogénea y reproducible.

Se realizaron una serie de experimentos utilizando la técnica de espectroscopia UV-visible en el rango de concentraciones comprendido entre $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Se llevaron a cabo en la mezcla de cloroformo y etanol 4 a 1 antes mencionada sobre cubetas de cuarzo de 1 mm de paso óptico.

En los espectros representados (Figura 10) se observan bandas de absorción a 450 nm con un hombro a 475 nm, a 325 nm con un hombro a 315 nm, a 275 nm y a 250 nm. Estas señales se corresponden con transiciones electrónicas en la molécula de **orbitales π a π^*** . Este tipo de

transiciones suelen aparecer regularmente fuera del rango de uso, por debajo de 190 nm. Sin embargo, debido al alto grado de conjugación presente en la molécula, la teoría de orbitales moleculares predice que la diferencia de energía entre estos orbitales va a disminuir, y, por tanto, aumentar la longitud de onda a la que aparecen estas bandas. Esto es lo que se observa para los grupos cromóforos de la molécula estudiada, ya que, conforme avanzamos en la serie arénica deberían esperarse bandas a mayores longitudes de onda. Encontramos las bandas típicas encontradas en otros OPEs^{11,27} entre 250-350 nm debidas a la cadena de grupos alquino y benceno, pero también una banda a 450 nm que se puede atribuir al grupo antraceno.

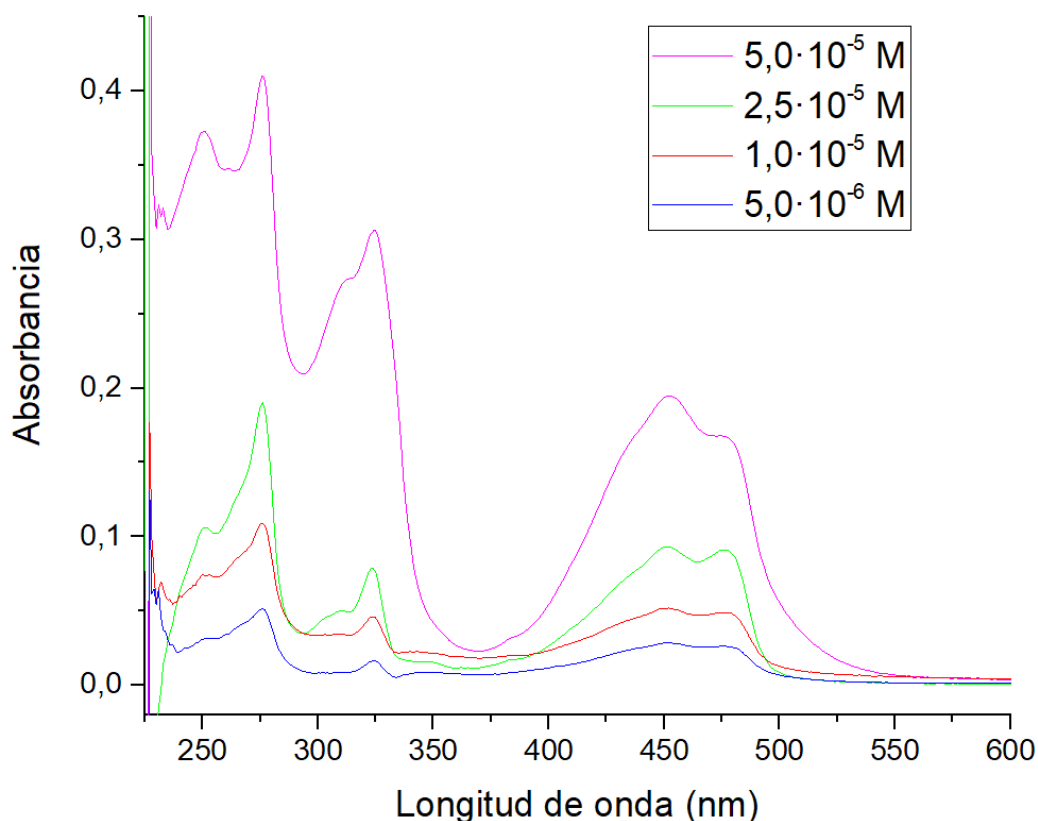


Figura 10: Espectros UV-vis para distintas concentraciones del compuesto RJD-1442

Al representar la absorbancia frente a la concentración se observa una relación lineal en el rango estudiado. Esto quiere decir que se cumple la ley de Lambert-Beer y que no se forman agregados tridimensionales (Figura 11). Además, a través de la pendiente se pueden calcular los coeficientes de extinción molar para las dos transiciones. Se obtienen unos valores de **36367 L·mol⁻¹cm⁻¹** y de **77424 L·mol⁻¹cm⁻¹** para 450 nm y 275 nm respectivamente.

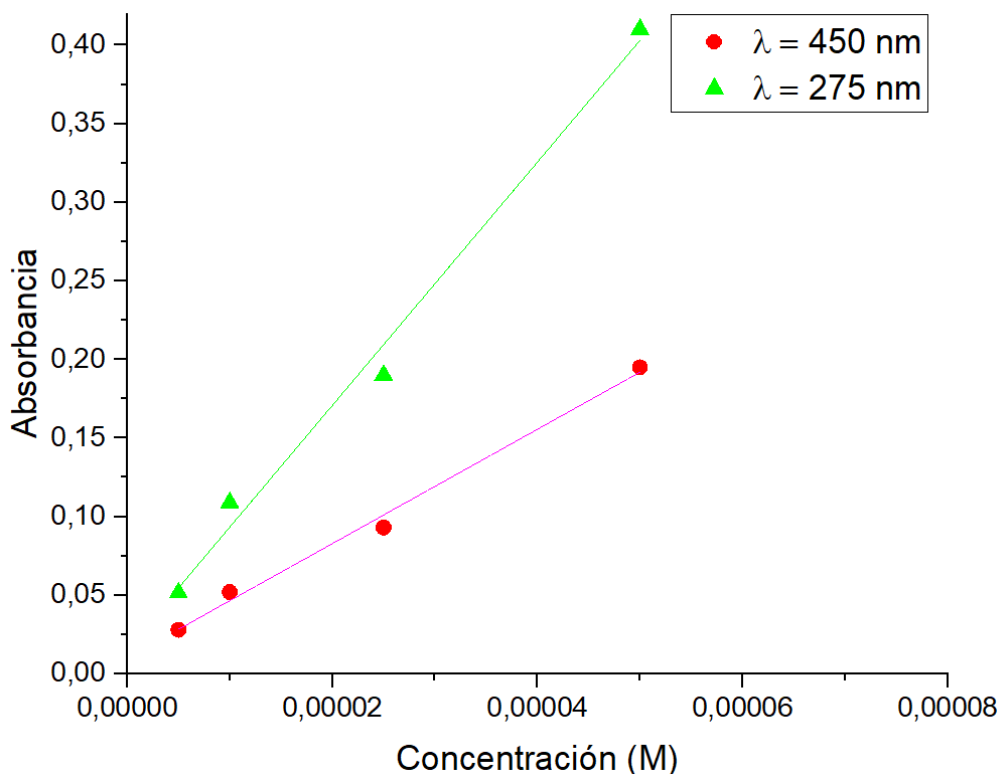


Figura 11: Representación de la absorbancia frente a la concentración en molaridad para los picos localizados a 275 y 450 nm.

5.2 ISOTERMAS DE PRESIÓN SUPERFICIAL (π -A)

En primer lugar, se llevaron a cabo una serie de experimentos con el fin de encontrar la concentración idónea de la disolución a dispersar, así como del volumen. Estas serán aquellas que den lugar a isotermas reproducibles. Para lograr este propósito era necesario cumplir dos requisitos.

Por un lado, encontrar una concentración lo suficientemente baja como para que no se formen agregados bidimensionales durante el proceso de compresión, ya que esto dificultaría la reproducibilidad de la isoterma, dando lugar a la formación de agregados tridimensionales.

Y, por otro lado, una concentración lo suficientemente elevada como para que el volumen de dispersión no fuera demasiado alto. Esto último llevaría consigo una mayor incertidumbre en el proceso de dispersión sobre la subfase afectando a la reproducibilidad del proceso global.

El estudio dio como resultado que el uso de una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M y un volumen de dispersión de 4-5,5 mL daban lugar al registro de isotermas reproducibles con un área inicial de aproximadamente $2,90 \text{ nm}^2$ por molécula. La figura 12 muestra un ejemplo de una de las isotermas registradas usando estas condiciones de trabajo.

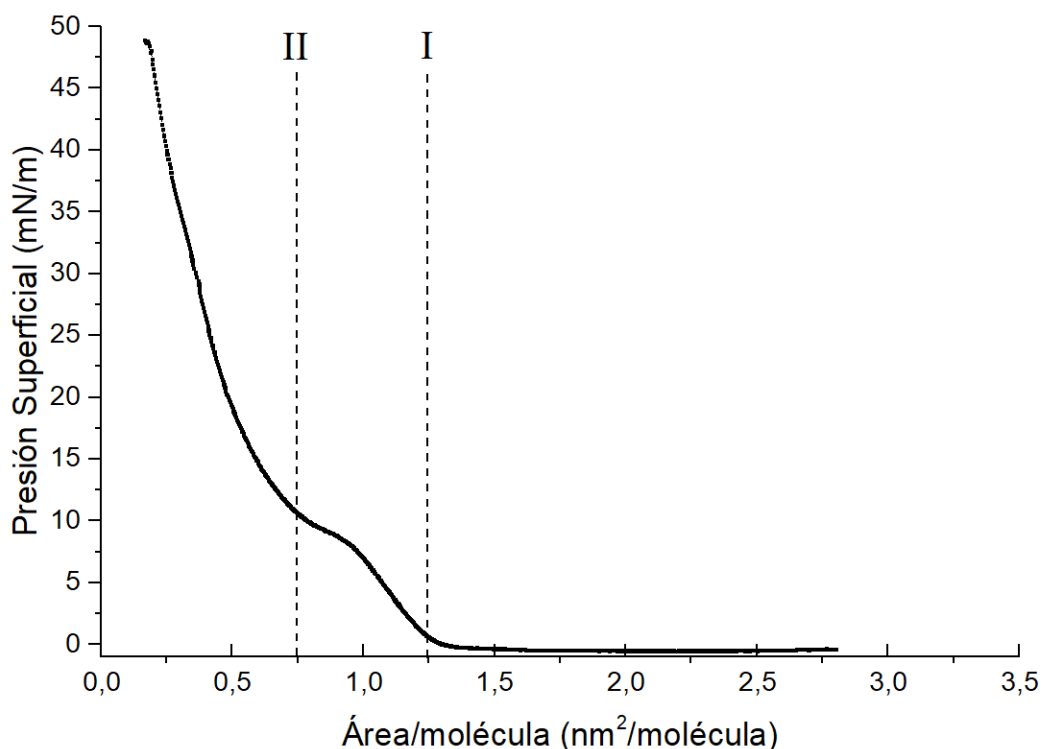


Figura 12: Isoterma presión superficial vs. área por molécula

Durante el proceso de compresión, el área disponible para cada molécula libre disminuye. En consecuencia, las moléculas del compuesto van a tender a organizarse y orientarse de una forma determinada. Y este ordenamiento a nivel molecular hace que se produzcan a su vez alteraciones dentro de la monocapa. Estos cambios a nivel estructural se van a reflejar en los cambios que sufre la presión superficial. Como puede observarse en la figura 12, hasta el **punto I** (aproximadamente 1,25 nm²/molécula) no se observan cambios en los valores de la presión superficial, indicativo de que apenas se produce interacción entre las moléculas del compuesto. A partir de este punto las moléculas empiezan a interactuar, y esto hace que la presión superficial ascienda con una determinada pendiente. El hecho de que se observe un plato en la isoterma indica que se produce un cambio de fase a un estado más compacto de la monocapa (probablemente de gas a líquido expandido), y, por lo tanto, una reorientación de las moléculas. A partir del **punto II** (unos 0,75 nm²/molécula) se observa un cambio en la pendiente, esto es indicativo de un mayor grado de compactación y ordenamiento de las moléculas hasta que se alcanza un estado sólido de la monocapa de máximo empaquetamiento molecular.

5.3 ISOTERMAS DE POTENCIAL SUPERFICIAL (ΔV -A)

El **potencial superficial** es una técnica que nos permite detectar con más facilidad los cambios de fase que se producen en la monocapa. Esto se debe a que es una técnica más sensible que la de la presión superficial. Se puede observar que la curva del potencial superficial comienza su ascenso a un área por molécula algo menor que la de la presión superficial (figura 13). Esto implica que ahí ya se está produciendo un cambio de fase. Sin embargo, la isoterma de la presión superficial no es capaz de ofrecernos completamente este tipo de información, como muestra su

respuesta nula a partir de unos $0,75 \text{ nm}^2$ por molécula. A continuación, se va a exponer la información más relevante que se puede extraer de dicha isoterma.

A unos $1,25 \text{ nm}^2$ por molécula se produce el primer cambio de pendiente. De esta manera, se manifiesta que la compactación de la película es suficiente como para que se produzca un cambio de fase de gas a líquido expandido (LE). A aproximadamente $0,75 \text{ nm}^2$ por molécula se observa otro cambio en la pendiente. Este denota el cambio de fase de líquido expandido a líquido condensado (LC). Por último, a unos $0,3 \text{ nm}^2$ por molécula se produce el cambio de fase final a la fase más compacta, la fase sólida.

Esta información se puede contrastar con el ascenso más homogéneo de la isoterma de la presión superficial. Esta técnica es capaz de indicar la reorientación de las moléculas al disminuir el área libre por molécula, pero no es capaz de mostrar tan claramente la consecuencia que produce: los cambios de fase que tienen lugar en la monocapa durante el proceso de compresión.

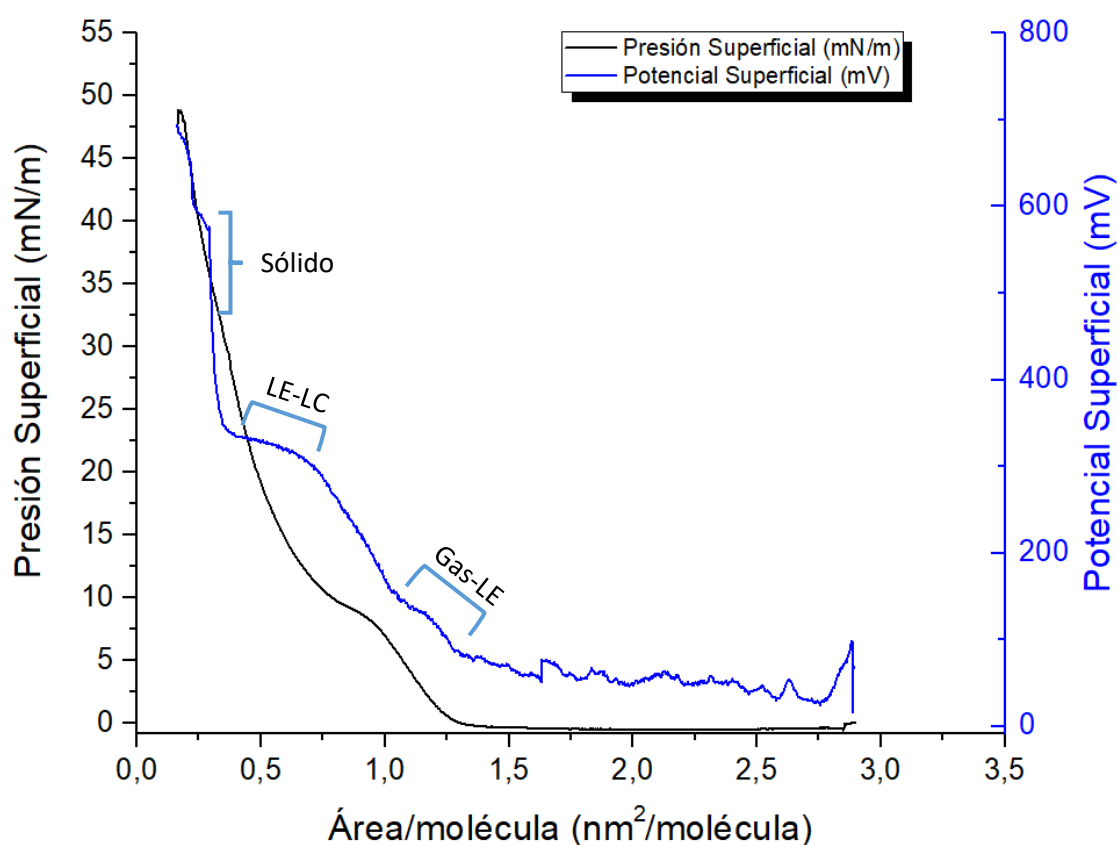


Figura 13: Isotermas presión y potencial superficial vs. área por molécula

5.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN

Con el fin de estudiar los cambios en la orientación de las moléculas en la interfase aire-agua durante el proceso de compresión, se han registrado espectros de reflexión simultáneamente a las isotermas π -A. La figura 14 muestra los espectros registrados al área por molécula indicada.

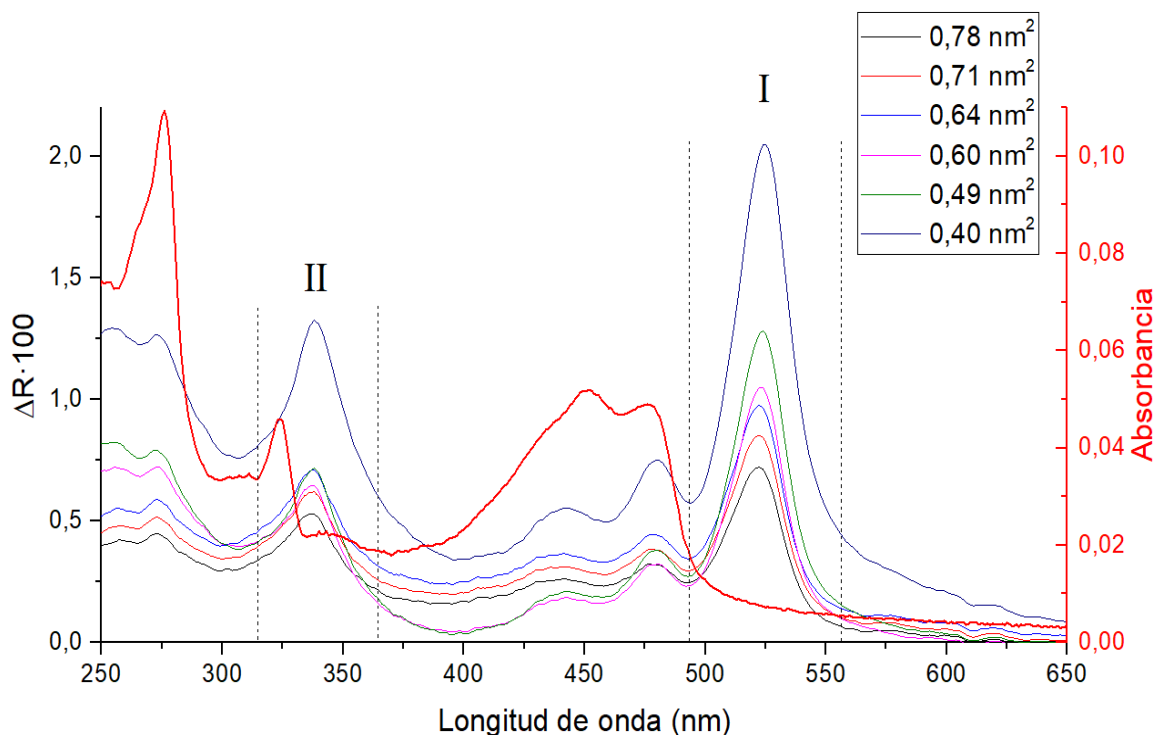


Figura 14: Espectros de reflexión al área por molécula indicada durante el proceso de compresión y espectro UV-visible de una disolución $1 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto en cloroformo etanol 4 a 1.

Se puede realizar un análisis comparativo con respecto a los espectros UV-vis registrados en disolución. En el espectro de la figura 14 se observa que hay un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (hacia el rojo) de las dos bandas principales. La **banda I** sufre un cambio de 450 a 525 nm y la **banda II** de 325 a 340 nm.

Este desplazamiento es indicativo de que se están formando **agregados de tipo J** durante la formación de la monocapa. Este tipo de agregados, junto con los de tipo H, son los que se forman con más frecuencia en hilos moleculares. La mayor intensidad y menor anchura de la banda en el agregado supramolecular se debe al ángulo de interacción entre los momentos dipolares de la molécula con el haz de luz no polarizada que incide sobre el compuesto.

Como se comentó anteriormente, la presencia del grupo antraceno en la molécula es lo que hace que las interacciones π - π estén muy favorecidas, y que, por tanto, se formen con más facilidad e intensidad los agregados moleculares de tipo J que en otros compuestos similares.

Sin embargo, ha sido estudiado anteriormente en hilos moleculares de estructura similar que este desplazamiento al rojo podría deberse, en parte, a efectos de conjugación electrónica extendida en el espacio²⁷.

Dado que durante las medidas de los espectros se está reduciendo el área libre por molécula, es decir, que la densidad superficial aumenta; es necesario normalizar estos espectros a fin de eliminar este factor y poder obtener información molecular dentro de la película de Langmuir. Para ello se multiplica cada uno por el área por molécula (en nm^2 por molécula) al que fue registrado (Figura 15).

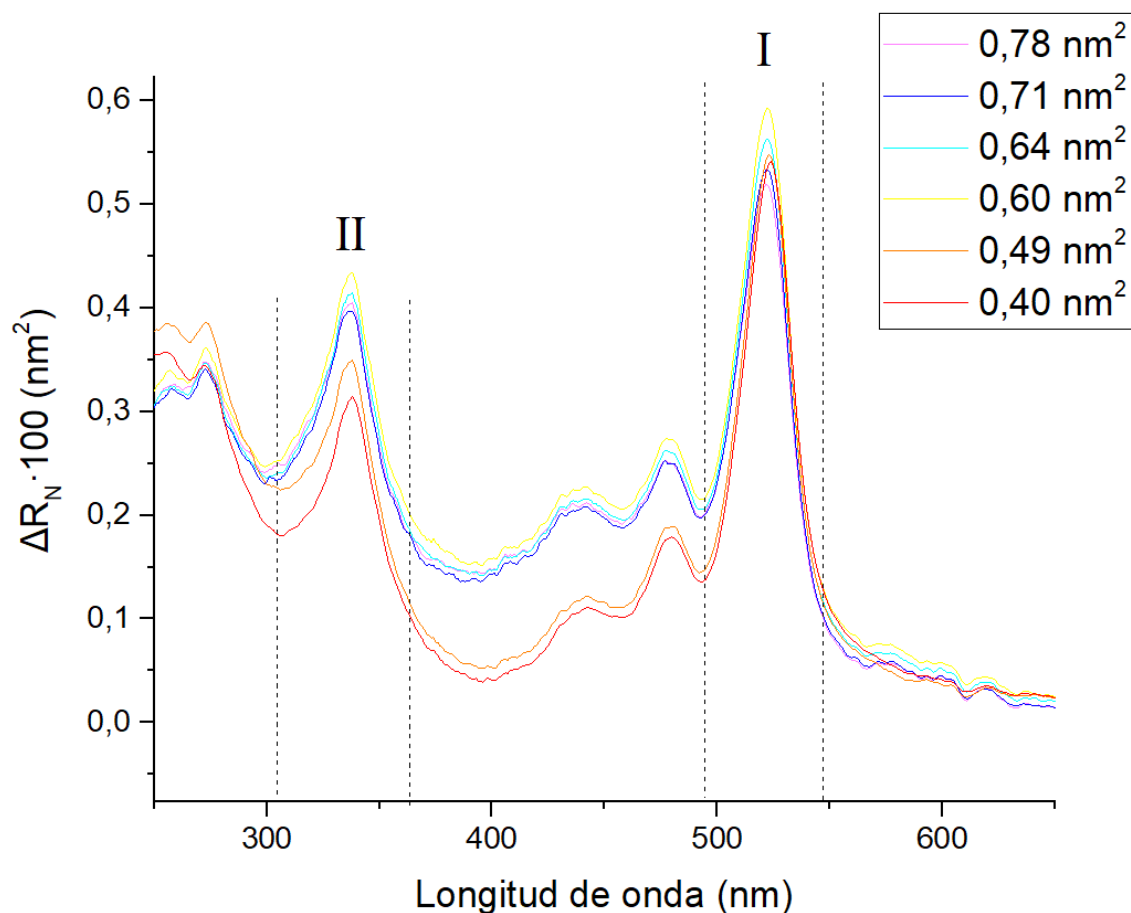


Figura 15: Espectros de reflexión normalizados registrados durante la formación de la monocapa al área por molécula indicada

En los espectros mostrados en la figura 15 se observan, esencialmente, dos bandas notables. La **banda II** es una señal que se encuentra en una zona típica de los hilos moleculares, ya que hace referencia a transiciones electrónicas en el grupo cromóforo del benceno. Mientras que la **banda I** aparece en una zona más inusual. Esta particularidad se debe a que hace referencia a transiciones del grupo cromóforo del antraceno. Como ya se mencionó, este grupo no se suele encontrar en los hilos moleculares clásicos. Esta señal hace referencia a un momento dipolar en el eje molecular, por lo que no aporta información acerca del grado de inclinación de la molécula con respecto a la interfase aire-agua. Es la banda II la que nos va a otorgar la información sobre la orientación de la molécula durante la compresión.

La banda II confiere la información a medida que reducimos el área por molécula:

Hasta $0,60 \text{ nm}^2$ no se advierten cambios en la intensidad fuera del error experimental. Esta variación no se puede atribuir, por tanto, a cambios de orientación en la monocapa durante la compresión.

Sin embargo, a partir de ese momento, se produce una caída súbita de la intensidad, indicativo probablemente de que se está produciendo una reorientación de las moléculas a una posición más vertical respecto a la interfase aire-agua, lo que implica un mayor espesor de la película formada.

5.5 MICROSCOPÍA DEL ÁNGULO DE BREWSTER (BAM)

Esta técnica nos ofrece una visualización directa del proceso de formación de la monocapa. Se consigue plasmar el proceso a través de imágenes que representan los distintos grados de compactación de la película en la interfase aire-agua.

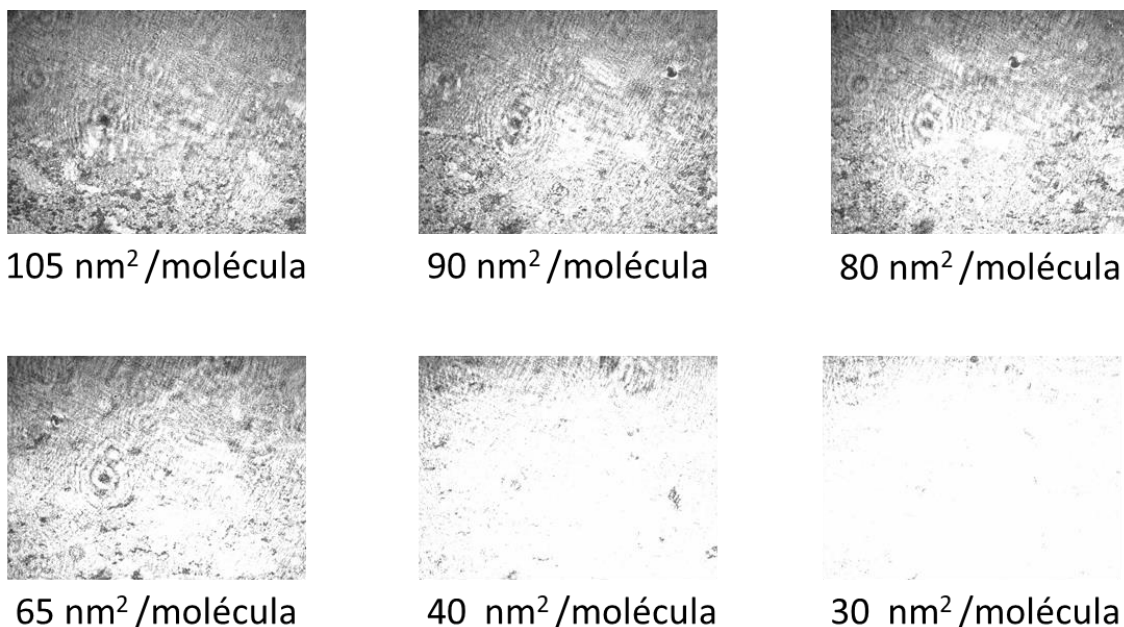


Figura 16: Imágenes BAM registradas al área por molécula indicada durante el proceso de formación de la monocapa

La figura 16 muestra imágenes tomadas durante el proceso de compresión al área por molécula indicadas, esto es, la evolución secuencial de los cambios que se van produciendo durante el proceso. Se observa que desde presiones superficiales muy bajas (las dos primeras imágenes equivalen a 0,5 y 2,5 mN/m) se aprecia la formación de dominios moleculares. A medida que continúa el proceso de compresión, se observa como estos dominios moleculares van aumentando progresivamente conforme las moléculas orgánicas van interaccionando más entre sí (imágenes a 80 y 65 nm² por molécula). A 40 nm² por molécula se produce un cambio brusco en la intensidad de la imagen, indicativo de un mayor espesor de la monocapa (fase de líquido condensado). Por último, a 30 nm² por molécula se alcanza una intensidad muy elevada que se correspondería con un espesor todavía mayor (fase sólida); en concordancia con lo observado por la espectroscopia de reflexión.

6 CONCLUSIONES

A través de los estudios realizados en el compuesto RJD-1442 se ha demostrado su capacidad para formar monocapas homogéneas y uniformes.

- ✓ El **estudio en disolución** y el análisis de los correspondientes espectros UV-visible demostró que se cumplía la ley de Lambert-Beer en un disolvente cloroformo-etanol 4:1 para concentraciones situadas en el rango entre $5 \cdot 10^{-6}$ y $5 \cdot 10^{-5}$ M. Por lo tanto, por debajo de este último valor no se forman agregados tridimensionales.

- ✓ El **estudio de la interfase aire-agua** ha mostrado la posible formación de monocapas homogéneas sobre dicho medio. Por lo tanto, es posible efectuar una transferencia a un sustrato sólido. Este análisis se ha llevado a cabo mediante las técnicas de isoterma de presión y potencial superficial vs. área por molécula, espectroscopia de reflexión y microscopía del ángulo de Brewster.

- X El **estudio sobre un sustrato sólido** no ha podido llevarse a cabo debido a las circunstancias excepcionales que nos ha tocado vivir. Esta era la última parte, prevista para su realización durante el periodo marzo-abril.

Perspectiva de futuro

A modo de corolario, vamos a destacar los factores que deben ser tenidos en cuenta en un futuro próximo. Debido a los resultados halagüeños obtenidos, seguir investigando el comportamiento de este compuesto en presencia de un sustrato y sus propiedades eléctricas podría ser una aportación beneficiosa para la comunidad científica. En particular, podría servir de gran ayuda para seguir avanzando en la comprensión de este tipo de sistemas y su posible aplicación en los célebres dispositivos electrónicos que tanto nos han amparado durante este periodo de crisis.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Greene, J. E. Tracing the 4000 year history of organic thin films: From monolayers on liquids to multilayers on solids. *Applied Physics Reviews* **2015**, *2*, 011101.
2. TABOR, D. Babylonian Lecanomancy - an Ancient Text on the Spreading of Oil on Water. *Journal of Colloid Interface Science*. **1980**, *75*, 240-245.
3. Terada, T.; Yamamoto, R.; Watanabe, T. On physical properties of Chinese black ink. *The Institute of Physical and Chemical Research, Japan* **1934**, *10*, 10-12.
4. Swider, J. R.; Hackley, V. A.; Winter, J. Characterization of Chinese ink in size and surface. *Journal of Cultural Heritage* **2003**, *4*, 175-186.
5. Franklin, B.; Brownrigg, W.; Farish XLIV. 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. **1774**.
6. Pockels, A. On the Relative Contamination of the Water-Surface by Equal Quantities of Different Substances. *Nature* **1892**, *46*, 418-419.
7. Mathew, P. T.; Fang, F. Advances in Molecular Electronics: A Brief Review. *Engineering* **2018**, *4*, 760-771.
8. Magisetty, R.; Hemanth, N. R.; Kumar, P.; Shukla, A.; Shunmugam, R.; Kandasubramanian, B. Multifunctional conjugated 1,6-heptadiynes and its derivatives stimulated molecular electronics: Future moletronics. *European Polymer Journal* **2020**, *124*, UNSP 109467.
9. Shalf, J. The future of computing beyond Moore's Law. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2020**, *378*.
10. Trasobares, J.; Rech, J.; Jonckheere, T.; Martin, T.; Aleveque, O.; Levillain, E.; Diez-Cabanes, V.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Nys, J. P.; Sivakumarasamy, R.; Smaali, K.; Leclere, P.; Fujiwara, A.; Theron, D.; Vuillaume, D.; Clement, N. Estimation of pi-pi Electronic Couplings from Current Measurements. *Nano Letters* **2017**, *17*, 3215-3224.
11. Osorio, H. M.; Martin, S.; Carmen Lopez, M.; Marques-Gonzalez, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical characterization of single molecule and Langmuir-Blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo(phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, *6*, 1145-1157.
12. McNaught A.D. Wilkinson A., Ed.; In *IUPAC - conductance (C01243)*.
13. Obersteiner, V.; Egger, D. A.; Zojer, E. Impact of Anchoring Groups on Ballistic Transport: Single Molecule vs Monolayer Junctions. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 21198-21208.
14. Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 4248-4286.

15. Vuillaume, D. Molecular Electronics: From Single-Molecule to Large-Area Devices. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1215-1221.
16. Reus, W. F.; Nijhuis, C. A.; Barber, J. R.; Thuo, M. M.; Tricard, S.; Whitesides, G. M. Statistical Tools for Analyzing Measurements of Charge Transport. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6714-6733.
17. Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. Electronics and chemistry: Varying single-molecule junction conductance using chemical substituents. *Nano Letters* **2007**, *7*, 502-506.
18. Martin, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; Lopez, M. C.; Nichols, R. J. A comprehensive study of the single molecule conductance of alpha,omega-dicarboxylic acid-terminated Alkanes. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 3941-3948.
19. Chinchilla, R.; Najera, C. The sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 874-922.
20. Gazvoda, M.; Virant, M.; Pinter, B.; Kosmrlj, J. Mechanism of copper-free Sonogashira reaction operates through palladium-palladium transmetallation. *Nature Communications* **2018**, *9*, 4814.
21. Piccinini, E.; Ceolin, M.; Battaglini, F.; Azzaroni, O. Mesostructured Electroactive Thin Films Through Layer-by-Layer Assembly of Redox Surfactants and Polyelectrolytes. *ChemPlusChem*, **2020**, accepted, doi.org/10.1002/cplu.202000358.
22. Duan, P.; Liu, J.; Wang, J.; Qu, K.; Cai, S.; Wang, F.; Chen, L.; Huang, X.; Li, R.; Shi, J.; Zhang, Q.; Hong, W.; Chen, Z. Enhancing single-molecule conductance of platinum(II) complexes through synergistic aromaticity-assisted structural asymmetry. *Science China-Chemistry* **2020**, *63*, 467-474.
23. Atkins, P.; de Paula, J., Eds.; In *Atkins' Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2006; Vol. 1, 641-688.
24. Tarazona, N. A.; Machatschek, R.; Lendlein, A. Relation between Surface Area and Surface Potential Change during (co)Polyesters Degradation as Langmuir Monolayer. *Mrs Advances* **2020**, *5*, 667-677.
25. Herrer Jiménez, I. L. Conectando Moléculas: De la Síntesis Orgánica a la Fabricación de Dispositivos Electrónicos Moleculares, Zaragoza, 2018.
26. Daear, W.; Mahadeo, M.; Prenner, E. J. Applications of Brewster angle microscopy from biological materials to biological systems. *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* **2017**, *1859*, 1749-1766.
27. Marina Ballesteros, L.; Martin, S.; Cortes, J.; Marques-Gonzalez, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(Phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett Films. *Chemistry-A European Journal* **2013**, *19*, 5352-5363.