

Universidad Autónoma de Madrid



Facultad de Ciencias
Departamento de Química Física Aplicada

Tesis Doctoral

Orientación, interacción y dinámica en dispersiones
de cristal líquido en materiales híbridos sol-gel

Autor: Erick Castellón Elizondo

Directores: Prof. David Levy Cohén

Dr. Marcos Zayat Souss

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid–CSIC

Madrid, 2011

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Cristales líquidos	1
1.1.1. Física de los cristales líquidos	3
1.1.2. Aplicaciones de los cristales líquidos	6
1.2. Dispersiones de cristales líquidos	7
1.3. Método sol-gel para la síntesis de materiales híbridos	8
1.3.1. Química del proceso sol-gel	9
1.3.2. Procesado de materiales sol-gel	12
1.3.3. Aplicaciones del método sol-gel	13
1.4. Objetivos	14
2. Métodos Experimentales	15
2.1. Preparación de los materiales	15
2.1.1. Dispersiones de CL en sílices híbridas	16
2.1.2. Dispersiones de CL en óxidos mixtos híbridos	20
2.1.3. Dispersiones de CL en un biomaterial	24
2.2. Microscopía óptica de luz polarizada	25
2.2.1. Principios fundamentales	25
2.2.2. Retardador óptico de onda completa	29
2.2.3. Control de temperatura	30
2.3. Medición de espesor de películas	31
2.4. Caracterización electroóptica	31
2.5. Medición de energías superficiales	32
2.6. Espectroscopía infrarroja	32
2.7. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos	33
2.8. Microscopía electrónica de barrido	34
2.9. Adsorción de nitrógeno	34
2.10. Medición de índices de refracción de películas delgadas	35
3. Interacciones moleculares CL–sílice híbrida	41
3.1. Dispersiones de cristal líquido en sílices híbridas	42
3.2. Configuraciones moleculares del 5CB disperso en sílices híbridas	45
3.2.1. Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con grupos alquílicos lineales y ramificados	48

3.2.2.	Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con un grupo alquílico cíclico	52
3.2.3.	Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con grupos aromáticos	52
3.2.4.	Configuraciones 5CB en sílices híbridas con grupos olefínicos	56
3.2.5.	Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con grupos polares	57
3.2.6.	Configuraciones de otros CLs en matrices de sílice funcionalizadas con metilo	61
3.3.	Transiciones del anclaje superficial al cambiar la temperatura	62
3.3.1.	Corrección de las temperaturas de las transiciones de anclaje superficial	65
3.3.2.	Modelización de las transiciones de anclaje superficial	65
3.4.	Otros estudios sobre CLs y sílices híbridas	71
3.4.1.	Medición de superficies específicas de las metil-sílices	72
3.4.2.	Espectroscopía infrarroja de mezclas de 5CB con metil-sílices	73
3.4.3.	Espectroscopía de resonancia magnética de sólidos	79
3.4.4.	Energías interfaciales CL metil-sílices	84
3.5.	Conclusiones	85
4.	Modelo para la dinámica de la conmutación electro-óptica en GDLCs	89
4.1.	Funcionamiento electro-óptico de las dispersiones de CL	90
4.2.	Desarrollo del modelo	93
4.2.1.	Proceso de respuesta (re-orientación mediante la aplicación de un campo eléctrico)	95
4.2.2.	Proceso de relajación (remoción del campo eléctrico)	97
4.3.	Aplicación de los modelos matemáticos	98
4.4.	Conclusiones	103
5.	Dispersiones de CL en otros materiales híbridos y biohíbridos	105
5.1.	Matrices de sílice-titania híbridas obtenidas mediante quelación	107
5.1.1.	Preparación de las matrices	108
5.1.2.	Medición de índices de refracción	109
5.1.3.	Dispersiones de CL, ensamblaje del dispositivo y funcionamiento electro-óptico	112
5.2.	Matrices de sílice-titania mediante un proceso de sol-gel no-hidrolítico	117
5.2.1.	Preparación de las matrices	117
5.2.2.	Medición de índices de refracción	119
5.2.3.	Dispersiones de CL, ensamblaje del dispositivo y funcionamiento electro-óptico	120
5.3.	Generación de macroporosidad mediante separación de fases con aceite de ricino	122
5.3.1.	Preparación de películas macroporosas mediante separación de fases con aceite de ricino	124
5.3.2.	Ensamblaje de dispositivos electro-ópticos	126

5.4. Matrices de obtenidas mediante un cultivo bacteriológico	130
5.4.1. Pruebas de crecimiento y adherencia de las biopelículas	131
5.4.2. Fijación de las biopelículas y ensamblaje del dispositivo	133
5.4.3. Funcionamiento del dispositivo electro-óptico biohíbrido de CL	135
5.4.4. Algunas perspectivas de futuro	138
6. Conclusiones	139
A. Cultivo de biopelículas	145
A.1. Medio de cultivo	145
A.2. Monitorización del crecimiento celular y de las biopelículas	146
B. Modelo de Swanepoel para la modelización de espectros de transmisión de películas delgadas	147
C. Síntesis del CL 5CB marcado con ^{15}N	149
Bibliografía	151

Por fin los hallaron. Uno junto al otro. No aparecieron más que los esqueletos y los cuchillos.

Blancos aquellos . . .

Herrumbrados éstos.

Carlos Salazar Herrera
(1906-1980)

“Cuentos de angustias y paisajes”

1

Introducción

El trabajo descrito en esta tesis trata sobre materiales compuestos de cristal líquido (CL) con materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Se estudian las interacciones moleculares que se establecen entre el CL y diferentes matrices en las que estos se dispersan como micro-gotas, y por otro lado se explora la aplicación de estos materiales compuestos en la obtención de dispositivos electro-ópticos funcionales.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos que se estudian en este trabajo se obtienen mediante la técnica conocida como sol-gel. A continuación se describen las principales generalidades sobre los cristales líquidos y posteriormente se hará una introducción al proceso sol-gel.

1.1. Cristales líquidos

En el año 1888 Friedrich Reindzer, [1] estudiando ciertas sustancias extraídas de las zanahorias, aisló y derivatizó compuestos relacionados con el colesterol, y encontró que el benzoato de colesterilo mostraba fenómenos de coloración cerca de la temperatura de solidificación, además de tener aparentemente 2 temperaturas de fusión: a 145.5°C los cristales se transformaban en un líquido turbio y a 178.5°C el líquido se aclaraba. [2] El comportamiento *anómalo* de esta sustancia suscitó el interés de Reindzer, que solicitó la colaboración de Otto Lehmann para la caracterización óptica de esta sustancia. La conclusión a que llegó Lehmann fue que la sustancia líquida presentaba orden como en un cristal (dado que exhibía birrefringencia —dos índices de refracción como en algunos cristales—), y les denominó *cristales fluidos* o *cristales líquidos*¹. [3, 2] Estos hallazgos representaron

¹Lehmann inicia su artículo con el reporte de estos hallazgos con la exclamación: *Fliessende Krystalle!* (¡Cristales fluidos!).

un hito singular, dada la tradicional clasificación de la materia según su estado de agregación en sólidos, líquidos y gases.

Los *cristales líquidos* (CLs) constituyen mesofases (fases intermedias) entre las fases sólida y líquida: poseen fluidez (como los líquidos) y orden molecular (que los asemeja a los sólidos cristalinos).[4] La Figura 1.1 muestra el ordenamiento molecular en las fases sólida (cristal), líquida y en algunas mesofases.

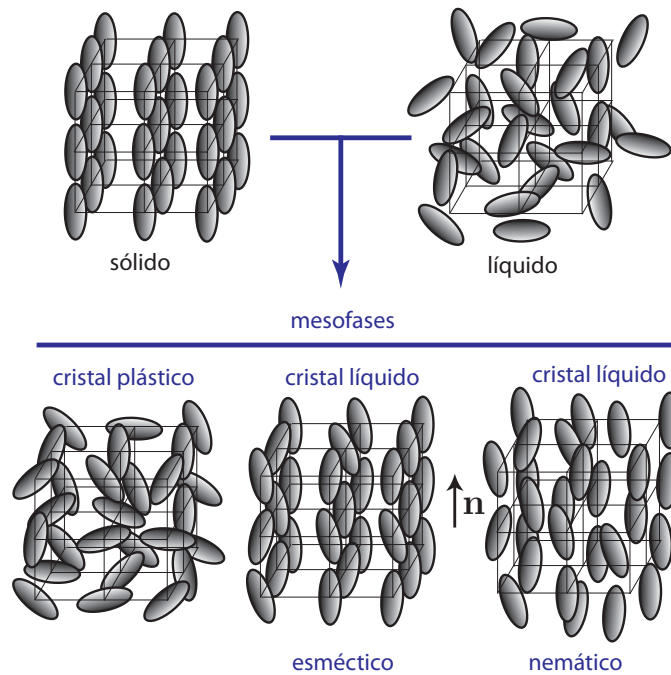


Figura 1.1 – Mesofases: fases intermedias entre el sólido cristalino y el líquido.

En el estado de sólido cristalino (ver Figura 1.1), las moléculas o partículas que componen el sistema mantienen orden molecular tanto *translacional* como *orientacional*. Por orden translacional se entiende que si se inicia en una partícula del sistema y se realizan saltos definidos a lo largo de una trayectoria, se irá de partícula a partícula a través del sistema, mientras que orden orientacional significa que si se observan dos partículas del sistema separadas por una gran distancia, sus vecinos mostrarán una orientación relativa similar con respecto a un eje fijo. [5, 6] En el estado líquido, ninguna clase de orden molecular es preservado y las moléculas no muestran orden translacional ni orientacional. En la situación intermedia (mesofase), para ciertos intervalos de temperaturas y concentraciones, las partículas pierden alguno de estos ordenamientos y conservan el otro: en la mesofase *cristal plástico* las partículas mantienen el orden translacional pero pierden el orientacional y en los CLs el orden orientacional se mantiene pero se pierde el ordenamiento translacional de forma parcial (CLs *esméticos*) o total (CLs *nemáticos*). [7]

El origen molecular de la existencia de estas mesofases se encuentra en la no-esfericidad y las interacciones moleculares establecidas entre las moléculas mesogéni-

cas. [7] En el caso de los cristales plásticos esta desviación de la geometría molecular de la esfericidad es pequeña, pero para los cristales líquidos la no-esfericidad es grande, siendo las moléculas más bien de forma alargada (moléculas *calamíticas*), o de forma aplastada (moléculas *discóticas*). Estas dos geometrías moleculares (calamítica y discótica) son las más recurrentes dentro de los cristales líquidos *termotrópicos*. Los CLs termotrópicos son aquellos que generan las mesofases para ciertos intervalos de temperaturas. Otras sustancias generan mesofases en presencia de disolventes, en este caso se denominan mesofases *liotrópicas*, siendo estas moléculas de carácter *anfifílico* (con partes polares y no-polares en la misma molécula). Las mesofases liotrópicas están presentes en disoluciones de tensoactivos (jabones y detergentes) en forma de agregados macromoleculares auto-ensamblados como las micelas, así como en estructuras biológicas (por ejemplo, en la bicapa de fosfolípidos constituyente de la membrana celular). [7]

Los cristales líquidos, manifiestan diferentes estructuras macroscópicas *mesomórficas* (varias de las cuales pueden ser exhibidas por una sola sustancia química —*polimorfismo*). Estas estructuras pueden clasificarse en cuatro grupos básicos de acuerdo a la dimensionalidad de las ordenamiento translacionales: [7]

- ⊙ *Nemáticos*: sin ordenamiento translacional alguno,
- ⊙ *Esméticos*: en los que se presentan ordenamiento translacional monodimensional (1D),
- ⊙ *Columnares*: en los que se presentan ordenamiento translacional bidimensional (2D),
- ⊙ otras estructuras que presentan ordenamiento translacional tridimensional (3D), tales como las *fases cúbicas* y las *fases azules*. [7]

Algunas de estas fases mesomórficas se ilustran en la Figura 1.2. La fase *colestérica* (o *nemática quiral*) se obtiene en moléculas mesogénicas quirales, en donde la estructura helicoidal está inducida por la anisotropía adicional de la quiralidad.² [4]

En el presente trabajo, los cristales líquidos estudiados son los nemáticos 4-*n*-pentil-4'-cianobifenilo (5CB) y 4-*n*-hexil-4'-cianobifenilo (6CB), además del 4-*n*-octil-4'-cianobifenilo (8CB) que muestra una fase esmética A a temperatura ambiente (298 K). [7] A continuación se describe brevemente la física de estas mesofases.

1.1.1. Física de los cristales líquidos

El orden molecular en los CLs se caracteriza por la existencia local de un vector director \mathbf{n} que indica una orientación particular alrededor de la cual oscilan las orientaciones individuales \mathbf{u} de las moléculas del CL (ver Figura 1.3). Cuanto menor sea la oscilación de estas orientaciones individuales en torno a \mathbf{n} , mayor será el orden

²La estructura colestérica fue la mesofase detectada en el trabajo de Reinidzer y Lehmann.

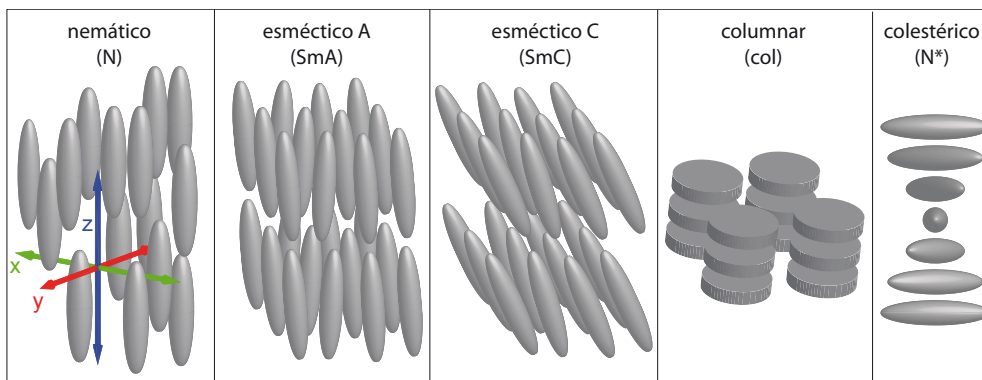


Figura 1.2 – Fases mesomórficas nemática, esméctica A, esméctica C, columnar y colestérica.

del CL. El orden en los CLs se describe mediante el parámetro de orden S , definido como:[8]

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

donde los $\langle \rangle$ indican que se calcula el promedio.

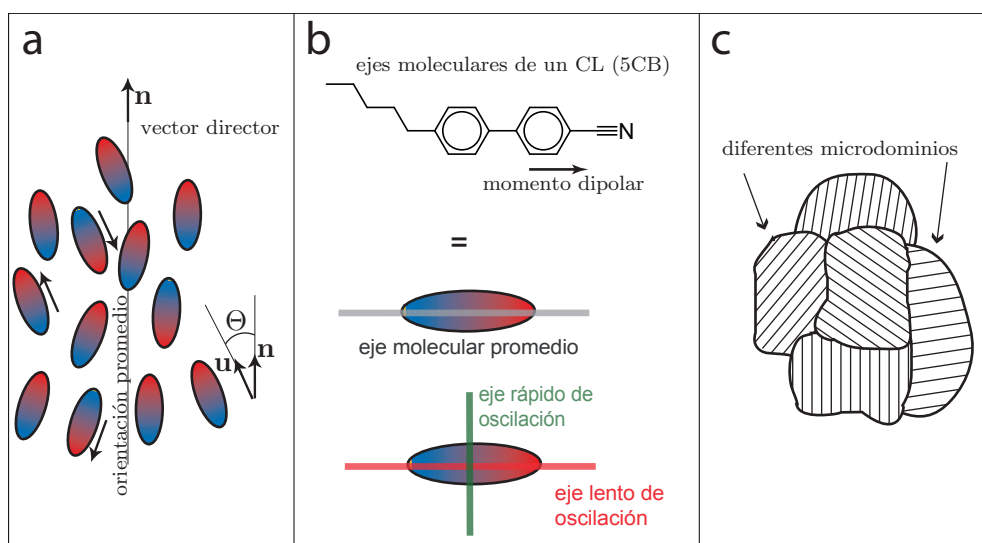


Figura 1.3 – (a) Vector director en un cristal líquido. (b) Ejes moleculares de un cristal líquido, se muestran también el momento dipolar y los diferentes ejes ópticos de un CL uniaxial: con dos índices de refracción asociados a los ejes ópticos de oscilación de la luz señalados. (c) Representación de microdominios de un CL.

En la Figura 1.3 (a), la molécula de CL está representada mediante un esferoide prolato con diferentes colores en las puntas, esto representa la no-simetría molecular característica de la presencia de un momento dipolar. Puede observarse que

en el dibujo (Figura 1.3 (a)), algunas moléculas están orientadas de forma aproximadamente paralela ($\Theta \sim 0^\circ$) y otras de forma antiparalela ($\Theta \sim 180^\circ$) al vector director, siendo ambas orientaciones energéticamente equivalentes para el caso de los CLs nemáticos (en la definición del parámetro de orden S , el término $\cos^2 \Theta$, establece esta equivalencia). Este hecho además explica otra característica importante: la ausencia de polarización total en las mesofases nemáticas (contrario al caso de los CL ferroeléctricos). [9]

Una propiedad física de los cristales líquidos directamente ligada a la existencia de un orden orientacional, es la birrefringencia, o sea, la exhibición de dos índices de refracción, los cuales están asociados a los ejes moleculares señalados en la Figura 1.3 (b), para un CL formado por moléculas calamíticas (alargadas). Esta birrefringencia es la responsable de la turbidez de los cristales líquidos que suelen organizarse en microdominios (Figura 1.3 (c)), que son zonas del CL en las que las moléculas muestran una orientación colectiva local común y por lo tanto manifiestan diferentes índices de refracción, lo que causa dispersión de luz (en la Sección 2.2 se discute con mayor profundidad las propiedades ópticas de los CLs relevantes para su estudio).

Los CLs muestran propiedades elásticas, la estructura de las moléculas y su ordenamiento macroscópico hacen que se distingan tres tipos de deformaciones elásticas (ver Figura 1.4): *splay* (K_1), *twist* (K_2) y *bend* (K_3). La descripción cuantitativa de estas propiedades se realiza por medio de la energía libre de Frank-Oseen:[10]

$$f_e = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (1.2)$$

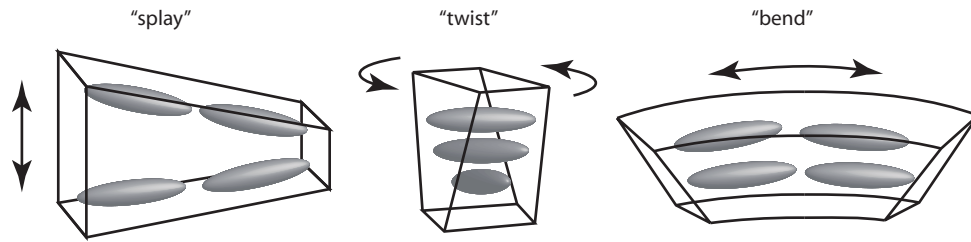


Figura 1.4 – Deformaciones elásticas en cristales líquidos. *Splay*: deformación elástica perpendicular al vector director. *Twist*: deformación elástica helicoidal del vector director. *Bend*: deformación elástica paralela al vector director.

La interacción de las moléculas de CL con las superficies es particularmente importante, ya que esta interacción molecular determina una orientación preferencial del CL, la cual puede ser transferida a la fase completa del CL cuando este se encuentra confinado en espacios muy pequeños. Esta orientación preferencial de las moléculas de CL en una superficie se conoce como *anclaje superficial*, [11, 12] (ver Figura 1.5) y se describe fenomenológicamente en términos de su contribución a la energía libre mediante la ecuación de Rapini-Papoular:[13]

$$f_s = \frac{1}{2}W \sin^2(\theta - \theta_0) \quad (1.3)$$

donde W es la intensidad del anclaje superficial, y $\theta - \theta_0$ representa una desviación de la orientación preferencial (θ_0) de las moléculas en la superficie. En equilibrio, cualquier desviación de la orientación preferencial está energéticamente penalizada. La configuración molecular del CL resulta del balance entre los efectos superficiales y las propiedades elásticas. El control de la orientación molecular de los CLs ha permitido el desarrollo de numerosas aplicaciones (ver Figura 1.6) que utilizan las singulares propiedades ópticas de los cristales líquidos (birrefringencia) en combinación con su fluidez. [14]

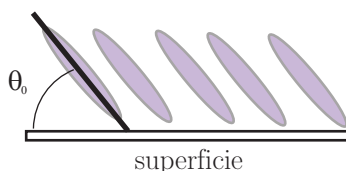


Figura 1.5 – Anclaje superficial de un CL: la orientación molecular preferencial del CL en equilibrio sobre una superficie.

1.1.2. Aplicaciones de los cristales líquidos

Quizás la aplicación más conocida de los CLs la constituyen los dispositivos de proyección:³ las pantallas de CL, en las cuales la transmisión o reflexión de luz en los dispositivos puede manipularse eléctricamente (dispositivos electro-ópticos); cambiando la orientación del CL inducida por el anclaje superficial, mediante la aplicación de campos eléctricos, los cuales interactúan con los momentos dipolares de las moléculas del CL, re-orientando por lo tanto éstas moléculas con facilidad (debido a la fluidez del CL), y con lo cual se consigue cambiar también las propiedades ópticas del CL. Otros dispositivos de CL están basados en dispersiones de estas sustancias en una matriz (los más conocidos son los PDLC⁴), [15] la subdivisión del CL en secciones pequeñas produce en las dispersiones un estado de gran opacidad (dispersión de luz), debido a la generación de múltiples microdominios con diferentes índices de refracción (que difieren a su vez del índice de refracción de la matriz). La orientación eléctrica de los CLs por lo tanto permite la modulación de los índices de refracción de los microdominios de CL y por ende de la dispersión de luz.

Las investigaciones que se exponen en este trabajo, corresponden al estudio de esta clase de dispersiones de CL, en las que las matrices de encapsulamiento son

³En inglés: *displays*.

⁴PDLC: *Polymer Dispersed Liquid Crystals*



Figura 1.6 – Algunos dispositivos de cristal líquido.

sílices híbridas orgánico-inorgánicas (dispersiones GDLC⁵). [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]

1.2. Dispersiones de cristales líquidos

Las dispersiones de CL constituyen sistemas heterogéneos en los que el CL se encuentra subdividido en gotas muy pequeñas (en la escala de los μm), tal como se ilustra en la Figura 1.7. Estos materiales compuestos tienen aplicaciones en dispositivos ópticos en los que la transmitancia de luz puede ser controlada eléctricamente (ver “ventanas inteligentes” en la Figura 1.6). Sin embargo, desde una perspectiva de investigación básica, estos sistemas además ofrecen una ruta para la investigación de interacciones moleculares interfaciales entre el CL y diferentes materiales de encapsulamiento.

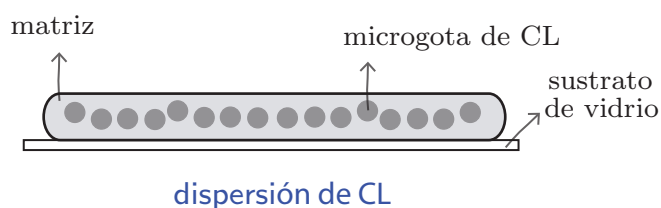


Figura 1.7 – Dibujo en el que se representa una dispersión de CL.

⁵GDLC: *Gel-glass Dispersed Liquid Crystals*

La relevancia de los fenómenos superficiales en la materia condensada se incrementa al disminuir el tamaño en que se divide la misma, debido a la proporcionalidad inversa entre la relación superficie/volumen y el tamaño. Esto hace que en materia condensada micro-dividida (por ejemplo en coloides) tales fenómenos superficiales sean muy importantes en el establecimiento de sus propiedades. Las interacciones de los cristales líquidos (CLs) con las superficies que los contienen, determinan su orientación molecular en la interfaz CL–superficie, y en CLs micro-divididos esta orientación molecular determina completamente el ordenamiento en toda la fase del CL. La comprensión de las interacciones moleculares CL–superficie constituyen un aporte importante al campo de la química física de la materia condensada, así como para el desarrollo de materiales con aplicaciones en dispositivos de CLs.

En el presente trabajo, las investigaciones de estas interacciones moleculares se llevan a cabo en sistemas en los que el CL está disperso como microgotas en diferentes matrices híbridas obtenidas mediante el método sol-gel. Se estudia el efecto de la funcionalización química de la matriz sobre las configuraciones moleculares del CL encapsulado (anclaje superficial) y a partir de esta información se infiere acerca de las interacciones moleculares CL–matriz, las cuales son corroboradas mediante técnicas distintas (Capítulo 3).

Por otro lado se investigan nuevas matrices de encapsulamiento del CL para la optimización de su funcionamiento como dispositivos de conmutación electro-óptica (Capítulo 5).

En la siguiente Sección se exponen las principales generalidades acerca del proceso sol-gel para la obtención de materiales híbridos.

1.3. Método sol-gel para la síntesis de materiales híbridos

El método *sol-gel* debe su denominación a la transición de *sol* a *gel* que se obtiene en el proceso de síntesis con esta técnica. Un *sol* se define como una dispersión coloidal de partículas muy finas en una disolución, en las que las partículas representan la fase discontinua y la disolución representa la fase continua. Por otro lado un *gel* consiste en una dispersión semirígida de partículas sólidas interconectadas entre sí formando una fase sólida continua. [24, 25] La transición de sol a gel se ilustra en la Figura 1.8. A pesar de que este tipo de transiciones (de sol a gel) es aplicable a una gran variedad de materiales y sistemas, los conceptos de *método sol-gel* y *materiales sol-gel*, son utilizados hoy en día con la connotación de síntesis de materiales inorgánicos, e híbridos orgánico-inorgánicos, a partir de la polimerización de los monómeros adecuados para producir un sol, que finalmente se transforma en un gel. [26] El éxito del que goza en la actualidad el método sol-gel se debe a la gran versatilidad que ha demostrado para la síntesis de esta clase de materiales, prácticamente todos los óxidos importantes del tipo MO_n (con $M =$ metal o metaloide, y n siendo no necesariamente un número entero), así como mezclas de ellos (óxidos mixtos) han sido preparados mediante el proceso sol-gel. [26]

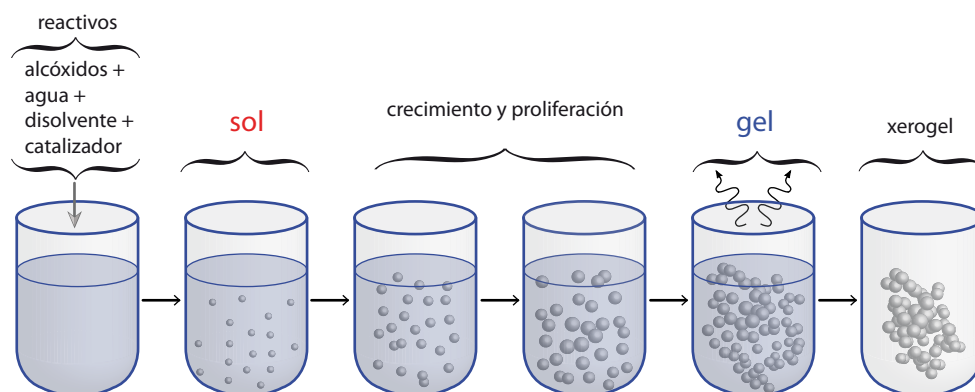


Figura 1.8 – La transición de sol a gel. Las reacciones involucradas, en las primeras instancias del proceso producen un *sol* (partículas coloidales), que al crecer y proliferar conducen a la obtención de un *gel*.

La característica más llamativa de este método la constituye las *suaves* condiciones de reacción necesarias para su implementación, ya que materiales vítreos, por ejemplo de sílice (fórmula empírica SiO_2), pueden ser preparados a temperaturas muy moderadas (incluso temperatura ambiente), en contraposición a las altas temperaturas requeridas en los métodos cerámicos de síntesis de los mismos materiales. Esta característica permite la *hibridización* de este tipo de materiales (óxidos inorgánicos) con sustancias orgánicas mediante su combinación a nivel molecular, un objetivo difícil de conseguir mediante técnicas de procesamiento cerámicas, ya que la mayoría de sustancias orgánicas se descomponen a temperaturas mayores de 200°C . [26] Desde el primer reporte de este tipo combinación orgánico-inorgánica, [27] todo un nuevo campo se ha constituido en la ciencia (química) de materiales: la de los *materiales híbridos*.⁶ Los materiales híbridos pueden clasificarse según el tipo de interacción entre las partes orgánica e inorgánica, en las siguientes clases: [28]

- ⊙ *Clase I*: en los que las partes orgánica e inorgánica no están unidos entre sí mediante enlaces covalentes, sino que las interacciones son más bien del tipo intermoleculares de van der Waals, puentes de hidrógeno o fuerzas electrostáticas;
- ⊙ *Clase II*: en los que sí se presentan enlaces químicos fuertes (covalentes, interacciones ácido-base de Lewis) entre las entidades químicas orgánicas e inorgánicas.

Los materiales que serán abordados en este trabajo son materiales compuestos que pueden clasificarse en ambas categorías, ya que por un lado las matrices son de la Clase II, y por otro, la combinación matriz + cristal líquido es de la Clase I.

⁶Ver por ejemplo el reciente número temático sobre este tópico en *Chemical Society Reviews*, número 2, 2011.

En el siguiente apartado se describirá la química del proceso sol-gel para la síntesis de materiales híbridos vítreos.

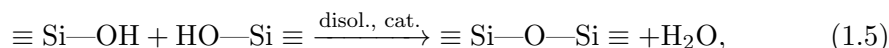
1.3.1. Química del proceso sol-gel

Una gran cantidad de investigaciones sobre la técnica sol-gel, ha sido llevada a cabo sobre la síntesis de sílices SiO_2 y sílices híbridas del tipo $\text{RSiO}_{3/2}$ (Clase II, como la mayoría de las matrices que se estudian en este trabajo). Los compuestos (monómeros) de partida para la preparación de estos materiales son por excelencia los alcóxidos⁷, por lo tanto, el detalle de las reacciones químicas involucradas en el proceso sol-gel será desarrollado a continuación con el uso de estas sustancias.

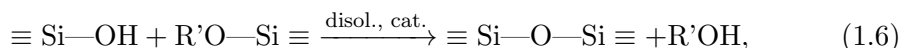
Partiendo del alcóxido $\text{Si}(\text{OR}')_4$, el primer paso consiste en la hidrólisis de los enlaces $\text{Si}-\text{OR}'$:



donde disol. se refiere al disolvente (por lo general un alcohol, *e.g.* etanol) y cat. a un catalizador. Esta reacción 1.4 produce por lo tanto silanoles del tipo $(\text{R}'\text{O})_{4-x}\text{Si}(\text{OH})_x$, con $x = 1-4$. Los pasos siguientes son los que promueven la polimerización. Por un lado, dos silanoles pueden condensarse entre sí mediante la eliminación de agua: [29]



y por otro, puede ocurrir también la condensación entre un grupo silanol un grupo alcóxido con liberación de alcohol:



En los procesos químicos anteriores, se ha puesto como material de partida un tetraalcóxidosilano ($\text{Si}(\text{OR}')_4$) para explicar las reacciones involucradas en el proceso sol-gel, sin embargo las reacciones son aplicables también para los trialcóxidosilanos funcionalizados del tipo $\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$, donde R es un grupo funcional orgánico enlazado mediante un enlace covalente $\text{C}-\text{Si}$. Por lo tanto, el grupo funcional R quedaría enlazado en el producto final, dada la gran estabilidad del enlace $\text{C}-\text{Si}$. Por lo que estas sustancias modificadas orgánicamente proporcionan una vía directa hacia materiales híbridos de clase II, mediante las reacciones de hidrólisis y condensación (reacciones 1.4, 1.5, 1.6) involucradas en el proceso sol-gel. La combinación de $\text{Si}(\text{OR}')_4$ con $\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ en diferentes proporciones, permite por lo tanto producir materiales híbridos con diferente contenido orgánico. En la Figura 1.9 se representa la estructura de un material híbrido obtenido por medio de estas reacciones.

El disolvente es por lo general un alcohol soluble en agua (metanol, etanol) y que actúa como cosolvente homogenizando la mezcla, dado que el alcóxido tiene una solubilidad limitada en el agua. Otro factor importante en el proceso de

⁷Los cuales se cuentan por cientos en los catálogos de los principales suministradores de productos químicos.

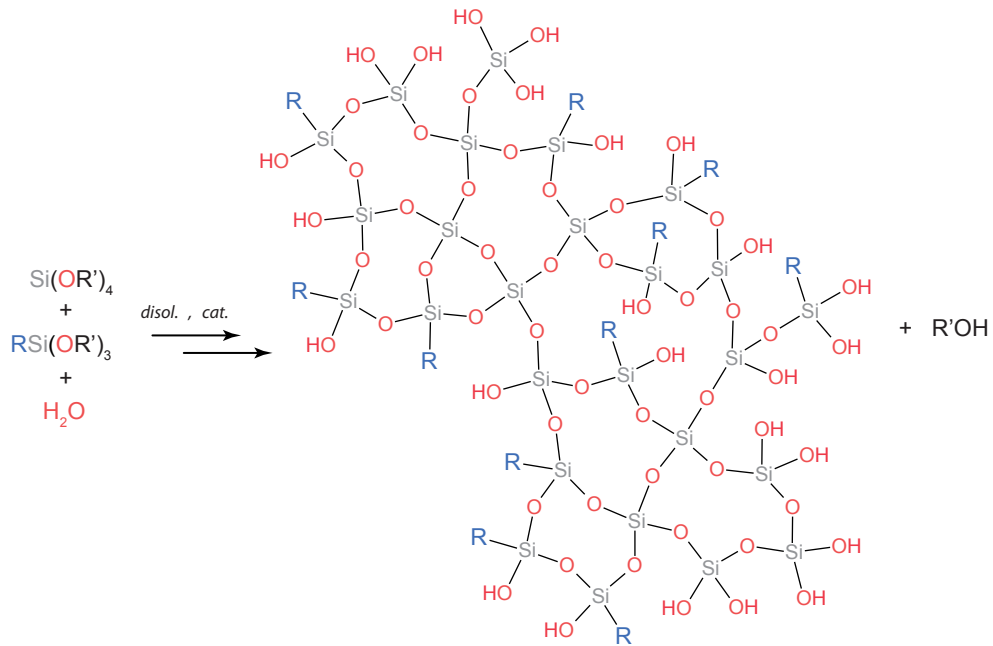
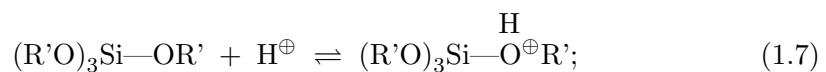
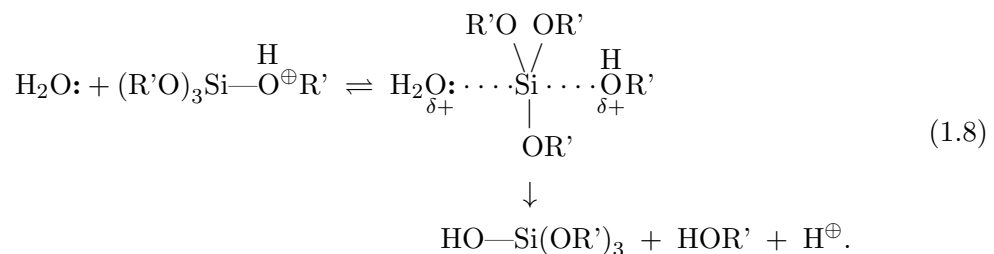


Figura 1.9 – Estructura de una sílice híbrida (R-sílice) obtenida por el proceso sol-gel.

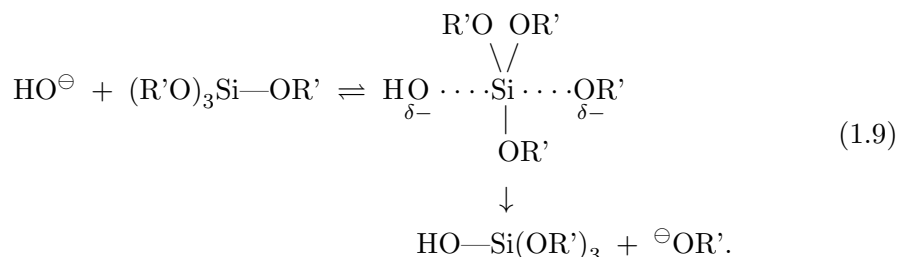
síntesis lo constituye el catalizador. Las reacciones 1.4, 1.5 y 1.6 son muy lentas en un medio de pH neutro, sin embargo, el proceso se cataliza en medios de reacción ácidos y básicos. [29] Los materiales resultantes en los procesos catalizados en medio ácido y básico son muy diferentes entre sí, y las diferencias quedan explicadas en los diferentes mecanismos de reacción. El mecanismo de reacción en medio ácido, empieza con la protonación de alguno de los oxígenos unidos al silicio:



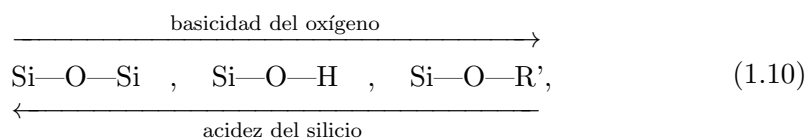
el paso siguiente del mecanismo es la sustitución nucleofílica del agua:



Por otro lado, en el mecanismo de reacción del proceso sol-gel en medio básico, se da el ataque nucleofílico de la base HO^{\ominus} :



Estos mecanismos de reacción son también aplicables a los pasos subsiguientes del proceso. En catálisis ácida el grupo *saliente* en la reacción de sustitución nucleofílica queda determinado por el oxígeno más ácido unido al silicio, mientras que en catálisis básica, el factor determinante es la acidez del silicio. Estas variaciones de acidez y basicidad (de Lewis) son las siguientes: [30]



por lo tanto, las reacciones en medio ácido proceden mediante las sustituciones de los grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$, oxígeno más básico) más exteriores en los oligómeros resultantes del proceso, dando lugar al crecimiento de cadenas alargadas de los polímeros. Mientras que en medio básico, las reacciones más favorables proceden a través del ataque nucleofílico a los silicios en los enlaces siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, silicio más ácido), siendo éstos los silicios más reticulados, produciendo finalmente cadenas poliméricas más ramificadas. [29] Macroscópicamente, estas diferencias se manifiestan en que los procesos catalizados en medio ácido dan lugar a matrices compactas, mientras que con catálisis básica se obtienen materiales más porosos. [29, 31]

En el caso del presente trabajo, se realizan las preparaciones mediante catálisis ácida, dado que los materiales compactos resultantes son los más apropiados para la formación de películas delgadas compactas.

1.3.2. Procesado de materiales sol-gel

Las reacciones detalladas anteriormente, mediante los procesos de condensación conducen a la obtención de un gel. Los geles obtenidos adquieren diferentes denominaciones en función del medio en que se obtienen y su posterior procesamiento. Un gel obtenido en medio acuoso, se denomina *hidrogel*, y en un disolvente genérico es llamado *liogel*. Un gel secado mediante tratamiento térmico a presión atmosférica se denomina *xerogel*, mientras que los geles secados a bajas temperaturas se denominan *criogeles* y los tratados con disolventes en condiciones supercríticas son conocidos como *aerogeles*. [24]

Los geles pueden procesarse para la obtención de *monolitos* voluminosos o de películas delgadas mediante diferentes técnicas de recubrimiento utilizando los soles: inmersión⁸ del sustrato (soporte del recubrimiento) en el sol, por centrifugación⁹ del sol sobre un sustrato en rotación (técnica ampliamente utilizada en el presente trabajo, ver Sección 2.1.1.2), recubrimiento mediante aerosoles (espray¹⁰), mediante técnicas capilares, recubrimiento por arrastre con barra¹¹. [32, 29] La Figura 1.10 muestra diferentes materiales obtenidos mediante la técnica sol-gel.

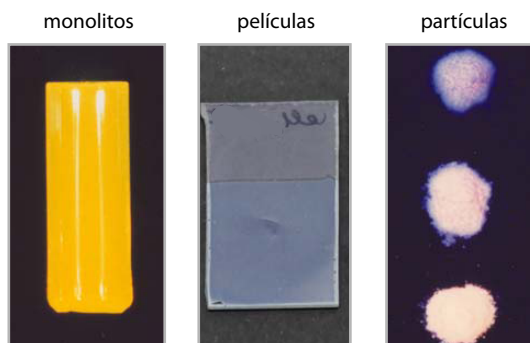
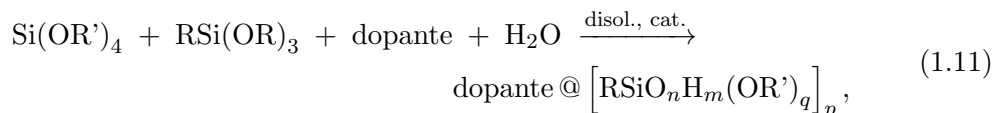


Figura 1.10 – Diferentes presentaciones de materiales sol-gel (xerogeles) obtenidos mediante diferentes procesados.

Los geles utilizados en las investigaciones presentadas en este trabajo corresponden a xerogeles predominantemente en forma de películas delgadas.

1.3.3. Aplicaciones del método sol-gel

Anteriormente se ha mencionado la actual pujanza de la técnica sol-gel en la obtención de materiales híbridos, dada la facilidad que ofrece en la incorporación de sustancias orgánicas de naturaleza química diversa que imparten al material híbrido resultante todo un amplio espectro de funcionalidades. Una metodología que puede resumirse del siguiente modo: [33]



en esta ecuación química (no-balanceda), el producto representa la sustancia dopante (“huesped”) encapsulada (@) en la matriz de sílice híbrida.

La técnica sol-gel se ha aplicado en la preparación de diversos materiales con aplicaciones en óptica: [34] por ejemplo para la manipulación de índices de refrac-

⁸En inglés: *dip-coating*

⁹En inglés: *spin-coating*

¹⁰Del inglés *spray*.

¹¹En inglés: *bar-coating*, *wire-coating*, técnicas similares a la conocida como *doctor blade*

ción, [35, 36] y la adición de color en elementos ópticos pasivos. [37] Otras aplicaciones ópticas en materiales funcionales lo constituyen los materiales fotocromáticos, [38], materiales generadores de láseres, [39], cristales fotónicos, [40] sensores, [41] y guías de onda. [42]

Asimismo, el método sol-gel se ha utilizado en la obtención de catalizadores, [43, 44] materiales con aplicaciones en cromatografía, [45] y en diversos materiales nanoestructurados. [46] También en el encapsulamiento de fármacos, [47] enzimas, [48] células, [49] entre otros sistemas obtenidos por medio de encapsulación en micropartículas. [50]

Los objetivos de las investigaciones presentadas en esta tesis se detallan a continuación.

1.4. Objetivos

El trabajo de investigación que se plantea en esta tesis se centrará en el estudio de las interacciones entre moléculas de CL y matrices híbridas preparadas mediante la técnica sol-gel, así como la determinación de las configuraciones moleculares del CL confinado en la porosidad de las distintas matrices. Se plantea asimismo el desarrollo de nuevas vías de preparación de estos materiales compuestos CL-matriz híbrida, con el objeto de conocer mejor y optimizar el funcionamiento de los dispositivos resultantes. Para la consecución del objetivo principal de esta tesis se formulan los siguientes objetivos concretos:

1. Preparar dispersiones de CL en matrices híbridas funcionalizadas con distintos grupos orgánicos (alquílicos lineales ramificados y cíclicos, aromáticos, olefínicos y polares) y en distintas proporciones.
2. Estudiar las configuraciones que adopta un cristal líquido nemático encapsulado en distintas matrices de sílice híbridas orgánico-inorgánicas: explicar el origen de las configuraciones moleculares en términos de las interacciones moleculares que se establecen entre la matriz y el CL.
3. Estudiar las configuraciones moleculares del CL encapsulado en matrices de sílice híbridas, obtenidas en función de la temperatura.
4. Estudiar de las interacciones moleculares CL-matriz, mediante diferentes técnicas experimentales para ahondar en el conocimiento del origen del anclaje superficial en los materiales híbridos.
5. Estudiar la dinámica de los procesos de re-orientación de los CL en las dispersiones al aplicar y cesar campos eléctricos.
6. Desarrollar nuevas rutas y estrategias para la preparación de dispersiones de CL en matrices híbridas, con el objeto de optimizar el funcionamiento electro-óptico de estos materiales compuestos.

2

Métodos Experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados en este trabajo. Se empieza con la preparación de los materiales y luego se describen diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de los mismos, dando un énfasis especial a la descripción de la microscopía óptica con luz polarizada, dada su relevancia en las investigaciones desarrolladas.

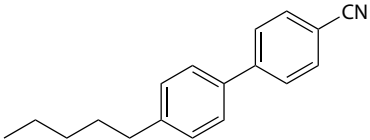
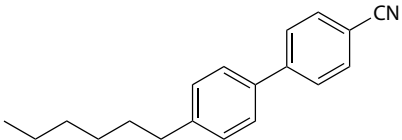
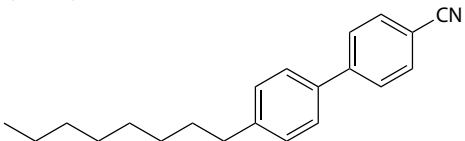
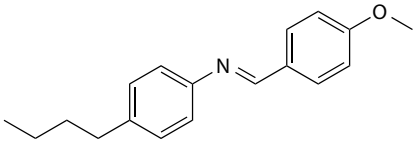
2.1. Preparación de los materiales

Los materiales estudiados en este trabajo de investigación pueden denominarse de forma genérica como dispersiones de cristal líquido (CL), sin embargo estos pueden clasificarse de forma general de acuerdo a la matriz utilizada del siguiente modo:

- a. Dispersiones de CL en sílices híbridas,
- b. Dispersiones de CL en óxidos mixtos híbridos y
- c. Dispersiones de CL en un biomaterial.

El uso de las sílices (óxidos de silicio) híbridas como matrices de encapsulamiento de los CLs, se utilizó para estudiar las interacciones intermoleculares CL–matriz responsables del fenómeno del anclaje superficial. Esta parte de los estudios representan la parte de investigación más básica del trabajo. Por otro lado, el estudio de las otras matrices, representan la parte más aplicada del trabajo de investigación, que está dedicada a investigar sobre materiales compuestos de CL que tengan buenas características de funcionamiento como conmutadores electro-ópticos.

Tabla 2.1 – Cristales líquidos utilizados.

CL	Transiciones * (°C)[51]
4- <i>n</i> -pentil-4'-cianobifenilo (5CB) 	Cr 24 N 35.5 I **
4- <i>n</i> -hexil-4'-cianobifenilo (6CB) 	Cr 14.5 N 29.0 I
4- <i>n</i> -octil-4'-cianobifenilo (8CB) 	Cr 21.5 SmA 33.5 N 40.5 I
N-(4-metoxibencilideno)-4- <i>n</i> -butilanilina (MBBA) 	Cr 21 N 46 I

* Cr = cristal, N = nemático, I = isotrópico, SmA = esméctico A

** Interpretación: transiciones a 24 °C (Cr → N), y a 35.5 °C (N → I)

El CL que predomina en las investigaciones es el CL nemático 4-*n*-pentil-4'-cianobifenilo abreviado como 5CB, aunque también se estudiaron otros, enumerados en la Tabla 2.1.

A continuación se describen los procedimientos de preparación.

2.1.1. Dispersiones de CL en sílices híbridas

La preparación de las dispersiones de cristal líquido en los materiales híbridos orgánico-inorgánicos se lleva a cabo mediante una serie de pasos que involucran la síntesis de las matrices mediante el método de sol-gel, la dispersión del CL en las matrices, en forma de películas delgadas y el posterior secado de las mismas. Estos procesos se describen con detalle a continuación.

2.1.1.1. Síntesis de las matrices de sílice híbridas

Para la preparación de sílices híbridas orgánico-inorgánicas se utilizan como reactivos de partida el tetraetoxisilano $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si})$, también representado como $(\text{EtO})_4\text{Si}$ el cual se abrevia como TEOS y una serie de diferentes alcóxidos de silicio modificados orgánicamente, los cuales se especifican en la Tabla 2.2

Para sintetizar una sílice modificada con el grupo funcional R (metil, alil, bencil, etc.), se mezclan n_{TEOS} (moles de TEOS) con n_{RTES} (moles de RTES) en las proporciones deseadas caracterizadas éstas por la razón:

$$r_{\text{R}} = \frac{n_{\text{RTES}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}}}, \quad (2.1)$$

de este modo, los valores de la proporción que caracteriza el contenido orgánico en las sílices híbridas está en el intervalo $0 \leq r_{\text{R}} \leq 1$. A la mezcla de alcóxidos se adiciona etanol (puro), agua (ultrapura) y ácido nítrico (13 mol L^{-1}). El etanol (EtOH) tiene la función de actuar como un co-solvente permitiendo la homogeneidad en la mezcla de reacción (los alcóxidos de silicio y el agua no son totalmente miscibles entre sí), la proporción en la que se añadió el etanol se caracterizó por la proporción molar:

$$r_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}}}, \quad (2.2)$$

donde n se refiere al número de moles de los reactivos, para el caso de las síntesis de sílices híbridas, esta proporción se mantuvo constante con el valor de $r_{\text{EtOH}} = 0.50$. La proporción de agua utilizada en las preparaciones de sílices híbridas se caracterizó por la razón molar:

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}}}. \quad (2.3)$$

Esta proporción de agua se fijó al valor constante de $r_{\text{H}_2\text{O}} = 2.00$ para todas las síntesis de sílices híbridas. La cantidad del catalizador ácido HNO_3 se ajustó en cada caso para producir una concentración de $c_{\text{HNO}_3} \approx 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Las mezclas de reacción descritas anteriormente se prepararon en viales provistos con tapones-rosca. Una vez mezclados todos los reactivos, las mezclas se dejaron reaccionar a temperatura ambiente ($\approx (20 \pm 1)^\circ\text{C}$)¹, por un tiempo de 24 horas en la gran mayoría de las preparaciones. Sin embargo algunos alcóxidos muy reactivos debían dejarse reaccionar tiempos considerablemente menores a 24 h y asimismo otros alcóxidos poco reactivos un tiempo mayor.

Los soles que mostraban una reactividad muy alta, llevaban al incremento de su viscosidad o a la generación de una turbidez debida a la rápida proliferación y crecimiento de las partículas coloidales. En estos casos, se ha reducido el tiempo de reacción de la mezcla con el fin de evitar la gelificación. Por otro lado, en las mezclas de reacción poco reactivas se observó que al depositar una gota de las mismas sobre

¹El laboratorio de preparaciones estaba provisto con un dispositivo de control de temperatura (termostato).

Tabla 2.2 – Trialcóxidos de silicio modificados orgánicamente utilizados.

metiltrietoxisilano (MeTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	etilrietoxisilano (EtTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
<i>n</i> -propiltrietoxisilano (<i>n</i> -propilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	<i>n</i> -butiltrietoxisilano (<i>n</i> -butilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
<i>i</i> -butiltrietoxisilano (<i>i</i> -butilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	<i>n</i> -pentiltrietoxisilano (<i>n</i> -pentilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
<i>n</i> -hexiltrietoxisilano (<i>n</i> -hexilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	<i>n</i> -octiltrietoxisilano (<i>n</i> -octilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
ciclohexiltrietoxisilano (ciclohexilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	feniltrietoxisilano (fenilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
benzilrietoxisilano (benzilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	<i>p</i> -toliltrietoxisilano (<i>p</i> -tolilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
2-tieniltrietoxisilano (2-tienilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	viniltrietoxisilano (vinilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
aliltrietoxisilano (alilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	3-cianopropiltrietoxisilano (CNpropilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
3-mercaptopropiltrietoxisilano (SHpropilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	3-cloropropiltrietoxisilano (ClpropilTES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$
3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano (F ₃ propilTMOS) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$	1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilano (C ₈ F ₁₃ TES) $(\text{EtO})_3\text{Si}-$

un sustrato (un vidrio, por ejemplo) y al secar el disolvente y el agua residuales, se obtenía una masa líquida viscosa, en estos casos se incrementó el tiempo de reacción.

En este punto del proceso de preparación se obtiene un sol de las sílices híbridas que en los pasos subsiguientes se transformará en la matriz sólida de encapsulamiento del CL en las dispersiones de CL+sílice híbrida.

2.1.1.2. Preparación de las dispersiones de cristal líquido en las sílices híbridas

Una vez obtenido un sol con el material de las matrices de sílice híbrida, un volumen de este es mezclado con una cantidad de CL. Luego, esta mezcla líquida sol + CL se deposita sobre un sustrato transparente de vidrio (un portaobjetos de microscopio) mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación¹.

En la técnica de recubrimiento por centrifugación (ver Figura 2.1), un líquido que contiene el material del recubrimiento (una disolución del mismo, en nuestro caso el sol disuelto + CL) se coloca sobre el sustrato en rotación, el fluido entonces experimenta una fuerza centrífuga que lo esparce sobre el sustrato. Este esparcimiento adelgaza la capa del líquido sobre el sustrato y se promueve la evaporación del disolvente, dejando finalmente una capa delgada del recubrimiento.

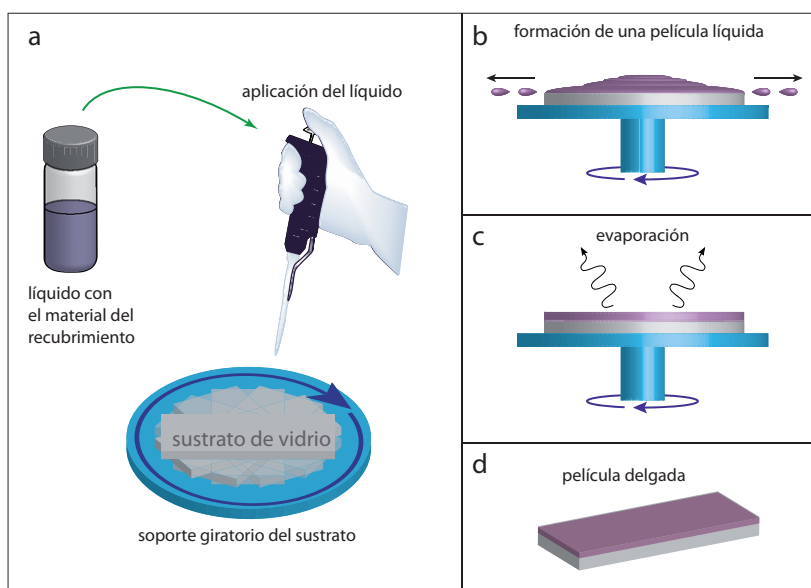


Figura 2.1 – Recubrimiento por centrifugación en sus diferentes estadios del proceso.

En el caso del recubrimiento de soles², la evaporación del disolvente y del agua residuales aceleran el proceso de gelificación, siendo el recubrimiento (película) final un gel de la sílice híbrida. Cuando se deposita un sol conteniendo CL, la evaporación

¹En inglés: spin-coating.

²Soles = plural de sol.

del disolvente hace que además ocurra una separación de fases entre el gel de sílice y el CL. Se preparan varias mezclas de sol + CL y se selecciona la preparación en la que se obtienen gotas de cristal líquido dispersas en la matriz sólida con diámetros del orden de $1 - 2\mu\text{m}$. Esto se verifica mediante la observación de las películas en el microscopio (ver sección 2.2). En el caso de no obtener una separación de fases o de obtener gotas de CL muy pequeñas, una cantidad adicional de CL se adiciona a la mezcla. Por el contrario, si se obtienen gotas de CL muy grandes, entonces una cantidad adicional del sol se adiciona a la mezcla. Este proceso se repite hasta obtener gotas de CL en las películas de las dispersiones del tamaño apropiado, estas películas luego son sometidas a un proceso de secado.

Las películas de las dispersiones de CL en las sílices híbridas obtenidas en los pasos descritos previamente, son secadas a $40\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa durante 24 h. Este proceso consolida las películas y elimina los restos de disolvente (etanol) y agua residuales del proceso de síntesis.

Los procedimientos descritos anteriormente para obtener las dispersiones de CL (GDLCs), se esquematizan en el diagrama de flujo de la Figura 2.2.

2.1.2. Dispersiones de CL en óxidos mixtos híbridos

Se sintetizaron óxidos mixtos de silicio y titanio (sílice-titania) a partir de alcóxidos de titanio y silicio. Los alcóxidos de titanio muestran una gran reactividad en su reacción de hidrólisis, lo que dificulta la obtención de soles de óxidos de titanio y sus mezclas con otros óxidos, por lo cual se utilizaron dos técnicas diferentes para controlar esta alta reactividad: el acomplejamiento del titanio con un agente quelante y la reacción del alcóxido de titanio con SiCl_4 utilizando la mediación de un proceso conocido como sol-gel no-hidrolítico (SGNH).

2.1.2.1. Síntesis de óxidos mixtos de silicio y titanio mediante acomplejamiento

Estas síntesis se llevaron a cabo mezclando los alcóxidos de silicio (TEOS y RTES) con el tetraisopropóxido de titanio (TiPO, ver estructura en la Figura 2.3), utilizando etanol como disolvente y adicionando una cantidad del agente quelante acetilacetato de etilo (acacOEt, ver estructura en la Figura 2.3). Posteriormente se adicionó el agua y el catalizador ácido (HNO_3), para producir una concentración de ácido final en la preparación de aproximadamente $c_{\text{HNO}_3} \approx 0.25\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La proporción del grupo funcional orgánico R se definió mediante la razón molar: (en las siguientes ecuaciones n_i se refiere al número de moles de i)

$$r_{\text{R}} = \frac{n_{\text{RTES}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}, \quad (2.4)$$

mientras que la proporción de titanio en las preparaciones estaba definida por:

$$r_{\text{Ti}} = \frac{n_{\text{TiPO}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}, \quad (2.5)$$

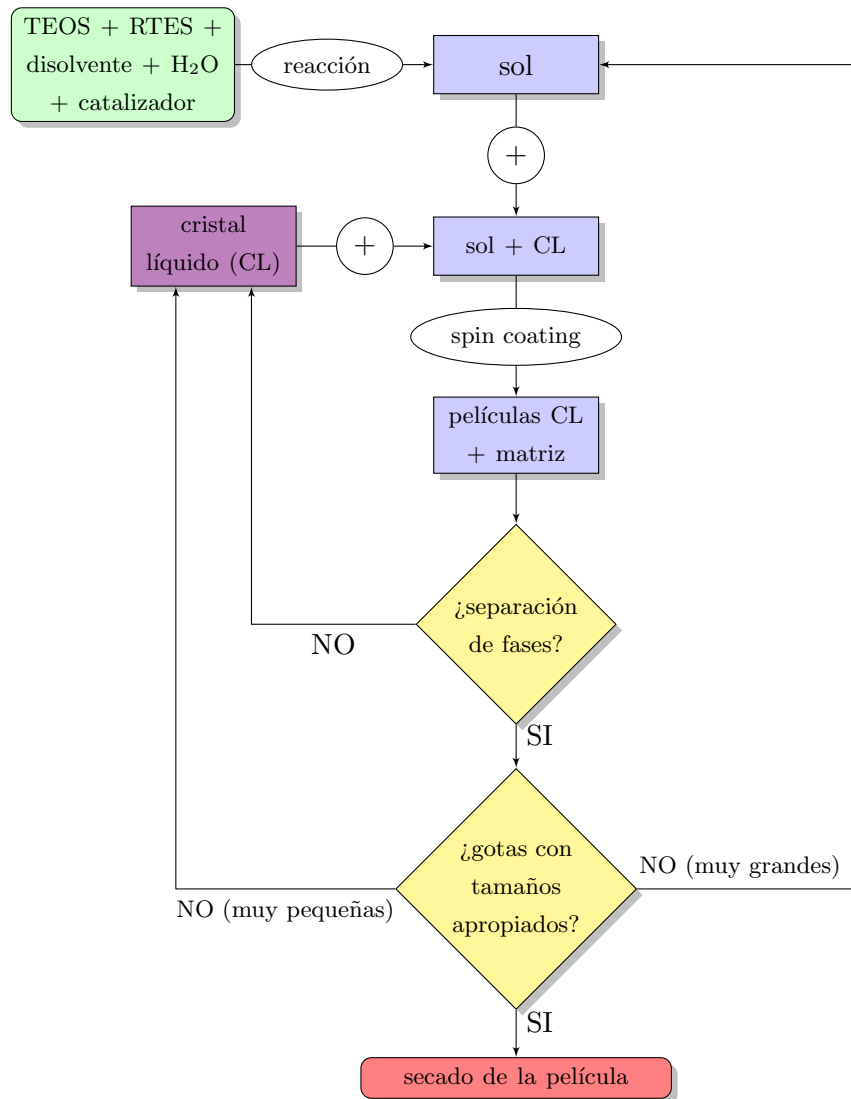


Figura 2.2 – Diagrama de flujo del procedimiento utilizado para obtener las dispersiones de CL.

y la proporción de etanol en este caso se definió como:

$$r_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}. \quad (2.6)$$

Las proporciones de acacOEt y agua se fijaron en todos los casos en los valores de:

$$r_{\text{acacOEt}} = \frac{n_{\text{acacOEt}}}{n_{\text{TiPO}}} = 2, \quad (2.7)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}} = 2. \quad (2.8)$$

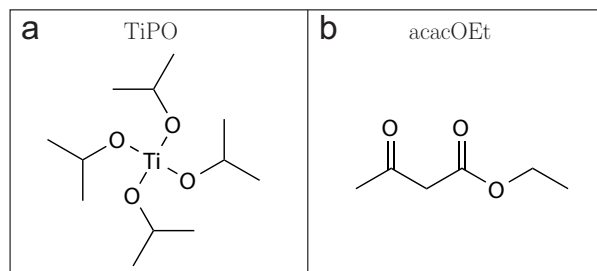


Figura 2.3 – Estructuras del tetraisopropóxido de titanio (a) y del acetilacetonato de etilo (b).

En estas preparaciones las reacciones se llevaron a cabo a las temperaturas de 20 °C (temperatura ambiente del laboratorio) o 50 °C (baño con temperatura controlable) durante 24 h.

2.1.2.2. Síntesis de óxidos mixtos de silicio y titanio mediante SGNH

En las síntesis de óxidos mixtos mediante un proceso de sol-gel no-hidrolítico, se hizo reaccionar el tetraisopropóxido de titanio (TiPO) con el tetracloruro de silicio (SiCl_4), con lo cual parte de los enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{R}$ del TiPO se transforman en enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$, lo cual hace que en los pasos posteriores de hidrólisis, la reacción transcurra de manera moderada (en contraposición a la violenta hidrólisis del TiPO). Después de este primer paso, se agregaron los alcóxidos TEOS y RTES, asimismo el etanol, el agua y el catalizador ácido (HNO_3), para producir una concentración de ácido final en la preparación de $c_{\text{HNO}_3} \approx 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En este caso la proporción de SiCl_4 agregada se caracterizó mediante la relación:

$$r_{\text{SiCl}_4} = \frac{n_{\text{SiCl}_4}}{n_{\text{TiPO}}}, \quad (2.9)$$

mientras que la proporción de titanio estaba dada por:

$$r_{\text{Ti}} = \frac{n_{\text{TiPO}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}, \quad (2.10)$$

y la proporción del grupo orgánico dada por:

$$r_{\text{R}} = \frac{n_{\text{RTES}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}. \quad (2.11)$$

La proporción de etanol en este caso se definió como:

$$r_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}, \quad (2.12)$$

mientras que la proporción de agua se fijó en todos los casos al valor de:

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{RTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}} = 2. \quad (2.13)$$

En estas preparaciones las reacciones se llevaron a cabo a la temperatura de 20 °C (temperatura ambiente del laboratorio) durante 24 h.

2.1.2.3. Preparación de las dispersiones de cristal líquido en los óxidos mixtos

Una vez obtenidos los soles en los procesos descritos en las secciones 2.1.2.1 y 5.2, un volumen de estos se mezcló con una cantidad determinada de CL, una vez homogeneizada esta mezcla se procedió a la formación de películas delgadas mediante el método de recubrimiento por centrifugación (spin-coating), sobre sustratos de vidrio conductores (recubiertos con una capa muy delgada de óxidos de indio y estaño, conocidos como ITO³). Después de este paso se obtenía una dispersión del CL como microgotas encapsuladas en el material de la matriz (óxidos mixtos híbridos). Los ITOs así recubiertos se secaron en una estufa a 100 °C, durante 24 h.

2.1.2.4. Ensamblaje de recubrimientos para producir un dispositivo de conmutación óptica GDLC

Para obtener un dispositivo de conmutación óptica GDLC a partir de vidrios conductores ITO recubiertos con una dispersión de CL, se juntan dos de estos confrontando las películas y ejerciendo presión mientras los sustratos se fijan en esta posición con pegamento o cinta adhesiva. Este proceso se ilustra en la Figura 2.4.

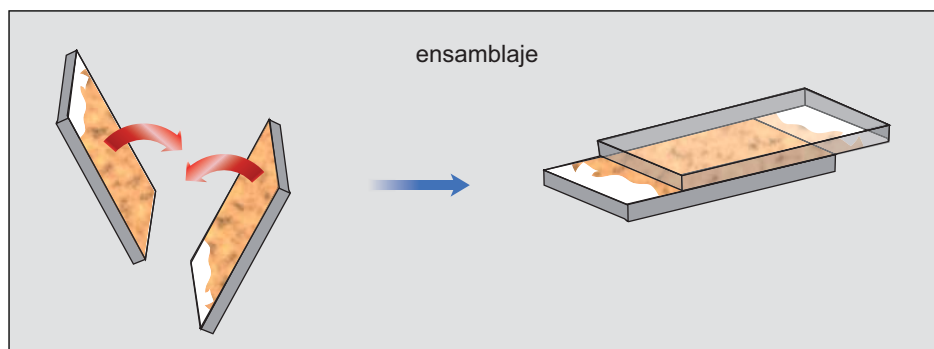


Figura 2.4 – Ensamblaje de un dispositivo GDLC a partir de dos sustratos conductores recubiertos.

2.1.2.5. Uso de un agente formador de macroporosidad

Otro enfoque utilizado para la obtención de dispositivos GDLC fue el de mezclar una cantidad del sol obtenido según se describe en la sección 2.1.2.1 con una sustancia que luego, durante el proceso de formación de las películas sobre los sustratos de ITO, se separase formando un recubrimiento macroporoso (poros grandes del orden de 1–10 μm). Esta sustancia generadora de macroporos fue el aceite de castor

³Del inglés: indium-tin oxide

(componente principal: tri-ricinoleato de glicerilo). Se mezcló este aceite en diferentes proporciones con un sol de sílice-titania, y la mezcla homogénea resultante se utilizó para recubrir por centrifugación vidrios conductores con películas delgadas del aceite disperso como microgotas en las matrices de sílice-titania. Las películas así obtenidas se secaron y consolidaron a 100 °C en una estufa por 24 h, y después el aceite de castor se extrajo mediante lavados con etanol y acetona, dejando los macroporos formados vacíos. Después de un secado adicional a 100 °C, dos de los vidrios ITO recubiertos se juntan confrontando las películas y ejerciendo presión mientras los sustratos se fijan en esta posición con pegamento o cinta adhesiva (ver Figura 2.4). Finalmente, el CL se infiltra en las películas macroporosas mediante elevación capilar y se calienta el dispositivo así ensamblado a 100 °C por 30 min para promover la impregnación del CL en la matriz.

2.1.3. Dispersiones de CL en un biomaterial

Se han preparado dispositivos de conmutación óptica mediante un enfoque multidisciplinar en el que la matriz de encapsulamiento del CL se produjo mediante técnicas biotecnológicas. Estas matrices fueron biopelículas producidas por la bacteria *Pseudomonas putida* mt-2, su proceso de cultivo se realizó en el Laboratorio de Microbiología Ambiental Molecular del Centro Nacional de Biotecnología (CNB-CSIC). Los detalles específicos de las técnicas de cultivo de las biopelículas se describen en el Apéndice A.

Los sustratos de vidrios conductores ITO se trataron químicamente previamente a los cultivos de las biopelículas con el fin de mejorar la adherencia de las mismas. Estos tratamientos fueron:

1. Activación con una disolución de KOH/etanol 1% seguido de tratamiento térmico a 100 °C.
2. Recubrimiento del sustrato con una película muy delgada (<50 nm) de sílice, obtenida mediante la técnica del *spin-coating* de una disolución de silicato de sodio ($\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}_{(ac)}$, 2.4% de SiO_2), seguido de un tratamiento térmico a 100 °C, y lavados con $\text{HCl}_{(ac)}$ 1 mol·L⁻¹ y agua.
3. Recubrimiento del sustrato con una película muy delgada (<50 nm) de titania obtenida mediante la técnica del *spin-coating* de una disolución de tetraisopropóxido de titanio en etanol al 3.2% seguido de tratamiento térmico a 100 °C.

Una vez tratados, los sustratos se recubrieron con las biopelículas mediante los cultivos bacteriológicos. Después, las biopelículas adheridas a los vidrios conductores, se trataron con una disolución de $\text{AlCl}_3_{(ac)}$ 0.1 mol·L⁻¹, agua y se secaron a 100 °C en una estufa. A partir de estas biopelículas depositadas sobre los vidrios conductores ITO, se ensamblaron los dispositivos de conmutación óptica del modo descrito en la sección 2.1.2.4 y posteriormente, el CL se infiltra en las biopelículas mediante elevación capilar y se calienta el dispositivo así ensamblado a 100 °C por 30 min para promover la impregnación del CL en la matriz.

2.2. Microscopía óptica de luz polarizada

El estudio de las configuraciones moleculares del cristal líquido (CL) encapsulado en forma de microgotas en las matrices de sílice híbridas se llevó a cabo mediante microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) usando un microscopio óptico Leica[®] BMRM equipado con polarizadores de luz (polarizador y analizador). Las imágenes fueron capturadas usando una cámara PCO[®] 1600 ensamblada apropiadamente en el microscopio, exportando las imágenes digitales a un ordenador⁴. La Figura 2.5 muestra el microscopio utilizado. Las técnicas utilizadas para la deducción de las configuraciones moleculares del CL a partir de las imágenes obtenidas con el microscopio de luz polarizada se describen a continuación.



Figura 2.5 – Microscopio de luz polarizada Leica BMRM.

2.2.1. Principios fundamentales

El microscopio está provisto de dos filtros de polarización de luz: el polarizador que está colocado debajo de la plataforma portaobjetos y el analizador que está dispuesto encima de los objetivos (ver Figura 2.5). La orientación relativa del polarizador y del analizador en condiciones estándar de observación es con sus respectivos ejes de vibración permitida en ángulo recto, de manera que las muestras isotrópicas no pueden observarse y se dice que el polarizador y el analizador están *cruzados*. Si se coloca una muestra anisotrópica (como los CLs) en la plataforma portaobjetos y se ilumina con luz blanca polarizada (proveniente del polarizador), entonces se observará luz de diferentes colores tal como se observa en la fotografía

⁴Ordenador = computadora

de la Figura 2.6, estos colores obtenidos se conocen como colores de interferencia, y resultan por la transmisión desigual –a través del analizador– de los diferentes componentes de la luz blanca.[52] Los diferentes patrones de luz obtenidos con esta técnica son conocidos como texturas.

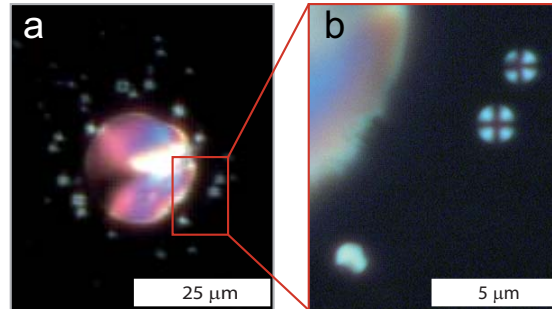


Figura 2.6 – Colores de interferencia obtenidos en gotas grandes (a) y pequeñas (b) del CL 5CB. La fotografía en (b) es una ampliación de la sección enmarcada en (a). El campo negro en el fondo se debe a la matriz y el sustrato isotrópicos.

Para una capa de material anisotrópico uniaxial como el CL representado en la Figura 2.7, observado entre el polarizador (P) y el analizador (A) cruzados, la transmitancia de la luz está dada por:[52]

$$T(\lambda) = \frac{1}{2} \cdot \sin^2(2\varphi) \cdot \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n(\lambda) d}{\lambda}\right), \quad (2.14)$$

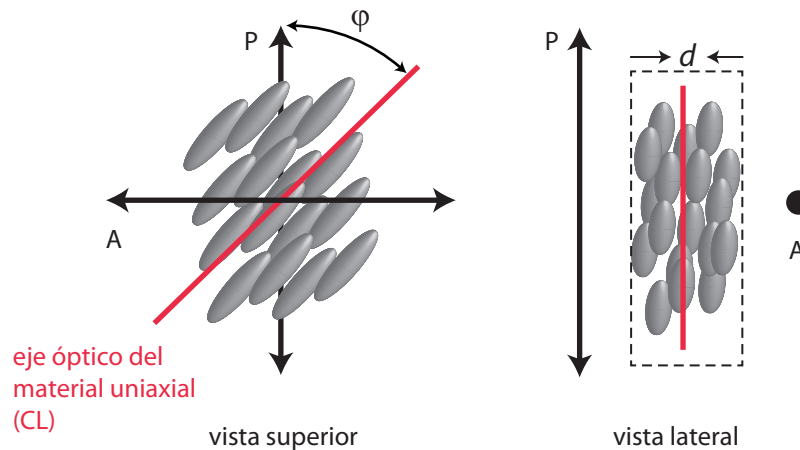


Figura 2.7 – Variables que intervienen en el origen de los colores de interferencia en un material uniaxial. P = polarizador, A = analizador, d = espesor.

donde, $\Delta n(\lambda)$ es la birrefringencia efectiva del material en observación, λ es la longitud de onda de la luz, φ es el ángulo entre el eje óptico del material uniaxial y el polarizador, y d es el espesor de la muestra observada. De la ecuación 2.14, se

hace evidente que en todas aquellas zonas del material uniaxial estudiado en que el eje óptico de dicho material (la dirección de oscilación en que manifiesta el mayor índice de refracción) se encuentre orientado a $\varphi = 0^\circ$ o a $\varphi = 90^\circ$ con respecto al polarizador (o sea, alineado con el polarizador o con el analizador respectivamente) no hay luz transmitida ($T(\lambda) = 0$, campo de observación negro) en dicha zona. Para cualquier otra orientación del eje óptico del material uniaxial, se tendrá un cierto valor de transmitancia de los diferentes colores. El producto de la birrefringencia y el espesor de la muestra observada ($\Delta n(\lambda)d$) es conocido como retardo óptico y físicamente se debe a que las componentes ortogonales de la luz polarizada se propagan a velocidades menores dentro del material anisotrópico, la diferencia entre estas velocidades son las que explican el retardo óptico y se manifiesta en que la luz polarizada es rotada o polarizada elípticamente (ver Figura 2.8). Es por esta razón que los materiales anisotrópicos pueden observarse entre el polarizador y el analizador cruzados, con las transmitancias $T(\lambda)$ descritas por la ecuación 2.14. La Figura 2.9 muestra los espectros de transmisión de luz para varios retardos ópticos nominales modelizados con la ecuación 2.14 usando el valor de $\varphi = 45^\circ$ (que maximiza los valores $T(\lambda)$). De aquí puede inferirse que para retardos ópticos pequeños (como los modelizados en la Figura 2.9 (a), (b) y (c) de 50 nm, 100 nm y 200 nm, respectivamente), la luz transmitida produce una escala de grises: desde el negro obtenido con bajas $T(\lambda)$, hasta gris claro a valores medios de $T(\lambda)$, ya que ningún color es anulado completamente. Los colores que se observan entre polarizadores para diferentes retardos ópticos están especificados en la tabla de Michel-Lévy (Figura 2.10).

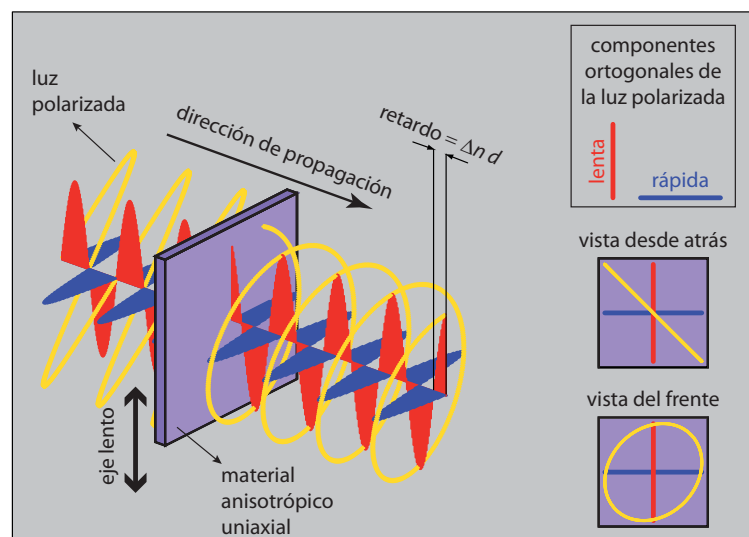


Figura 2.8 – Interacción de un material anisotrópico uniaxial con luz polarizada planarmente.

Cuando se observan gotas de CL pequeñas del orden de $1 - 2 \mu\text{m}$ de diámetro y con birrefringencias típicas cercanas a 0.10 (0.20 es aproximadamente la máxima

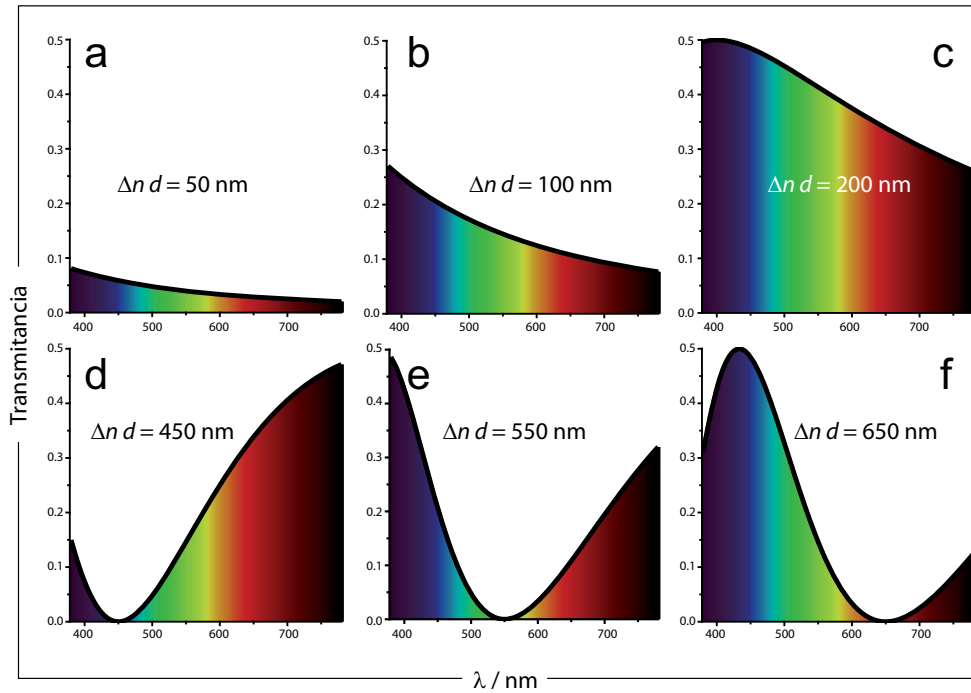


Figura 2.9 – Modelización de los espectros de luz transmitida para diferentes retardos ópticos nominales usando la ecuación 2.14 con $\varphi = 45^\circ$.

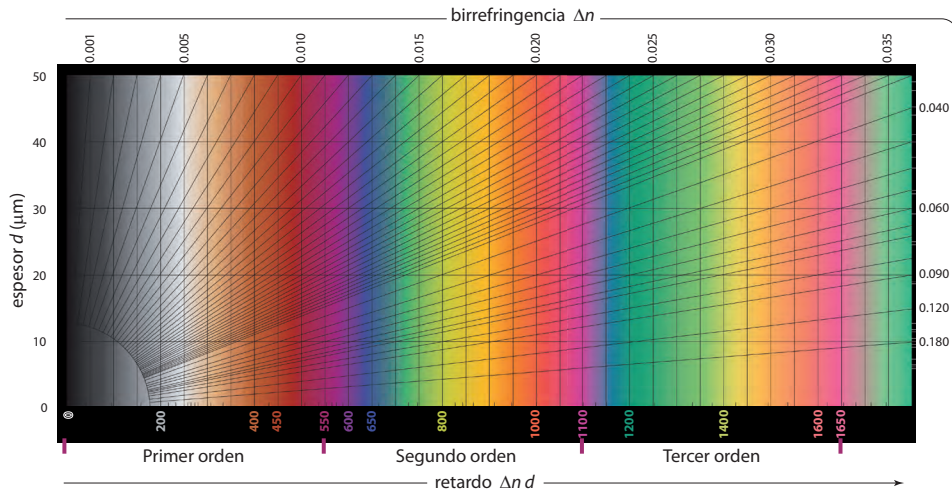


Figura 2.10 – Tabla de Michel-Lévy. Para cada retardo óptico hay un color de interferencia asociado.

birrefringencia del 5CB en todo el espectro visible, sin embargo las inclinaciones con respecto al plano del sustrato de la muestra reducen la birrefringencia exhibida), se obtienen por lo tanto retardos ópticos pequeños y las gotas se ven en escala de

grises, tal como se puede apreciar en la Figura 2.6 (b). Del análisis de las texturas de gotas microscópicas de CL observadas con el microscopio de luz polarizada, puede obtenerse información de la organización molecular del cristal líquido en dichas gotas encapsuladas, sin embargo interpretaciones más precisas pueden llevarse a cabo mediante el uso de un retardador óptico de onda completa.

2.2.2. Retardador óptico de onda completa

Se ha explicado que la caracterización de gotas microscópicas de CL en el microscopio con luz polarizada produce texturas en las que los patrones de luz están en una escala de grises como las ilustradas en la Figura 2.6 (b), debido a los pequeños retardos ópticos introducidos por estas minúsculas gotas anisotrópicas de CL. Sin embargo si se adicionara más retardo óptico (externo a la muestra en observación) otros colores de interferencia surgirían. Esta adición de un retardo óptico adicional y conocido puede realizarse mediante la inserción entre la muestra y el analizador de una lámina transparente cuyo eje lento de vibración está orientado en una dirección particular y cuyo espesor ha sido ajustado precisamente para (en conjunto con su también conocida birrefringencia) producir un valor de $\Delta n(\lambda)d$ específico. Una lámina con estas características es conocida como retardador óptico, y los hay con diferentes retardos. Los que producen retardos en el rango de 530–570 nm son conocidos como retardadores ópticos de onda completa.⁵[52]

La Figura 2.9 (d), (e) y (f) muestra los espectros de luz transmitida con retardos ópticos nominales de 450, 550 y 650 nm, debido a que en estos espectros se da la supresión total de ciertos colores, la suma de los colores no suprimidos hará que se observe un color. El color que se observa para un retardo óptico específico se identifica mediante la tabla de Michel-Lévy (Figura 2.10).

Si se observa, por ejemplo, una muestra con un retardo óptico pequeño de 100 nm, se obtendrá por lo tanto un color gris (gris de primer orden en la tabla de Michel-Lévy) al observar esta muestra entre el polarizador y el analizador cruzados. Si se inserta entre la muestra y el analizador un retardador óptico de onda completa con un retardo de 550 nm y con su eje de vibración lento orientado paralelamente al eje lento de la muestra, entonces se producirá una adición de retardo con el resultado neto de 650 nm ($= 100 \text{ nm} + 550 \text{ nm}$), en este caso el color de interferencia que se observará será un azul de segundo orden (ver tabla de Michel-Lévy).[52, 53] Por otro lado, si el eje de vibración lento del retardador se inserta orientado perpendicularmente al eje lento de la muestra, se producirá una reducción del retardo, debido a que la componente ortogonal de la luz polarizada que vibró en el eje rápido de la muestra al salir de esta se lentificará al interactuar con el eje lento del retardador, mientras que la componente ortogonal de la luz polarizada que vibró en el eje lento de la muestra será en el retardador la componente más rápida (pues interactuará con el eje rápido del retardador). Entonces, la componente ortogonal lenta en la muestra al salir de esta irá rezagada en 100 nm con respecto a la componente rápida en la muestra, pero al llegar al retardador óptico,

⁵En inglés: full-wave (tint) plate o λ -plate

esta componente que era lenta será la componente rápida en el retardador y aquí adelantará a la otra componente por $550 \text{ nm} - 100 \text{ nm} = 450 \text{ nm}$. En este caso se dice que ocurre sustracción, este retardo neto de 450 nm se corresponde a un color amarillo-naranja de primer orden en la tabla de Michel-Lévy (Figura 2.10). [52, 53]

La Figura 2.11 ilustra de forma general el uso del retardador óptico de onda completa (λ -plate) en la identificación de la orientación molecular del CL nemático 5CB, cuando este se encuentra encapsulado en forma de gotas microscópicas de forma tal que produce retardos pequeños.

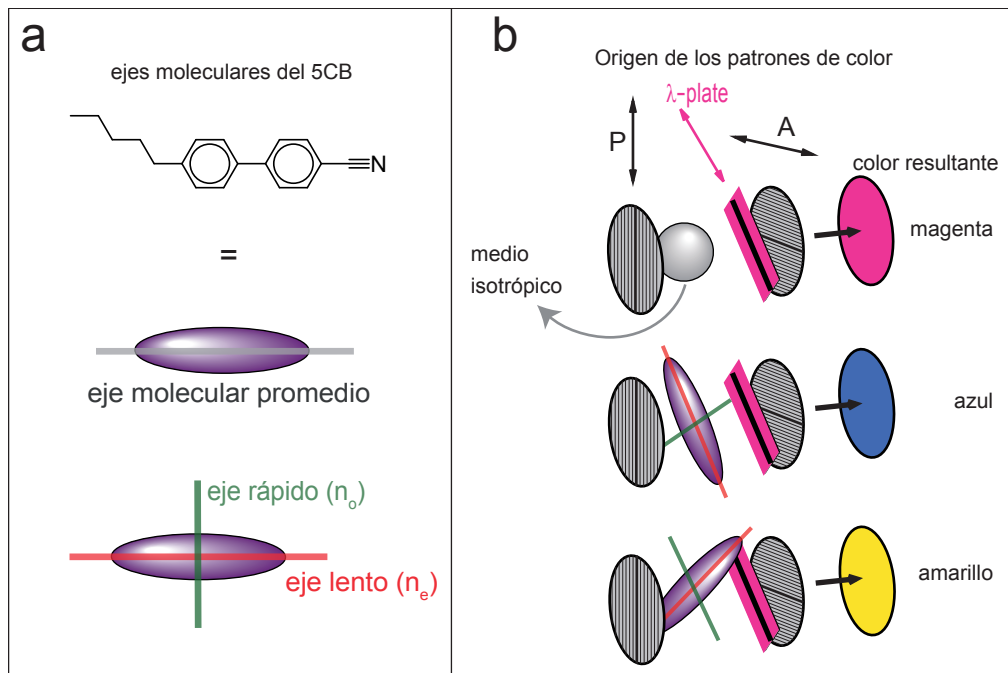


Figura 2.11 – Interpretación de la orientación molecular del CL 5CB. Los ejes ópticos señalados (lento y rápido) se refieren a ejes de vibración de la luz.

La utilización de un retardador óptico de onda completa en las observaciones con el microscopio de luz polarizada, permite por lo tanto una identificación muy precisa de las orientaciones moleculares del cristal líquido encapsulado tal como se ilustra en la Figura 2.12.

2.2.3. Control de temperatura

En las observaciones del CL micro-encapsulado mediante microscopía de luz polarizada, la temperatura se controló con una placa construida para esta finalidad específica, la cual se muestra en la Figura 2.13. Un baño recirculatorio con control de temperatura se usó para circular agua por el tanque metálico adherido a la placa de aluminio, la muestra se ajustaba firmemente en la zona del orificio, y la temperatura se medía en esta parte de la muestra mediante un termopar con una tolerancia de $\pm 0.1^\circ\text{K}$.

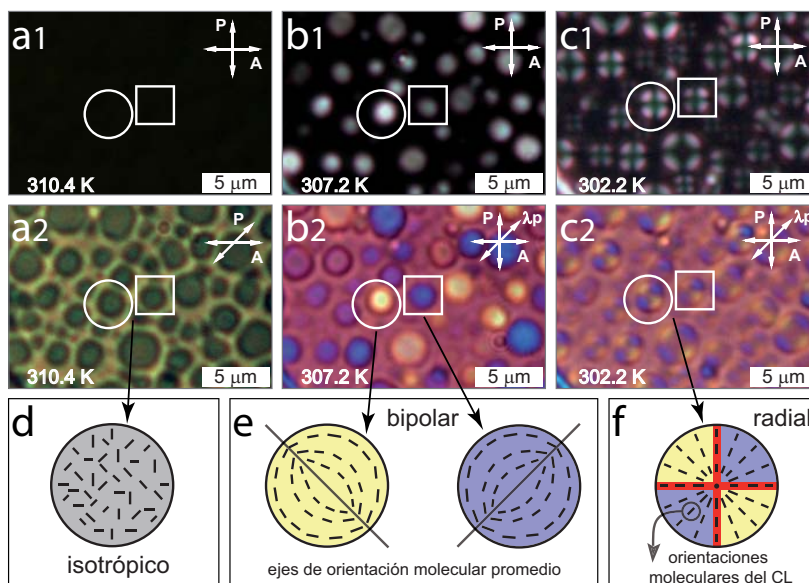


Figura 2.12 – Deducción de la orientación molecular del CL 5CB encapsulado como microgotas en una sílice híbrida a diferentes temperaturas. En el estado isotrópico solo se aprecia el campo de observación negro (a1). Una leve rotación del polarizador P permite ver las gotas de 5CB isotrópicas (a2). Al descender la temperatura se observan gotas blancas (escala de grises de primer orden) (b1 y c1). La inserción de un λ -plate (retardador de onda completa, λ_p) entre la muestra y el analizador A, hace surgir otros colores de interferencia (b2 y c2) que permiten inferir la organización del CL encapsulado (e y f).

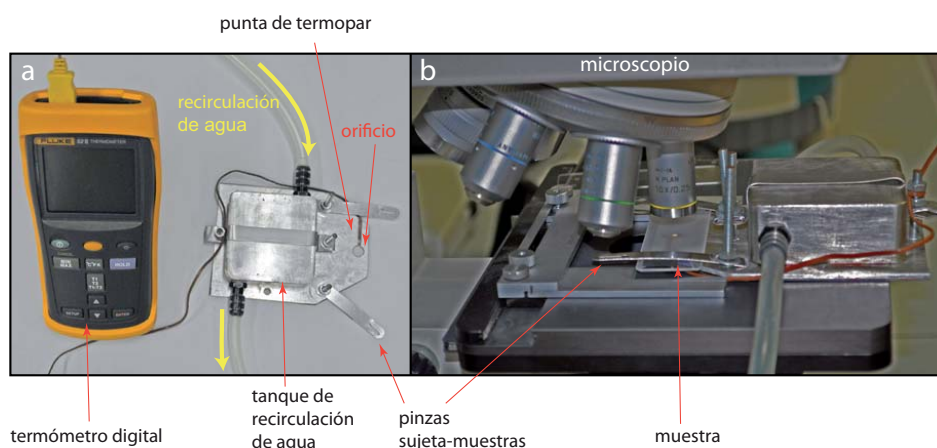


Figura 2.13 – (a) Placa porta-muestra utilizada para controlar la temperatura en las observaciones con el microscopio. (b) Montaje de la placa en el microscopio.

2.3. Medición de espesor de películas

Los espesores de las películas se midieron con un rugosímetro Mitutoyo[®] Surf-test SV-3000 (ver Figura 2.14). Este equipo de análisis de superficies está provisto de un palpador que contacta la superficie a estudiar detectando las variaciones verticales a lo largo del recorrido. Mediante la gráfica de estos datos se puede calcular el espesor de las películas.

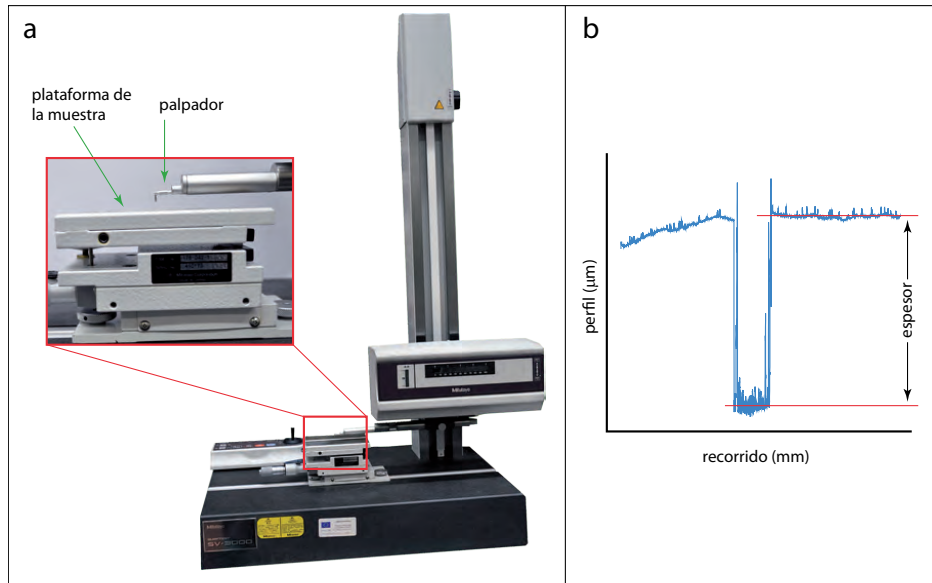


Figura 2.14 – (a) Rugosímetro empleado en la determinación de los espesores. (b) Ejemplo del cálculo de un espesor a partir de los datos del rugosímetro.

2.4. Caracterización electroóptica

Una de las funcionalidades de los materiales compuestos de CL dispersos en las matrices híbridas estudiadas en este trabajo (GDLCs) es la conmutabilidad de su transmitancia al someter la dispersión de CL a un campo eléctrico. Los cambios de transmitancia obtenidos al aplicar diferentes campos eléctricos E ($= V_a/d$, con V_a = voltaje efectivo aplicado y d = espesor del dispositivo GDLC) se midieron con el ensamblaje mostrado en la Figura 2.15, el cual incorpora un láser de He-Ne ($\lambda = 632.8\text{nm}$) de 10 mW como fuente luz y un fotodetector cuya señal eléctrica se mide en un osciloscopio. Esta señal se transforma a la escala de transmitancias tomando la razón de la misma con respecto a la señal obtenida cuando no hay ninguna muestra atenuando el haz del láser. A partir de la transmitancia puede calcularse también la turbidez.

Este sistema (Figura 2.15), se ensambló de manera tal que tuviera una óptica de

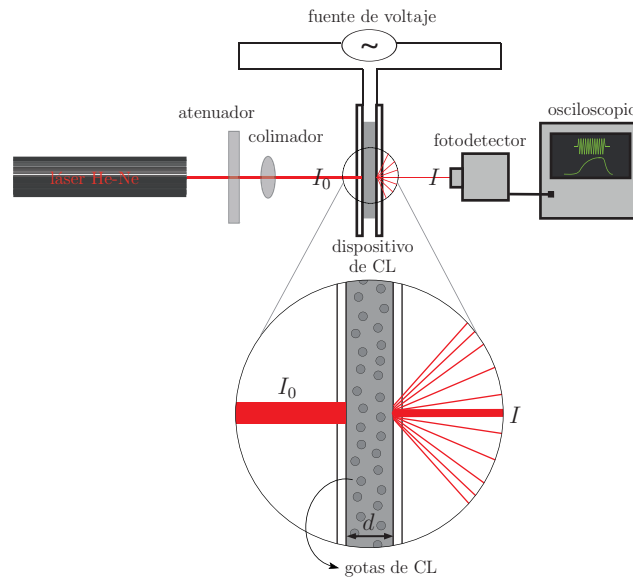


Figura 2.15 – Ensamblaje experimental utilizado en la medición de transmitancias en el funcionamiento electroóptico de los dispositivos de CL disperso.

recolección caracterizada por $f/100$.⁶ Los voltajes se aplicaron en forma de señales sinusoidales con frecuencias altas (10-25 kHz), para evitar efectos de polarización.

La recolección de datos en función del tiempo permitió también estudiar la dinámica de los procesos de conmutación (re-orientación) al aplicar y retirar campos eléctricos en los dispositivos de dispersiones de CL. Caracterizando con este sistema las velocidades (o tiempos característicos) de respuesta (ON) y relajación (OFF) de los dispositivos.

2.5. Medición de energías superficiales

Se midieron las energías superficiales γ_s de matrices de sílice híbridas a partir de la medición de los ángulos de contacto θ de diferentes líquidos (con diferentes tensiones superficiales γ_l) sobre estos sólidos en forma de películas delgadas. La Figura 2.16 ilustra las diferentes variables involucradas en el establecimiento del fenómeno superficial del ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido.

El balance de las tensiones en el punto de triple contacto queda establecido mediante la ecuación de Young-Laplace:[54]

$$\gamma_l \cdot \cos \theta + \sigma = \gamma_s, \quad (2.15)$$

donde σ es la tensión interfacial entre el líquido y el sólido, esta variable se considera como una función de γ_s y γ_l :

⁶La óptica de recolección está determinada por la distancia L entre el detector y la muestra, y el diámetro D de la apertura del detector y se expresa como f/x , donde $x = L/D$. [15]

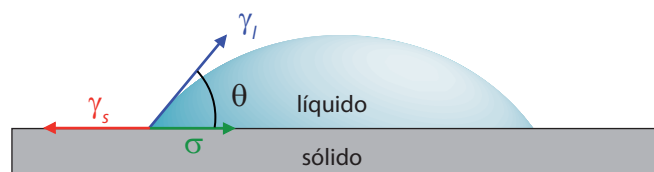


Figura 2.16 – Tensiones superficiales involucradas en el establecimiento del ángulo de contacto.

$$\sigma = f(\gamma_s, \gamma_l), \quad (2.16)$$

la combinación de las ecuaciones 2.15 y 2.16, permite el cálculo de la energía superficial del sólido γ_s , mediante la aplicación de alguno de los modelos para $f(\gamma_s, \gamma_l)$; como el modelo de Owens-Wendt (OW) o el modelo de la *ecuación de estado*.^[54]

El equipo utilizado en estas mediciones de ángulos de contacto fue un Kruss[®] EasyDrop. Los ángulos de contacto se calcularon mediante el ajuste de los perfiles de las gotas sésiles con un software especializado de análisis de imágenes en tiempo real.

2.6. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR⁷) se utilizó para identificar cualitativamente la presencia de grupos funcionales tales como los hidroxilos que se presentan como una banda entre los números de onda 3400-3500 cm^{-1} ,^[55] o los metilos que presentan picos a 1270 cm^{-1} (CH_3) y a 850 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{C}$).^[56] Las áreas de estas señales también se utilizaron para verificar cuantitativamente la variación de la cantidad de estos grupos funcionales al modificar las proporciones del grupo orgánico (r_R) en los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, mediante integración numérica de las respectivas bandas de absorción.

Las muestras medidas con esta técnica se secaron apropiadamente (estufa a 60 °C y presión reducida) y se almacenaron en desecadores. Esto es especialmente importante a la hora de estudiar la banda de los grupos hidroxilos, ya que el agua afecta estas señales.

Esta técnica también se usó para estudiar la formación de puentes de hidrógeno entre las matrices híbridas y el CL nemático 5CB, al observar la deformación de la banda de vibración del grupo ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$) del 5CB entre los números de onda 2210-2270 cm^{-1} ,^[57] cuando este se embebía en diferentes sílices híbridas modificadas con grupos metilo.

Para el estudio espectroscópico de las interacciones moleculares el CL nemático 5CB y las metil-sílices en función de la proporción r_{metil} ; las mezclas del CL con las metil-sílices, se preparan adicionando una masa conocida del CL a otra de la

⁷En inglés: Fourier transform infrared spectroscopy

respectiva metil-sílice molida para obtener una fracción en masa de aproximadamente 35 % de 5CB. La máxima distribución del CL sobre la sílice híbrida sólida se consiguió mediante la adición de un pequeño volumen de acetona (el suficiente como para apenas cubrir la mezcla), agitación mecánica y tratamiento en baño ultrasónico por 15 min. Posteriormente la acetona se evaporó en una estufa a 60 °C y presión reducida por 24 h. Este tratamiento, obligó a la preparación de *blancos* de las sílices tratadas del mismo modo pero sin el CL.

En todos los casos las muestras se prepararon como pastillas comprimidas de una mezcla de KBr + muestra ($\approx 1\%$) y se midieron estas preparaciones en modo transmisión en el rango espectral de 550-7000 cm^{-1} . El equipo utilizado⁸ fue un Bruker[®] IFS 66v.

2.7. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos

Se investigaron las interacciones moleculares entre el CL 5CB y diferentes matrices de sílice híbridas modificadas con grupos metilo, mediante espectroscopía de resonancia magnética de sólidos con giro en ángulo mágico (MAS-NMR⁹) Se estudiaron los núcleos ^1H , ^{13}C y ^{15}N , utilizando un equipo Bruker[®] AV 400 WB.¹⁰ La preparación de las muestras se realiza del mismo modo que en los estudios mediante espectroscopía de infrarrojos (Sección 2.6).

2.8. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM¹¹), utiliza electrones de alta energía que se proyectan sobre la superficie de la muestra en observación (ver Figura 2.17). El haz de electrones se genera en una cañón de emisión de campo, debido al gradiente de campo eléctrico que se establece entre este y un ánodo. Este haz de electrones generados son enfocados mediante lentes magnéticas sobre la superficie de la muestra. La interacción de estos electrones con los átomos de la muestra produce la emisión de electrones retrodispersos (backscattered), electrones secundarios, rayos X y luz, cada una de estas emisiones puede ser capturada por detectores específicos. Las intensidades de las señales que se obtienen en los diferentes puntos de la superficie de la muestra permiten hacer una reconstrucción de la topografía de dicha superficie estudiada.

El equipo utilizado¹² fue un microscopio electrónico de barrido FEI Nova Nano-SEM 230. Las muestras estudiadas se adhirieron a un soporte de aluminio específico

⁸Se hizo uso del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Facultad de Ciencias de la UAM.

⁹Del inglés: *Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance*.

¹⁰Se hizo uso del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Facultad de Ciencias de la UAM.

¹¹En inglés: field emission scanning electron microscopy, FE-SEM

¹²Se hizo uso del servicio de microscopía electrónica del ICMM.

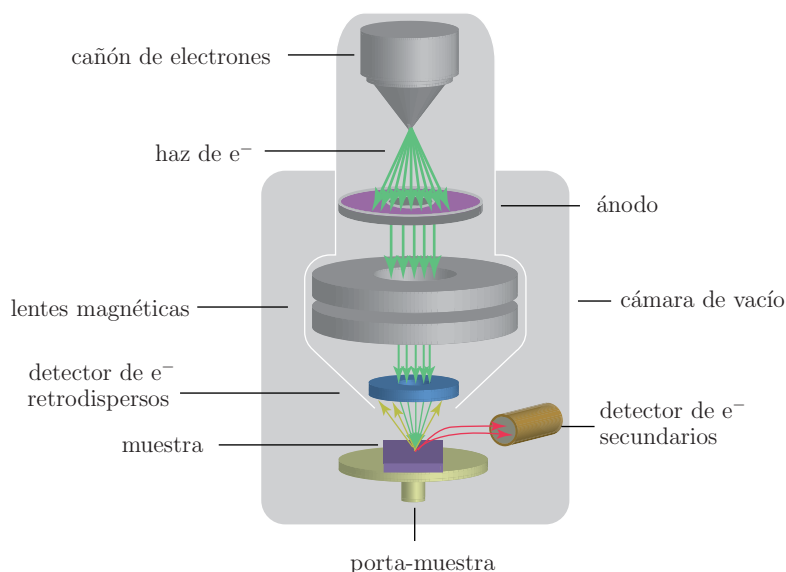


Figura 2.17 – Partes principales de un equipo de microscopía electrónica de barrido.

mediante cinta adhesiva conductora de grafito, esto es necesario para liberar la muestra de las cargas eléctricas que se generan debido a su bombardeo con electrones.

2.9. Adsorción de nitrógeno

Esta técnica consiste en someter una masa conocida de una muestra sólida (adsorbente) a diferentes presiones p de nitrógeno (N_2 , adsorbato) a la temperatura de ebullición de esta sustancia ($\approx 77 \text{ K} \equiv -196 \text{ }^\circ\text{C}$) y determinando el volumen V (o la masa) de N_2 que se adsorbe sobre el sólido en condiciones de equilibrio. Estos datos de p y V pueden utilizarse para estimar la superficie específica del adsorbente mediante la aplicación del modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET).^[58] El modelo BET supone que el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente formando en primera instancia una capa monomolecular con una energía de adsorción asociada de E_1 , posteriormente, múltiples capas de moléculas del adsorbato pueden adherirse a la primera (ver Figura 2.18 (a)). La energía asociada a estos procesos de formación de multicapas es E_L , que es el calor de licuefacción del adsorbato.

El modelo BET está dado por:^[58]

$$V = \frac{V_m C x}{(1 - x)\{1 + (C - 1)x\}}, \quad (2.17)$$

donde $x = \frac{p}{p_0}$, con p es la presión y p_0 es la presión a la cual condensa el adsorbato ($\approx p_{\text{atmosférica}}$), V_m es el volumen de adsorbato necesario para formar una capa monomolecular sobre la superficie del adsorbente, y $C \approx e^{(E_1 - E_L)/RT}$, con T siendo la temperatura y R la constante universal de los gases ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). La ecuación 2.17 permite por lo tanto, obtener el valor V_m mediante el ajuste de los

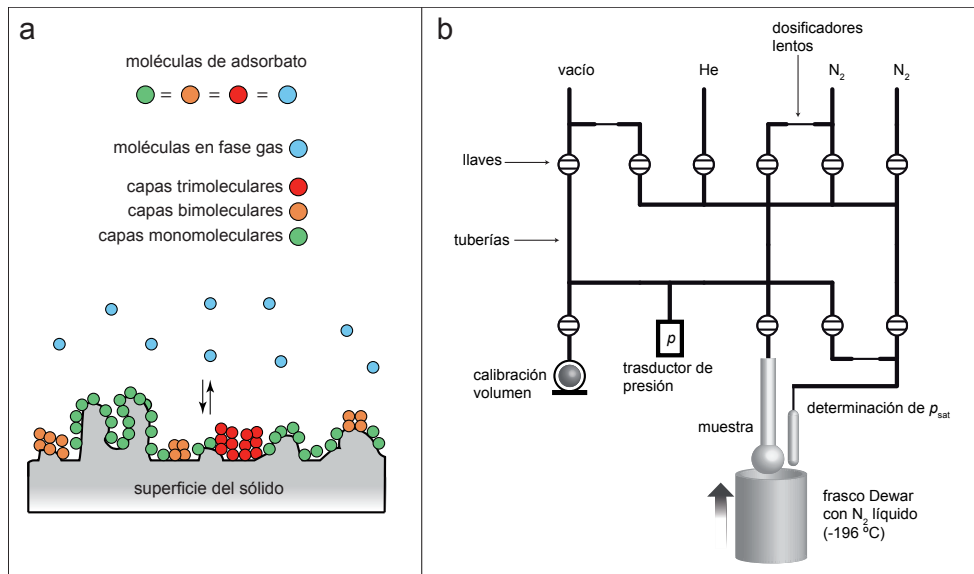


Figura 2.18 – (a) Adsorción de un gas sobre un sólido de acuerdo al modelo BET. (b) Diagrama del equipo utilizado para medir la adsorción de nitrógeno.

datos de experimentales de V y p . A partir de V_m el área superficial del adsorbente (muestra) se calcula mediante:

$$S_{\text{BET}} = \frac{1}{m} \cdot \frac{V_m N_A S_{\text{ads}}}{V_{\text{ads}}}, \quad (2.18)$$

donde N_A es número de Avogadro, S_{ads} es el área que cubre una molécula del adsorbato, V_{ads} es el volumen molar del adsorbato y m es la masa de la muestra estudiada.

La Figura 2.18 (b) muestra un diagrama del equipo utilizado para realizar estas mediciones de adsorción, el ASAP 2010 de Micromeritics®.

La desgasificación previa de las muestras estudiadas con esta técnica se llevó a cabo a la temperatura de 60°C.

2.10. Medición de índices de refracción de películas delgadas

Los índices de refracción de películas delgadas transparentes, fueron calculados a partir de los espectros de transmisión de luz (transmitancia T versus longitud de onda λ) de estas películas soportadas sobre sustratos transparentes de vidrio BK7 (porta-muestras), en el intervalo de longitudes de onda λ de 400 nm a 800 nm.

En este tipo de espectros de películas delgadas, se producen una serie de *picos* originados por la interferencia entre los haces reflejados en las superficies de la película, tal como se muestra en la Figura 2.19, que muestra un dibujo con el cual se puede entender el fenómeno. Cuando un haz 1 (en el dibujo de la Figura 2.19)

de luz de longitud de onda λ , se hace incidir sobre una película delgada de espesor d e índice de refracción $n(\lambda)$, ocurren reflexiones en las dos interfaces de la película, la primera reflexión produce el haz 2 reflejado y el haz 3 que atraviesa la película, una parte de este último es reflejado (haz 4) y otra transmitida (haz 6) al sustrato; el haz 4 escapa del sustrato como el haz marcado como 5. La interferencia que se obtenga entre los haces reflejados 2 y 5 es la responsable de los picos en los espectros de películas delgadas. Los máximos en los espectros se obtienen cuando: [59]

$$2n(\lambda)d = m\lambda, \quad (2.19)$$

con $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. Que dan las condiciones en que la distancia recorrida en la película $2d$ (a incidencia normal) por el haz de longitud de onda (en el vacío) λ es un múltiplo de la longitud de onda, por lo que el haz 5 sale en fase con el haz 2, produciendo interferencia constructiva. Por otro lado los mínimos se obtienen cuando se da la interferencia destructiva, en la que se cumple:

$$2n(\lambda)d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda, \quad (2.20)$$

con $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. Dado que el haz 5 sale en esta condición con un desfase de medio período, en relación con el haz 2.

Los espectros de las películas delgadas soportadas sobre los sustratos de vidrio BK7, se midieron en un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio UV-visible. El cálculo de los índices de refracción de las películas delgadas se hizo mediante el análisis de los máximos y mínimos obtenidos en los espectros con el software Index de FilmStar[®], mediante el cual es posible determinar los índices de refracción de las películas delgadas a diferentes longitudes de onda.

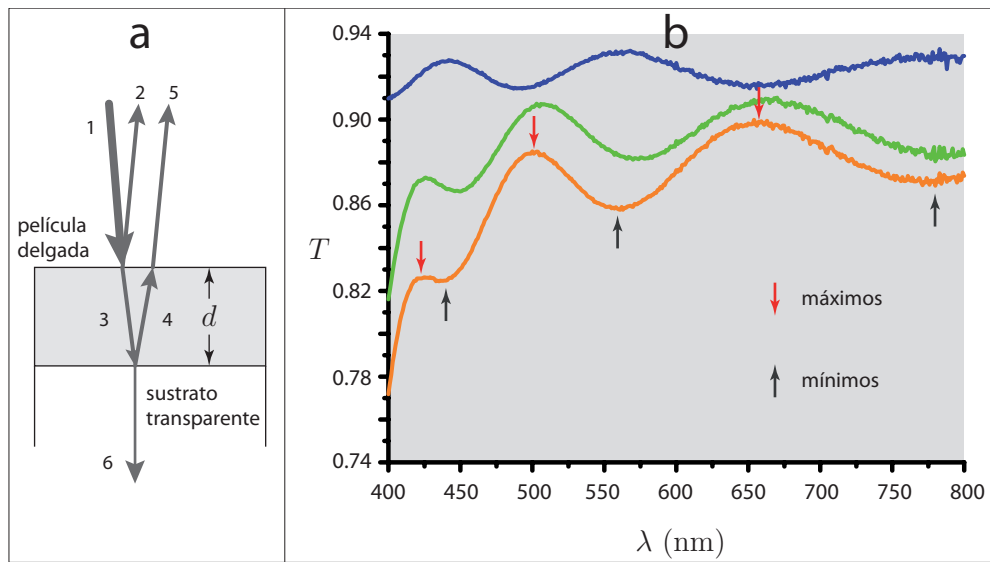


Figura 2.19 – (a) Origen de los máximos y mínimos en los espectros de transmisión de luz de películas delgadas. (b) Ejemplos de espectros de películas delgadas.

3

Interacciones moleculares entre cristales líquidos y sílices híbridas

Parte de los resultados de este capítulo han sido publicados en:

Castellón, E.; Zayat, M.; Levy, D.

Physical Chemistry Chemical Physics **2009**, *11*, 6234–6241.

El estudio de las interacciones moleculares entre el cristal líquido (CL) y las sílices híbridas se realizó mediante la observación de las configuraciones moleculares que se obtienen al dispersar como micro-gotas el material mesogénico en una variedad de estas matrices orgánico-inorgánicas. La observación de las diferentes texturas de las micro-gotas de CL encapsuladas en el material híbrido mediante microscopía óptica con luz polarizada (MOLP, ver sección 2.2), permitió inferir la organización molecular del CL en las micro-gotas y por ende, deducir el anclaje molecular (orientación preferente) de las moléculas de CL en la superficie de las sílices híbridas. Con esta información, se dedujeron las probables interacciones moleculares que se establecen en la interfase CL | sílice-híbrida, para sílices híbridas modificadas con una variedad de grupos funcionales de diversa naturaleza química (alquílicos, olefínicos, aromáticos, polares) y en diferentes proporciones del grupo funcional (r_R , ver ecuación 2.1 en sección 2.1.1). Se investigaron también, mediante espectroscopía y mediciones de energías interfacial, otras manifestaciones fenoménicas de las interacciones moleculares postuladas como germen del anclaje superficial en las interfases CL | sílice-híbrida, con el fin de reforzar los argumentos aquí formulados. La Figura 3.1 muestra un diagrama de flujo de este proceso deductivo.

En las siguientes secciones de este capítulo se discutirán las diferentes observaciones experimentales de las configuraciones moleculares de CLs dispersos en sílices híbridas, las transiciones de estas configuraciones, y la inferencia de las interacciones

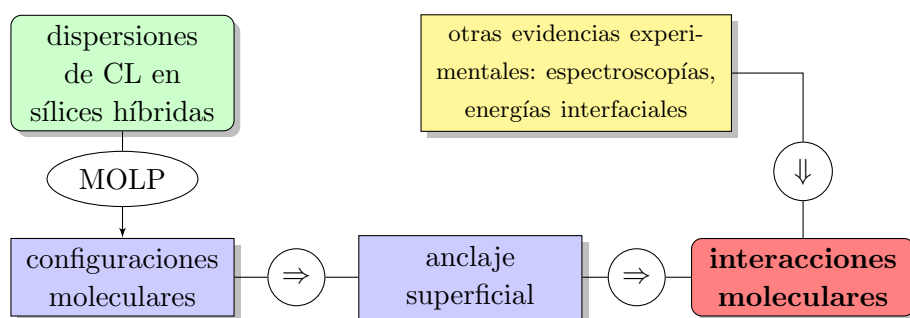


Figura 3.1 – Diagrama de flujo del proceso empleado en la investigación de las interacciones moleculares CL–matriz. MOLP = microscopía óptica con luz polarizada.

moleculares que dan origen a estas. Se formulará y desarrollará un modelo teórico basado en el concepto de P. G. de Gennes de la *longitud de extrapolación del anclaje superficial*, que se utilizará para correlacionar las transiciones en las configuraciones del CL encapsulado al variar la temperatura y la composición química de las sílices híbridas. Asimismo, al final del capítulo se brindarán otras evidencias experimentales sobre la existencia de estas interacciones moleculares entre CL y matrices de sílice híbridas.

3.1. Dispersiones de cristal líquido en sílices híbridas

Las dispersiones de CL en las sílices híbridas orgánico-inorgánicas (GDLCs), preparadas según lo especificado en la sección 2.1.1, consisten en películas delgadas (con espesores típicos de 2.0–2.5 μm) de la matriz de sílice híbrida en la que se encuentra disperso como micro-gotas el CL, tal como lo muestra el dibujo de la Figura 3.2 (a). Las matrices de encapsulamiento (fase continua de las dispersiones) se obtienen a partir de diferentes formulaciones que permiten la obtención de grupos funcionales unidos a la superficie de la sílice. La cantidad del componente orgánico presente en las matrices puede controlarse con precisión mediante la mezcla apropiada de los alcóxidos funcionalizados (modificados orgánicamente) y no-funcionalizados (ver sección 2.1.1). El parámetro r_R (proporción molar R/Si: $n_{RTES}/(n_{RTES} + n_{TEOS})$) empleado en la preparación de las matrices, es la variable con la que se modifica la composición química de las matrices, dado que r_R establece la proporción entre los componentes orgánicos e inorgánicos en las sílices híbridas.

El anclaje superficial del CL en las dispersiones de CL–sílice, se establece a nivel molecular en la superficie funcionalizada que está en contacto con la fase de CL (Figura 3.2 (b)). Por lo tanto, las propiedades superficiales de las sílices modificadas orgánicamente determinan el fenómeno del anclaje superficial de los CLs, estas propiedades interfaciales están determinadas por las características químicas de los grupos funcionales presentes en la superficie de las matrices. La concentración de los grupos orgánicos en la superficie de la matriz encapsulante se incrementa con r_R . Además de los grupos orgánicos, también se obtienen grupos silanol (Si–OH)

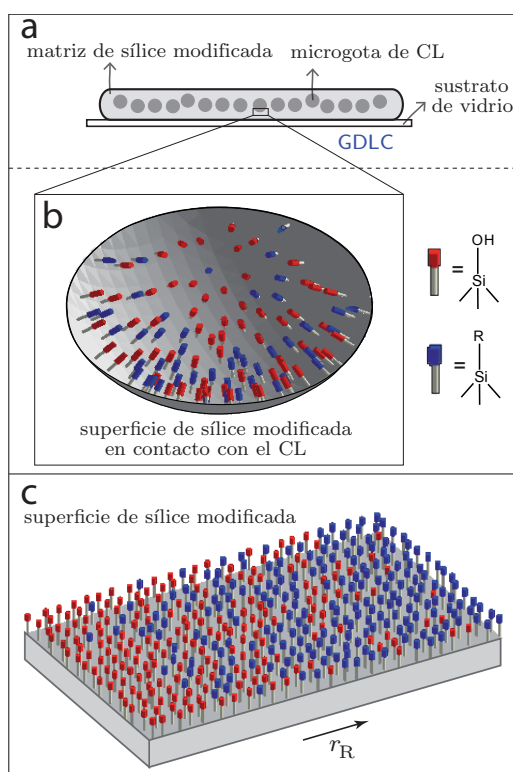


Figura 3.2 – (a) Película delgada de una dispersión de CL/sílice. (b) Grupos funcionales presentes en la interfase CL | matriz obtenidos en las sílices híbridas estudiadas: grupos polares silanol Si–OH (rojo) y grupos funcionales orgánicos R (azul). (c) Variación esperada de las cantidades de los grupos Si–OH y R como función de la proporción del componente orgánico (r_R) en las sílices modificadas con grupos alquilo.

en las matrices de sílice debido a la incompleta condensación de los mismos durante el proceso sol-gel, por lo que es razonable que estos grupos polares estén también presentes junto con los grupos orgánicos R en la superficie de la interfase matriz | CL. La proporción entre los grupos funcionales presentes en las sílices modificadas, R/Si–OH, se incrementa al aumentar r_R , tal como se ilustra en la Figura 3.2 (c).

Lo expresado anteriormente con respecto a la variación de la cantidad de los grupos funcionales orgánicos y los hidroxilos (–OH, de los silanoles) puede ser verificado mediante espectroscopía infrarroja. La Figura 3.3 muestra el espectro infrarrojo (ver Sección 2.6) de una matriz de metil–sílice (sílice funcionalizada con metilo), con amplificación de las bandas de absorción asociadas a los hidroxilos (–OH) con máximo en $\approx 3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, [55], y la banda asociada al grupo metilo (–CH₃) con el pico a $\approx 1270\text{ cm}^{-1}$. Ambas bandas de absorción se han integrado numéricamente para cada una de las metil–sílices (con diferente valor de r_{metil}), entre los números de onda 1260 cm^{-1} y 1310 cm^{-1} para el –CH₃; y entre 3050 cm^{-1} y 3800 cm^{-1} para los –OH. Para la integración de estas bandas, las mismas se han

ajustado mediante interpolación lineal a trozos.¹

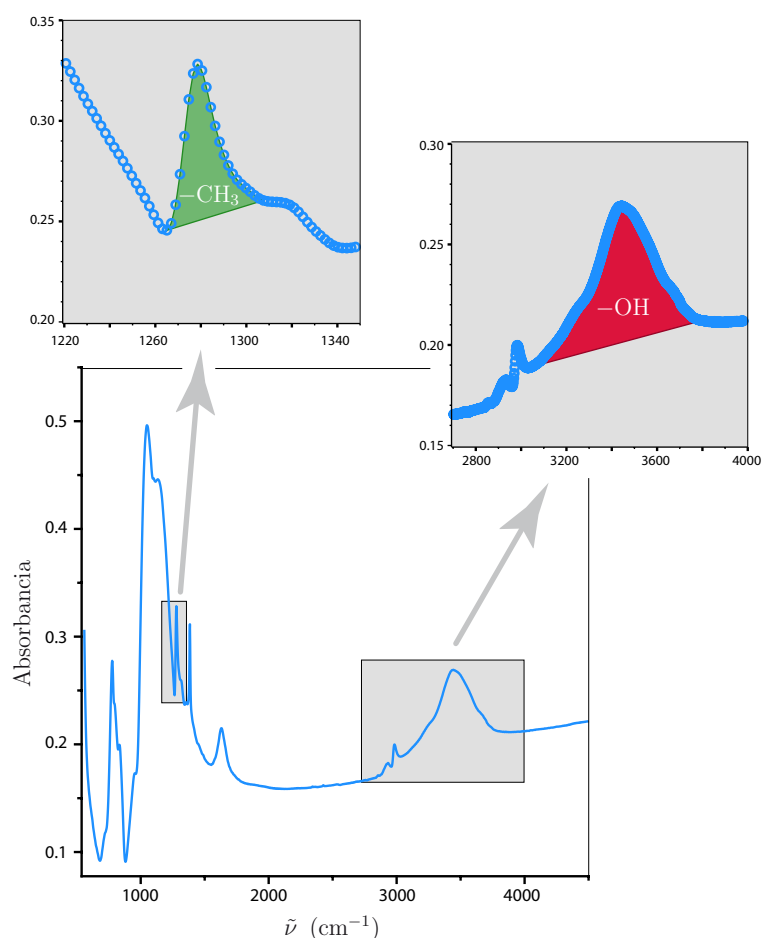


Figura 3.3 – Espectro de absorción en el infrarrojo de una metil–sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$. Se muestran las bandas asociadas a los grupos metilo e hidroxilo en las ampliaciones.

La variación de las áreas asociadas a las bandas de los metilos y los hidroxilos en función de las proporciones orgánicas r_{metil} se muestra en la Figura 3.4. Puede apreciarse que la variación de estas áreas con el contenido orgánico sigue de acuerdo a lo esperado (representado en la Figura 3.2 (c)): la señal (área de la banda de absorción, proporcional a la cantidad de grupos funcionales) de los $-\text{CH}_3$ aumenta con r_{metil} , y por el contrario, la señal de los $-\text{OH}$ disminuye con r_{metil} . Esta variación de la cantidad de silanoles y grupos funcionales orgánicos, expresada anteriormente, es razonablemente presumible que ocurra del mismo modo en otras sílices modificadas con diferentes grupos R, y son estos cambios de composición química los que modifican las propiedades superficiales de las sílices híbridas.

Aquí se discutirá sobre CLs dispersos en sílices híbridas modificadas orgánicamente con diferentes grupos funcionales de naturaleza química diversa. Los gru-

¹También conocida como interpolación segmentaria, o *spline*.

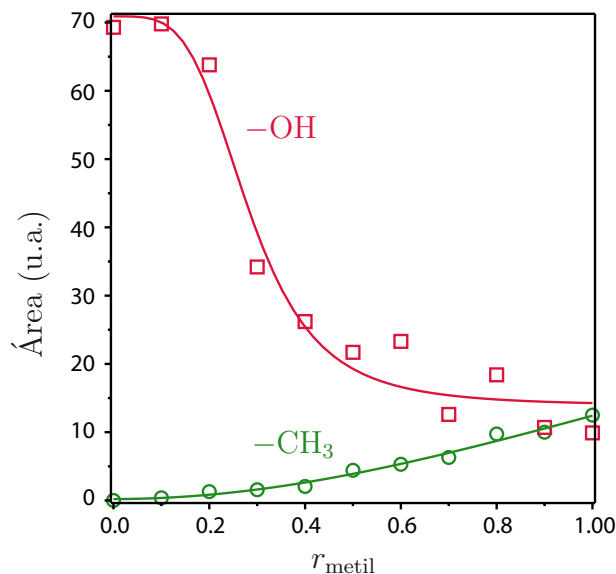


Figura 3.4 – Áreas de las bandas de absorción en el infrarrojo asociadas a los grupo metilo ($-\text{CH}_3$) e hidroxilos ($-\text{OH}$) en función de la proporción del grupo orgánico en metil-sílices.

pos funcionales estudiados pueden clasificarse de acuerdo a su estructura química en: *alquílicos lineales* (metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-octilo); *alquílicos ramificados* (*i*-butilo); *alquílicos cíclicos* (ciclohexilo); *olefínicos* (vinilo, alilo); *aromáticos* (fenilo, benzilo, *p*-tolilo, 2-tienilo) y *con grupos polares* (3-cianopropilo, 3-mercaptopropilo, 3-cloropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo).

En las secciones siguientes se describirán las configuraciones moleculares de un CL nemático, obtenidas en sus dispersiones como micro-gotas en diferentes sílices híbridas modificadas con los diferentes grupos funcionales mencionados anteriormente. Las configuraciones moleculares, se explican en términos del anclaje superficial (orientación superficial preferente) del CL y de las inherentes interacciones moleculares que les dan origen.

3.2. Configuraciones moleculares del 5CB disperso en sílices híbridas

Se estudian las dispersiones como micro-gotas del CL nemático 4-*n*-pentil-4'-cianobifenilo (5CB, ver Figura 3.5) en diferentes matrices de sílice híbridas. Las configuraciones del CL 5CB se obtienen mediante el análisis de las texturas de las micro-gotas observadas por microscopía óptica con luz polarizada (MOLP),[60] siguiendo las técnicas descritas en la sección 2.2. La Figura 3.5 (a) muestra los ejes

ópticos y molecular relevantes del 5CB (información necesaria para la interpretación de las texturas de micro-gotas observadas mediante microscopía óptica con luz polarizada).

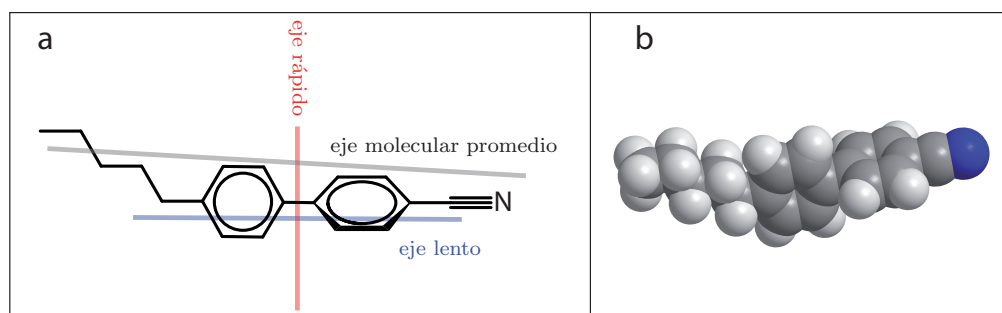


Figura 3.5 – (a) Ejes ópticos (de vibración) y molecular del CL 5CB. (b) Modelo molecular tridimensional del 5CB.

Los ejes ópticos del CL 5CB están relacionados con los índices de refracción ordinario y extraordinario (birrefringencia) de este material, asociados éstos índices de refracción con los ejes de vibración de la luz rápido y lento respectivamente.

La Figura 3.6 (a) muestra una imagen obtenida con el polarizador P y el analizador A cruzados, en la que se observan las texturas de micro-gotas de 5CB dispersas en una matriz de sílice modificada con metilo ($-\text{CH}_3$), en una proporción de $r_{\text{metil}} = 1.00$. La inserción de un retardador de onda completa (λ_p) entre la muestra y el analizador (Figura 3.6 (b)), revela la orientación relativa de las diferentes zonas de la gota de CL con respecto a la orientación del eje lento del retardador λ_p . Tal como se detalló en la sección 2.2, esta técnica permite realizar una interpretación precisa de las configuraciones moleculares en el CL micro-encapsulado. La Figura 3.6 (c), muestra la imagen ampliada de algunas gotas con el fin de observar en detalle los patrones de color y la interpretación de los mismos en términos de la orientación molecular del 5CB (Figura 3.6 (d)). Las capacidades de esta técnica quedan en manifiesto aquí, demostrando la posibilidad de discriminar diferentes orientaciones promedio de gotas con la configuración bipolar (gotas marcadas como 2 y 3).

En la Figura 3.6, la gota marcada como 1 tiene una configuración radial (asociada a un anclaje superficial homeotrópico), en la cual las moléculas del CL se orientan perpendicularmente con respecto a la superficie encapsulante. Las gotas marcadas como 2 y 3 poseen una configuración bipolar (anclaje superficial homogéneo), con las moléculas de CL orientadas paralelamente con respecto a la superficie de encapsulamiento.

Las configuraciones moleculares del CL encapsulado en las R–sílices (sílices híbridas) se modifican al cambiar:

- a. el grupo funcional R,
- b. su proporción r_R , y

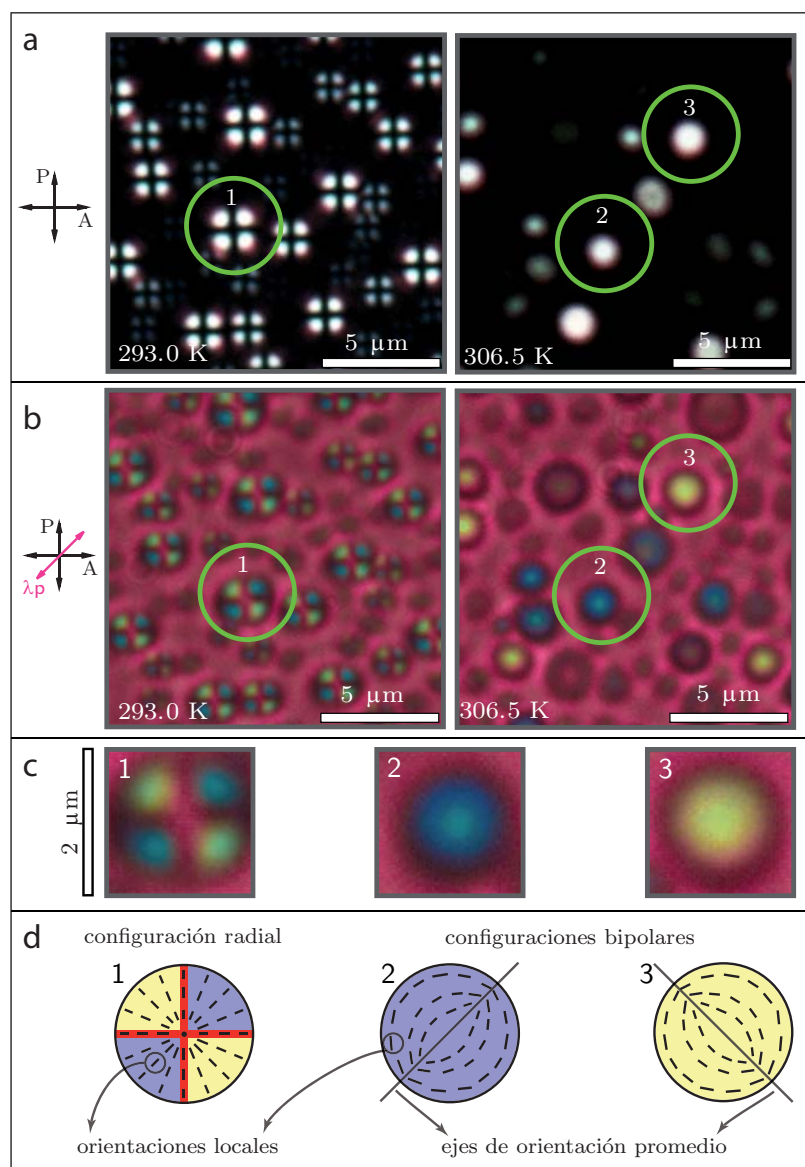


Figura 3.6 – Fotografías de micro-gotas de 5CB encapsuladas en una sílice híbrida modificada con metilo ($r_{\text{metil}} = 1.00$) a diferentes temperaturas, obtenidas mediante microscopía óptica de luz polarizada y su interpretación. (a) Fotografías obtenidas con el polarizador P y el analizador A cruzados a 90° . (b) Mismas fotografías capturadas después de la inserción de un retardador de onda completa λ_p con el eje lento orientado a 45° . (c) Ampliación de las gotas marcadas como 1, 2 y 3. (d) Interpretación de las respectivas orientaciones moleculares del CL en las gotas marcadas.

c. la temperatura T (tal como lo muestra la Figura 3.6).

El comportamiento observado en las transiciones entre las configuraciones moleculares del CL nemático 5CB encapsulado, al cambiar la temperatura T es el siguiente:

una matriz que produce configuraciones radiales (anclaje superficial homeotrópico) a bajas T , cambia a configuraciones bipolares (anclaje superficial homogéneo) al aumentar T , antes de obtenerse el estado isotrópico. Estas transiciones se expondrán y discutirán con detalle posteriormente en la sección 3.3.

En las siguientes secciones a continuación, se discutirá sobre el anclaje superficial obtenido al cambiar las variables químicas de las matrices de sílice híbridas, o sea, los puntos a. y b. citados arriba, manteniendo la temperatura constante ($T = 293$ K). La subdivisión del trabajo se realiza de acuerdo a la naturaleza química (estructural) de los grupos R: alquílicos lineales y ramificados (sección 3.2.1), alquílicos cíclicos (sección 3.2.2), aromáticos (sección 3.2.3), olefínicos (sección 3.2.4) y con funcionalizaciones polares (sección 3.2.5).

3.2.1. Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con grupos alquílicos lineales y ramificados

Se estudiaron las configuraciones moleculares del CL 5CB encapsulado en matrices de sílice híbridas funcionalizadas con los grupos alquílicos lineales y ramificados (C_nH_{2n+1} , con $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ y 8) mostrados en la Figura 3.7.

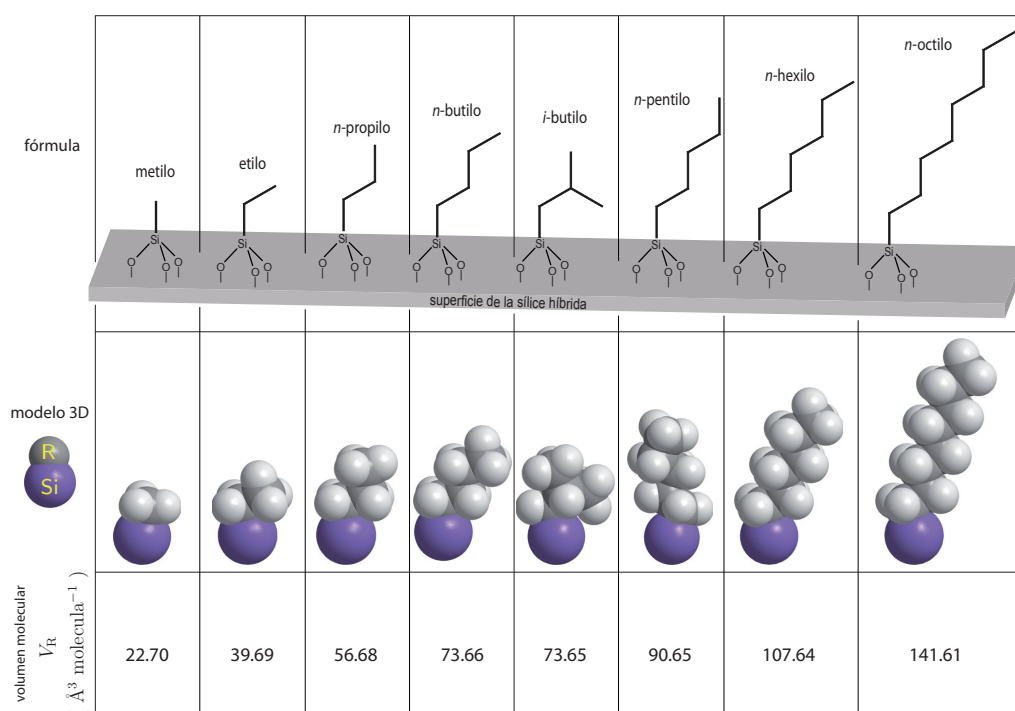


Figura 3.7 – Grupos funcionales alquílicos (alquilo) lineales y ramificados estudiados. Los volúmenes moleculares de los grupos funcionales se calcularon mediante el método aditivo del volumen de van der Waals. [61]

La temperatura constante a la cual se van a determinar las diferentes configuraciones moleculares del 5CB es la de $T = 293$ K. Se escogió esta temperatura y

no otra menor, con el fin de evitar la cristalización del 5CB. La temperatura de cristalización reportada para esta sustancia es de 297 K (24 °C, ver cuadro 2.1), sin embargo a 293 K no se apreció ninguna solidificación, probablemente debido a la presencia de pequeñas cantidades de oligómeros producidos durante el proceso de polimerización sol-gel ².

A la temperatura constante de $T = 293$ K, se observó que la configuración molecular del 5CB cambia al variar la cantidad del componente orgánico (r_R), en una serie de matrices funcionalizadas con un grupo R alquílico particular ($R = -CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, etc.), de modo que pueden obtenerse matrices que producen anclaje homeotrópico (configuraciones radiales) y anclaje homogéneo (configuraciones bipolares) dentro de una misma serie de la funcionalización con R ³.

La configuración molecular del CL 5CB disperso en las sílices funcionalizadas con estos grupos R, está controlada por el anclaje superficial (orientación preferencial del CL en la interfase con la matriz), de modo que estas configuraciones son alteradas mediante cambios relativos en las cantidades de grupos polares silanol y los grupos alifáticos (alquílicos) no-polares que están en la superficie encapsulante de las sílices híbridas, en contacto con el CL (ver Figura 3.2).

A $T = 293$ K, se obtuvieron micro-gotas con configuración radial en matrices de sílices modificadas con R teniendo $r_R \geq 0.750, 0.725, 0.425, 0.200, 0.200$ y 0.100 para las funcionalizaciones $R =$ metilo, etilo, n -propilo, n -butilo, i -butilo y n -pentilo, respectivamente. Mientras que por debajo de estos valores de r_R para esos grupos funcionales, las configuraciones obtenidas fueron bipolares. Para las funcionalizaciones con $R = n$ -hexilo y n -octilo, todas las proporciones r_R produjeron configuraciones radiales ($0.050 \leq r_{n\text{-hexilo}} \leq 0.400$, y $0.025 \leq r_{n\text{-octilo}} \leq 0.200$, respectivamente).

La Figura 3.8 muestra los datos de las proporciones r_R estudiadas así como el mínimo valor necesario de estas para conseguir configuraciones radiales (a $T = 293$ K) del 5CB disperso en las diferentes sílices híbridas modificadas con los R alquílicos lineales y ramificados.

Considerando la estructura molecular del 5CB, el cambio en las configuraciones moleculares de bipolar a radial en las micro-gotas puede explicarse en términos de las interacciones moleculares atractivas (fuerzas intermoleculares de cohesión de van der Waals) entre los grupos alquilo de la superficie encapsulante y las “colas” alquílicas de las moléculas del 5CB (grupos n -pentilo). A mayor contenido orgánico (r_R) de la matriz, se obtiene una menor cantidad de grupos silanol en la superficie de encapsulamiento, por lo que se favorecen las interacciones no-polares entre los grupos alquilo superficiales y las colas alquílicas del 5CB, produciéndose así el alineamiento perpendicular de los ejes moleculares del 5CB con respecto a la superficie de confinamiento (ver Figura 3.9 (a)), obteniéndose de este modo el anclaje homeotrópico (configuración radial) en las micro-gotas de CL. Por el contrario, a bajos valores de

²La cantidad de estas impurezas en el CL es asumida razonablemente como muy baja, dado que no compromete la existencia del estado líquido-cristalino. Más sobre ciertas implicaciones y correcciones por este factor se discutirá en la sección 3.3.

³Aquí el término *serie* se refiere a las diferentes matrices de sílice funcionalizadas con un grupo R particular, pero con diferentes valores de r_R .

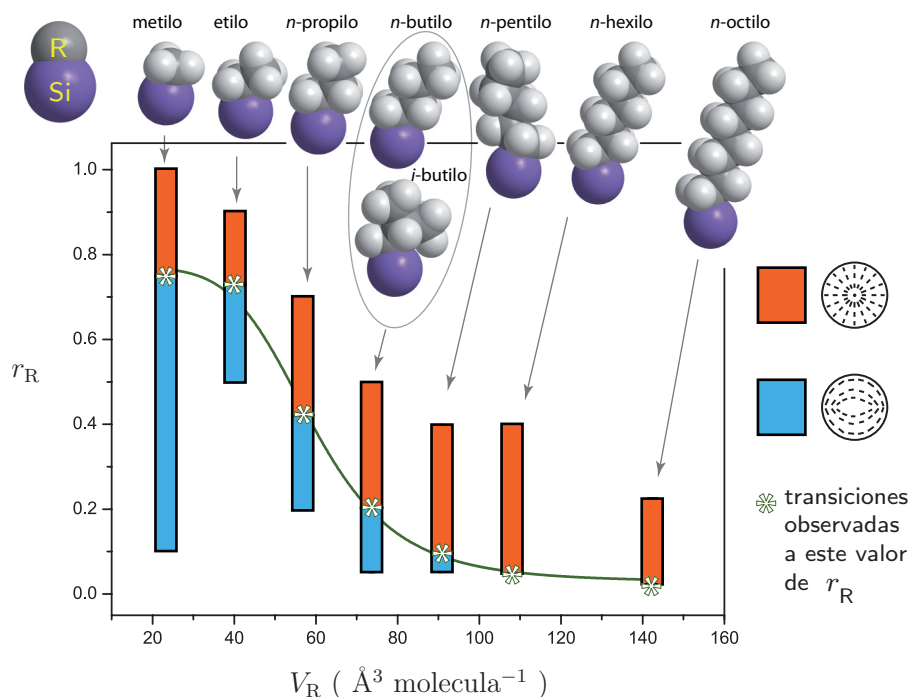


Figura 3.8 – Configuraciones moleculares del 5CB en sus dispersiones en matrices de sílice híbridas modificadas con grupos R alquílicos lineales y ramificados. Los datos de las proporciones orgánicas r_R estudiadas se presentan en el eje de las ordenadas y los volúmenes moleculares de los grupos funcionales V_R en el eje de las abscisas, con el fin de apreciar la influencia del tamaño del grupo R en las configuraciones moleculares del CL a temperatura constante.

r_R se promociona la presencia de grupos silanol (Si–OH) en la interfase matriz | CL, con el consecuente incremento de las atracciones de estos grupos Si–OH con los también polares grupos ciano ($-\text{C}\equiv\text{N}$) de las moléculas del 5CB. Esta interacción polar –formación de puentes de hidrógeno– en combinación con las interacciones no-polares establecidas entre las colas alquílicas del mesógeno 5CB y los grupos alquilo de la superficie, da lugar a un anclaje homogéneo (configuración bipolar) de las moléculas de CL en la micro-gotas (Figura 3.9 (b)). Este comportamiento de orientación molecular del CL 5CB en matrices de sílice modificadas orgánicamente, concuerda con resultados reportados para el anclaje superficial de CLs en superficies de monocapas auto-ensambladas degradadas en gradiente⁴. [62] Sin embargo, el alineamiento perpendicular del 5CB (asociado al anclaje homeotrópico) no ha

⁴Este interesante hallazgo reportado por Schwartz y Price, se realizó recubriendo una superficie con grupos alquilo de cadena larga y su posterior degradación con radiación ultravioleta (UV). La irradiación de la superficie de forma tangencial genera un gradiente en la modificación de la superficie, dado que las zonas más cercanas a la fuente UV se degradan en mayor medida. El anclaje del CL sobre estas superficies se reportó como homogéneo en las zonas más degradadas y homeotrópico en las menos degradadas.

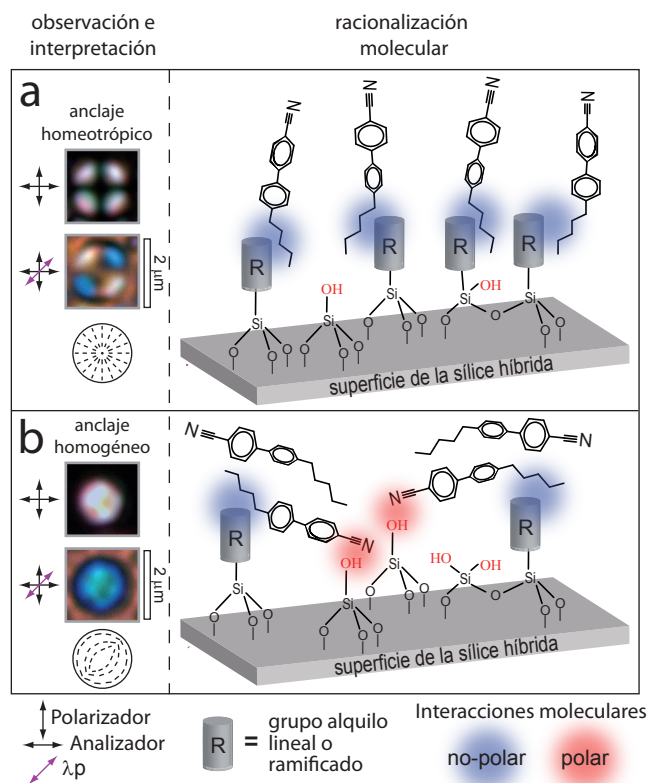


Figura 3.9 – Representación esquemática de superficies de sílice modificadas orgánicamente mostrando diferentes propiedades de anclaje superficial de moléculas de 5CB. Las fotografías mostradas fueron obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada. (a) Anclaje homeotrópico (en configuraciones radiales), como el obtenido en micro-gotas de 5CB en matrices de *n*-butil-sílice con $r_{n\text{-butil}} = 0.40$ a 293 K. (b) Anclaje homogéneo (en configuraciones bipolares), como el obtenido en micro-gotas de 5CB en matrices de *n*-butil-sílice con $r_{n\text{-butil}} = 0.10$ a 293 K.

sidio observado con anterioridad en superficies modificadas con grupos alquilo de cadenas tan cortas como con $R =$ metilo o etilo, utilizando otros métodos de modificación de superficies como las monocapas auto-ensambladas,[63] o la adsorción de surfactantes.[64] Esto último probablemente sea debido a un empaquetamiento mayor de los grupos alquilo en las matrices de sílice modificadas obtenidas mediante el método sol-gel, en el cual la matriz de sílice se forma con los grupos orgánicos directamente unidos a los monómeros precursores.

De acuerdo con la información expuesta en la Figura 3.8, puede observarse que a $T = 293$ K, la proporción necesaria para producir anclaje homeotrópico (configuración radial) es menor conforme mayor tamaño molecular (volumen molar V_R) tenga el grupo funcional alquílico R de las sílices híbridas, así por ejemplo; en las sílices funcionalizadas con $R = n\text{-propilo}$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $V_{n\text{-propil}} = 56.68 \text{ \AA}^3 \text{molécula}^{-1}$) se requiere un $r_{n\text{-propil}} = 0.425$ para observar la configuración radial, mientras que

con $R = \text{metilo } (-\text{CH}_3, V_{\text{metil}} = 22.70 \text{ \AA}^3 \text{molécula}^{-1})$ se requiere $r_{\text{metil}} = 0.750$. Esto puede explicarse del siguiente modo: a mayor tamaño del grupo funcional en la superficie de la matriz, mayor será el *apantallamiento* de las interacciones polares responsables del anclaje homogéneo (configuración bipolar) entre los grupos silanol y las moléculas de 5CB, y por lo tanto menor será la proporción r_R necesaria para *bloquear* estas interacciones polares. Adicionalmente, las interacciones de tipo van der Waals entre las colas alquílicas del 5CB y los grupos R superficiales de las sílices híbridas, son razonablemente más intensas a mayor tamaño del grupo R ; lo cual refuerza las explicaciones brindadas para el anclaje superficial del CL 5CB encapsulado en las sílices híbridas modificadas con grupos alquílicos lineales y ramificados.

3.2.2. Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con un grupo alquílico cíclico

Un comportamiento muy diferente del anclaje superficial del CL nemático 5CB, se obtuvo con las matrices de sílice funcionalizadas con el grupo (alquílico cíclico) ciclohexilo (ver estructura en Figura 3.10), en comparación con el anclaje superficial del mismo CL en las sílices híbridas con grupos alquílicos lineales y ramificados, debido a que en estas muestras y para todas las proporciones orgánicas estudiadas ($r_{\text{ciclohexil}} = 0.05 - 0.50$), solamente se observó la configuración bipolar (anclaje homogéneo) del 5CB encapsulado (Figura 3.11(a)). Este comportamiento del anclaje superficial es radicalmente diferente al obtenido en las sílices funcionalizadas con grupos n -hexilo, en las que el anclaje superficial homeotrópico (configuraciones radiales) se observa en matrices con proporciones orgánicas $r_{n\text{-hexil}} \geq 0.05$ a 298 K.

Una posible explicación para el anclaje homogéneo obtenido por el 5CB encapsulado en las matrices de ciclohexil-sílices, es que este grupo funcional adopta predominantemente una conformación axial con respecto al grupo sililo, produciendo una orientación aproximadamente paralela del grupo ciclohexilo con respecto a la superficie de la sílice híbrida (Figura 3.11(b)). Esta conformación espacial puede producir el anclaje superficial homogéneo, debido a las interacciones cohesivas entre las colas alquílicas de las moléculas de 5CB y los grupos ciclohexilo en la superficie (ver Figura 3.11(b)). Un comportamiento similar se ha reportado para el anclaje superficial producido en un CL nemático encapsulado en un poli(acrilato) con un grupo lateral de isobornilo,[65] el cual contiene el anillo del ciclohexilo.

3.2.3. Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con grupos aromáticos

Los matrices híbridas usadas en el encapsulamiento del CL 5CB estudiadas en las secciones previas son todas sílices funcionalizadas con grupos alquílicos saturados. En esta Sección se explora el efecto de las funcionalizaciones de las matrices con grupos insaturados aromáticos sobre el anclaje superficial (configuración molecular) del 5CB.

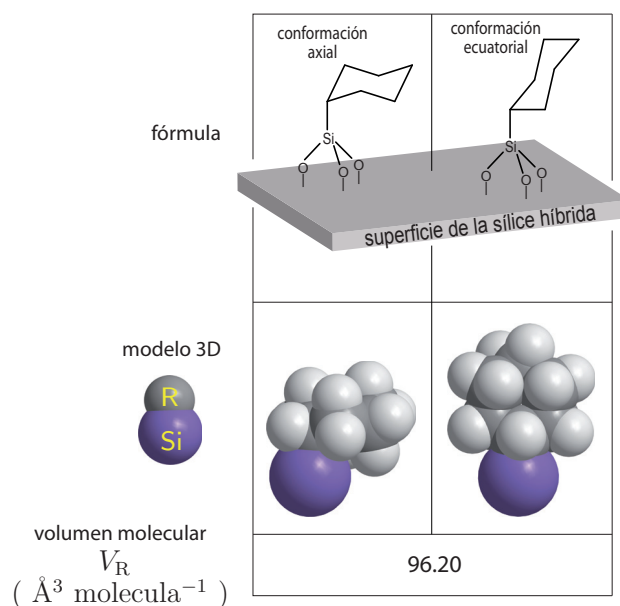


Figura 3.10 – Grupo funcional ciclohexilo (alquilo cíclico). Se muestran las dos posibles conformaciones estructurales: axial y ecuatorial. El volumen molecular del grupo funcional se calculó mediante el método aditivo del volumen de van der Waals. [61]

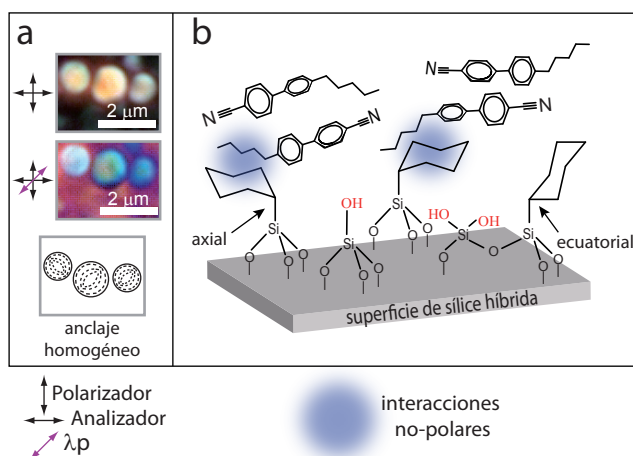


Figura 3.11 – (a) Configuraciones bipolares (anclaje homogéneo) obtenido en microgotas de 5CB encapsuladas en una matriz de ciclohexil-sílice con $r_{\text{ciclohexil}} = 0.50$ at 298 K. (b) El anclaje homogéneo puede ser atribuido a la obtención predominante de la conformación axial del grupo ciclohexilo en la superficie de las sílices híbridas. Las fotografías mostradas fueron obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada.

El anclaje superficial del 5CB que se obtiene en las matrices de sílice híbridas funcionalizadas con los grupos aromáticos fenilo, benzilo, *p*-tolilo y 2-tienilo (ver estructuras en la Figura 3.12), es el anclaje homogéneo (alineamiento paralelo de

las moléculas de CL con respecto a la superficie de confinamiento). Esta orientación superficial del CL se deduce mediante la observación de las gotas bipolares obtenidas en todos los casos y para todas las proporciones orgánicas estudiadas ($r_{\text{fenil}} = 0.25, 0.50$, and $r_{\text{R}} = 0.25$ for R = benzilo, *p*-tolilo y 2-tienilo), en todo el intervalo de temperaturas en que el CL 5CB es nemático.

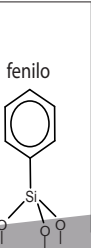
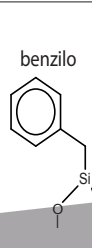
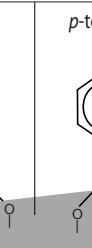
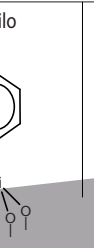
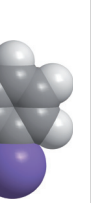
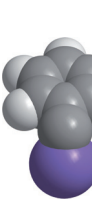
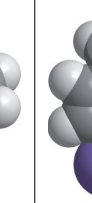
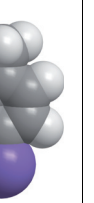
	fenilo	benzilo	<i>p</i> -tolilo	2-tienilo
fórmula				
modelo 3D				
volumen molecular V_{R} ($\text{\AA}^3 \text{molecula}^{-1}$)	76.12	93.11	94.64	67.29

Figura 3.12 – Grupos funcionales aromáticos estudiados. Los volúmenes moleculares de los grupos funcionales se calcularon mediante el método aditivo del volumen de van der Waals. [61]

Las proporciones orgánicas r_{R} estudiadas (mencionadas anteriormente) son significativas para demostrar las diferencias entre el anclaje superficial ejercido por los grupos aromáticos y los grupos alifáticos (alquílicos) lineales y ramificados, dado que estos grupos alifáticos con tamaños moleculares similares (*n*-pentilo) e incluso menores (*n*-butilo, *i*-butilo), en las mismas condiciones de temperatura y misma proporción r_{R} producen configuraciones radiales (anclaje homeotrópico) en las gotas del 5CB encapsulado en tales matrices.

Para la matriz de fenil-sílice, la orientación molecular que produce sobre el 5CB (paralela con respecto a la superficie), es congruente con la organización perpendicular (en forma de T) que se obtiene entre moléculas de benceno en los estados cristalino y líquido, y en mezclas de benceno,[66, 67] dado que si se establece esta estructuración molecular entre los fenilos del 5CB (del grupo bifenilo central de la molécula) y los fenilos superficiales (de la matriz), se obtendría el alineamiento paralelo de las moléculas del CL. Este tipo de interacciones además puede apli-

carse para los otros grupos funcionales aromáticos estudiados (benzilo, *p*-tolilo y 2-tienilo), ya que dichas interacciones han sido reportadas entre otros sistemas aromáticos, tales como en las estructuras cristalinas de complejos proteínicos entre los aminoácidos aromáticos de la proteína y anillos aromáticos o heteroaromáticos de diferentes ligandos.[68, 69, 70].

Las interacciones entre grupos aromáticos son también las responsables del anclaje homogéneo de CLs que contienen el grupo central de bifenilo (como el 6CB o el 7CB, ver cuadro 2.1) obtenido sobre sustratos de poli(estireno) y de poli(imidas) (ambos poseen grupos aromáticos y son utilizados en el alineamiento de CLs en dispositivos de visualización⁵). Este anclaje superficial homogéneo es explicado en términos de las interacciones entre los sistemas π (enlaces dobles) de las partes aromáticas en los polímeros y en las moléculas de CL.[71] Las interacciones entre sistemas π (fenilos del CL 5CB y grupos aromáticos superficiales), se representa en la Figura 3.13.

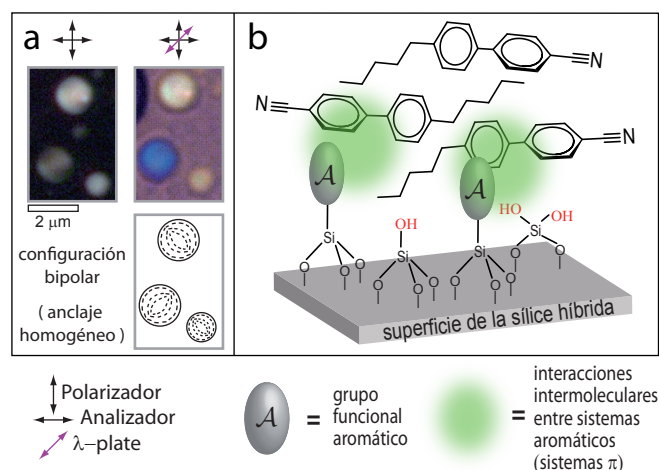


Figura 3.13 – Interacciones moleculares en sílices híbridas modificadas con grupos aromáticos. Las fotografías mostradas fueron obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada. (a) Texturas de micro-gotas de 5CB dispersas en la matriz *p*-tolil-sílice ($r_{p\text{-tolil}} = 0.25$) a 298 K, mostrando configuraciones bipolares. (b) El anclaje homogéneo se atribuye a las interacciones entre los sistemas π de las moléculas de 5CB y de los grupos funcionales en la superficie de la matriz.

3.2.4. Configuraciones 5CB en sílices híbridas con grupos olefínicos

Se estudió el anclaje superficial del CL 5CB en matrices funcionalizadas con grupos olefínicos, con el fin de profundizar en el conocimiento de las interacciones moleculares entre el CL y grupos funcionales con sistemas insaturados (sistemas π). Los grupos funcionales olefínicos o alqueno estudiados fueron el vinilo y el alilo

⁵En inglés: *liquid crystals displays*.

(ver estructuras en la Figura 3.14), los cuales son análogos a los grupos alquílicos etilo y propilo respectivamente, pero con enlaces dobles (insaturaciones) terminales.

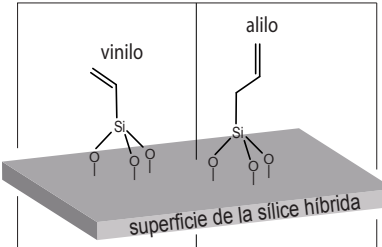
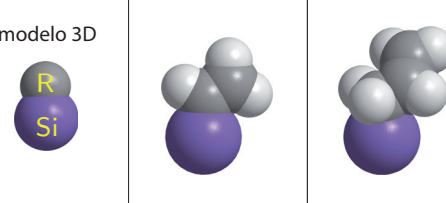
fórmula			
modelo 3D			
volumen molecular V_R ($\text{Å}^3 \text{ molecula}^{-1}$)	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 50%;">33.89</td> <td style="width: 50%;">50.88</td> </tr> </table>	33.89	50.88
33.89	50.88		

Figura 3.14 – Grupos funcionales olefínicos (alqueno) estudiados. Los volúmenes moleculares de los grupos funcionales se calcularon mediante el método aditivo del volumen de van der Waals. [61]

Las micro-gotas de 5CB dispersas en las matrices de sílice funcionalizadas con los grupos vinilo y alilo, mostraron configuraciones bipolares (anclaje homogéneo) en todas las proporciones orgánicas preparadas ($r_{\text{vinil}} = 0.50-1.00$ y $r_{\text{alil}} = 0.10-0.50$) y en todo el intervalo de temperaturas en que el CL 5CB es nemático. Este anclaje superficial homogéneo ejercido por los grupos funcionales vinilo y alilo, difiere significativamente del anclaje superficial obtenido en las sílices funcionalizadas con los grupos alquílicos correspondientes etilo y propilo, respectivamente; dado que en estas últimas se obtienen configuraciones radiales (anclaje homeotrópico) para las proporciones $r_{\text{etil}} \geq 0.725$ y $r_{n\text{-propil}} \geq 0.425$, a 293 K (ver sección 3.2.1). Mientras que en las sílices funcionalizadas con los grupos olefínicos las configuraciones radiales no se obtienen, aun utilizando las proporciones de $r_{\text{vinil}} = 1.00$ y $r_{\text{alil}} = 0.50$ (se intentó subir el valor de esta proporción, sin embargo no se obtuvieron matrices que produjeran separación de fases con el CL).

Este comportamiento orientacional del CL 5CB en las matrices de sílice con grupos alqueno puede explicarse en términos de las interacciones intermoleculares entre los sistemas π en los grupos olefínicos de la superficie de las matrices y el grupo central bifenilo en las moléculas de 5CB (ver Figura 3.15). Siendo estas interacciones intermoleculares similares a las que se han descrito como origen del anclaje

superficial del 5CB en las sílices híbridas con grupos aromáticos (ver sección 3.2.3). Esta clase de interacciones intermoleculares cohesivas entre grupos aromáticos y olefínicos, se han detectado en mezclas de 1-hexeno con benceno,[72] por que es muy razonable pensar que estas mismas interacciones explican el anclaje superficial del 5CB en las matrices de sílice funcionalizadas con los grupos vinilo y alilo.

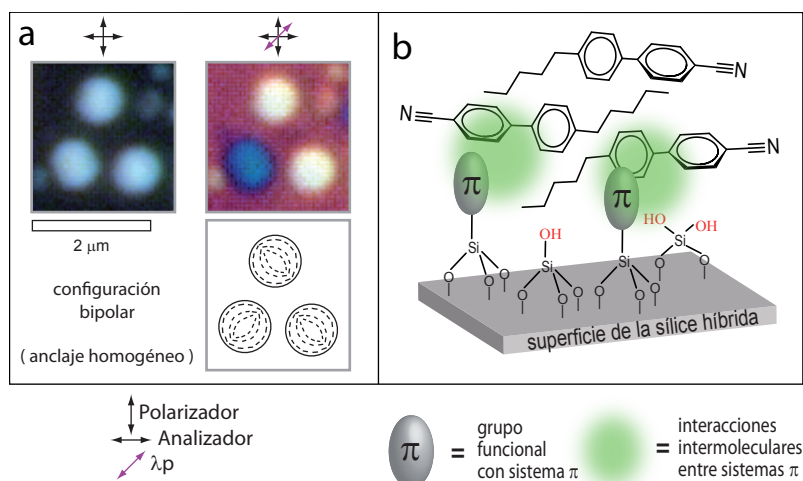


Figura 3.15 – Interacciones moleculares en sílices híbridas modificadas con grupos olefínicos. Las fotografías mostradas fueron obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada. (a) Texturas de micro-gotas de 5CB dispersas en la matriz alil-sílice ($r_{\text{alil}} = 0.50$) a 294 K, mostrando configuraciones bipolares. (b) El anclaje homogéneo se atribuye a las interacciones entre los sistemas π de las moléculas de 5CB y de los grupos funcionales en la superficie de la matriz.

3.2.5. Configuraciones del 5CB en sílices híbridas con grupos polares

Otras matrices de sílice híbrida interesantes de estudiar, son aquellas funcionalizadas con grupos orgánicos con una parte polar, dado que estos grupos funcionales podrían establecer interacciones moleculares con el CL diferentes a las estudiadas en Secciones anteriores. Por lo tanto para ampliar los estudios sobre el anclaje superficial del CL 5CB en matrices de sílice híbridas se investigaron las dispersiones del CL en matrices funcionalizadas con grupos alquílicos modificados del tipo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{X}$, donde X es un grupo polar, como en el caso de: el 3-cianopropilo, el 3-mercaptopropilo y el 3-cloropropilo; o con grupos alifáticos fluorados como el 3,3,3-trifluoropropilo y el 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo. Las estructuras moleculares de estos grupos funcionales se muestran en la Figura 3.16

Se observó que las micro-gotas del CL 5CB dispersas en las matrices de sílice funcionalizadas con los grupos 3-cianopropilo (propil-CN), 3-mercaptopropilo (propil-SH) y 3-cloropropilo (propil-Cl), se obtuvieron configuraciones bipolares (anclaje homogéneo) en todas las proporciones orgánicas preparadas ($r_{\text{R}} = 0.10, 0.30, 0.50$ y 0.70)

	3-cianopropilo	3-mercaptopropilo	3-cloropropilo	3,3,3-trifluoro-propilo	1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo
fórmula					
modelo 3D					
volumen molecular V_R ($\text{Å}^3 \text{molecula}^{-1}$)	75.37	75.54	70.26	68.00	190.63

Figura 3.16 – Grupos funcionales estudiados con terminaciones polares. Los volúmenes moleculares de los grupos funcionales se calcularon mediante el método aditivo del volumen de van der Waals. [61]

para $R = \text{propil-CN}$, propil-SH ; y $r_{\text{propil-Cl}} = 0.30$), en todo el intervalo de temperaturas en que el CL 5CB es nemático. El anclaje superficial homogéneo ejercido por los grupos funcionales 3-cianopropilo y 3-mercaptopropilo,⁶ difiere significativamente del anclaje superficial obtenido en las sílices funcionalizadas con el grupo n -propilo ($X = \text{H}$).⁷ La diferencia radica en que en las matrices con n -propilo se obtienen configuraciones radiales (anclaje homeotrópico) para las proporciones $r_{n\text{-propil}} \geq 0.425$, a 293 K (ver sección 3.2.1), mientras que en las sílices funcionalizadas con los grupos que tienen las terminaciones polares las configuraciones radiales no se obtienen, aun funcionalizando las matrices de sílice con proporciones tan grandes como $r_{\text{propil-CN}} = r_{\text{propil-SH}} = 0.70$.

El anclaje homogéneo observado en las matrices modificadas con grupos 3-

⁶La discusión no puede extenderse a las matrices funcionalizadas con el 3-cloropropilo, debido a que no se obtuvo ninguna muestra con mayores proporciones $r_{\text{propil-Cl}}$, ya que no se producía separación de fases del CL 5CB en los respectivos geles.

⁷La comparación en el caso de la funcionalización con 3-cianopropilo podría hacerse con el grupo n -butilo, dado que el 3-cianopropilo posee 4 carbonos; pero en todo caso la discusión desarrollada en la comparación con el n -propilo es totalmente congruente a la que se puede establecer al usar el n -butilo como referente.

cianopropilo y 3-mercaptopropilo, puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno con los grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) de la superficie de la sílice híbrida, tal como lo ilustra la Figura 3.17. La formación de estos puentes de hidrógeno, llevan a estos grupos funcionales a adoptar una orientación paralela a la superficie, lo que provoca el anclaje homogéneo del CL.

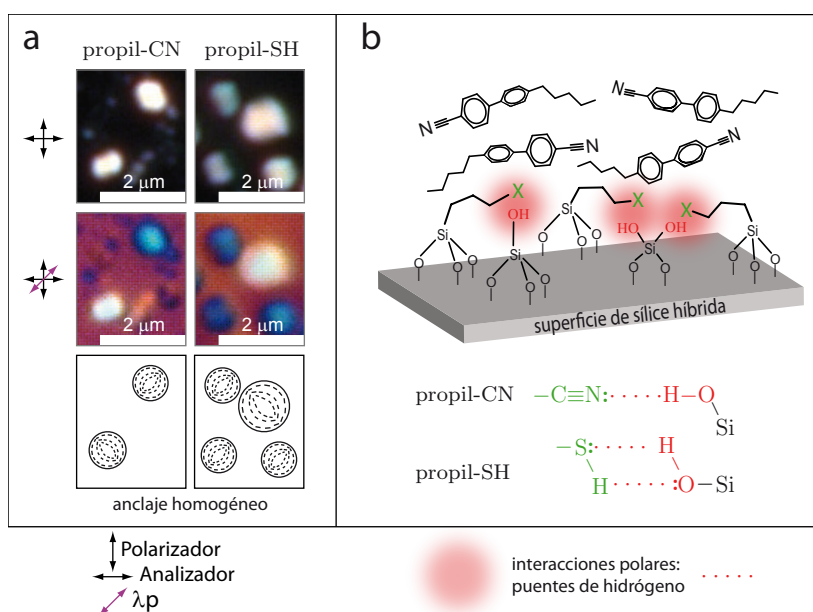


Figura 3.17 – Interacciones moleculares en sílices híbridas modificadas con los grupos 3-cianopropilo (propil-CN) y 3-mercaptopropilo (propil-SH). Las fotografías mostradas fueron obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada. (a) Texturas de micro-gotas de 5CB dispersas en las matrices de sílice híbridas con $r_{\text{propil-CN}} = 0.50$, y $r_{\text{propil-SH}} = 0.50$ a 293 K, mostrando configuraciones bipolares. (b) El anclaje homogéneo se atribuye a la orientación paralela con respecto a la superficie de la matriz, de los grupos funcionales de las sílices, debido a la formación de puentes de hidrógeno de estos grupos con los silanoles superficiales.

Se observó que a $T = 293$ K, el anclaje superficial del 5CB disperso en las sílices modificadas con los grupos funcionales fluorados 3,3,3-trifluoropropilo (propil- F_3) y 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo (C_8F_{13}), es muy similar al que se produce en las sílices modificadas con los grupos n -propilo y n -octilo respectivamente, tal como se puede observar en la Figura 3.18 para el caso del 5CB disperso en matrices de sílice funcionalizadas con $\text{R} = \text{C}_8\text{F}_{13}$. La única diferencia entre los anclajes superficiales ejercidos por el n -octilo y el C_8F_{13} , radica en que a una proporción orgánica $r_{\text{R}} = 0.025$ y 0.050 , el grupo alquilo hidrogenado produce micro-gotas de 5CB radiales, mientras que el grupo perfluorado produce micro-gotas bipolares. Sin embargo esta diferencia no es muy significativa si se toma en consideración que un incremento pequeño de la proporción r_{R} (hasta 0.100) ocasiona que ambos grupos funcionales den las mismas configuraciones del CL en las respectivas sílices híbridas.

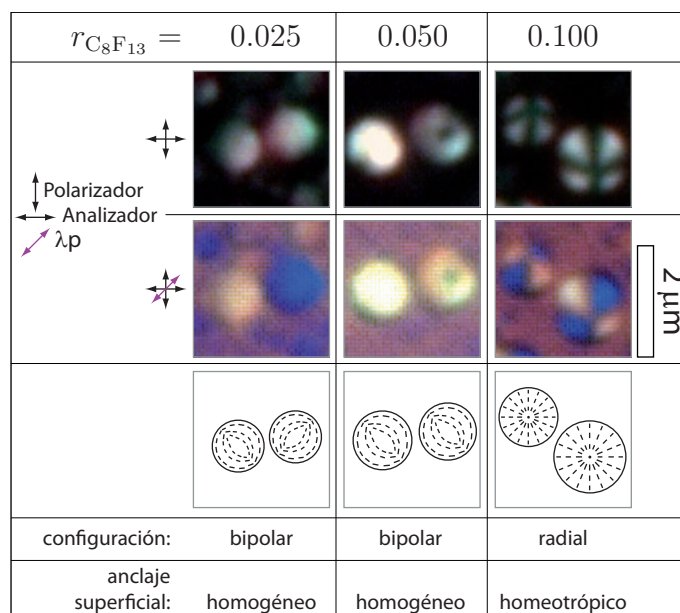


Figura 3.18 – Configuraciones moleculares del CL nemático 5CB disperso como microgotas en sílices híbridas con el grupo funcional 1H,1H,2H,2H-perfluorooctilo (C_8F_{13}). Las fotografías mostradas fueron obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada.

Las similitudes reportadas entre el anclaje superficial del 5CB obtenido en las sílices funcionalizadas con grupos alquilo hidrogenados y fluorados, representan un resultado interesante, dado que las cadenas alifáticas fluoradas muestran repulsiones moleculares hacia las cadenas alifáticas hidrogenadas (como la del grupo n -pentilo del 5CB). En general las sustancias fluoradas son muy hidrofóbicas (y por tanto muestran repulsiones moleculares hacia sustancias polares como el agua) además de oleofóbicas (muestran repulsión hacia sustancias no polares como α -alcanos, alquenos, arenos—). Y este comportamiento molecular se debe a las diferencias entre los átomos de flúor (F) e hidrógeno (H): el F es de mayor tamaño lo que se expresa en una mayor área de sección transversal en las cadenas fluorocarbonadas frente a las hidrocarbonadas ($28.3 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$ versus $18.5 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$); [73] los átomos de F debido a su alta electronegatividad crean un denso *escudo* electrónico alrededor de la cadena de carbonos; [74] por otro lado, la polarizabilidad del F es menor que la del H, lo que hace que las energías cohesivas sean menores en las sustancias fluoradas.

A pesar de que las interacciones moleculares entre los grupos funcionales fluorados y las moléculas de CL 5CB deben ser más débiles que las que se establecen entre el 5CB y los respectivos grupos alquilo (hidrogenados), el tipo de interacciones debe ser el mismo: fuerzas débiles de *dispersión* de van der Waals. Además, debido a la baja polarizabilidad del flúor, las cadenas alifáticas fluoradas interactúan muy débilmente con los grupos polares de la superficie de la sílice (silanoles). Con lo cual,

el alineamiento de estos grupos funcionales con respecto a la superficie de la sílice híbrida debe ser muy similar al que se obtiene en las sílices funcionalizadas con los grupos alquilo hidrogenados. Por lo que estas similitudes entre los grupos funcionales alquilo hidrogenados y fluorados, deben ser las responsables de que ambas matrices produzcan el mismo tipo de anclaje superficial sobre el CL 5CB. Las similitudes entre los anclajes superficiales producidos por entidades moleculares análogas fluoradas y no-fluoradas (hidrogenadas), se ha reportado en el encapsulamiento de una mezcla de CL cianobifenilos (nCBs) en las cavidades cilíndricas de una membrana funcionalizada con ácidos alcanóicos y los respectivos ácidos perfluoro-alcanóicos, [75, 76] lo cual refrenda los hallazgos experimentales aquí reportados, obtenidos en las matrices de sílice modificadas con grupos fluorados.

3.2.6. Configuraciones de otros CLs en matrices de sílice funcionalizadas con metilo

Con el objeto de profundizar en el conocimiento sobre las diferentes configuraciones moleculares de CLs en las matrices híbridas, se estudiaron las configuraciones de otros CLs: el 4-*n*-hexil-4'-cianobifenilo (6CB) y el 4-*n*-octil-4'-cianobifenilo (8CB) obtenidas al encapsular estas sustancias mesomórficas en metil-sílices con distintas proporciones de metilo ($r_{\text{metil}}=0.50-1.00$). Tanto el 6CB como el 8CB manifiestan la condición de CL a la temperatura de 298 K, sin embargo, mientras el 6CB es un CL nemático a esta temperatura, el 8CB se presenta como un CL esméctico A (ver Tabla 2.1 con datos de las transiciones y estructuras).

Se observó que ambos CLs mostraron un comportamiento prácticamente igual al obtenido con el 5CB en las dispersiones con las mismas matrices híbridas: a 298 K, se aprecia una transición desde la configuración bipolar (anclaje homogéneo) a la radial (anclaje homeotrópico), al pasar de la proporción $r_{\text{metil}}=0.70$ a $r_{\text{metil}}=0.80$ (ver Figura 3.19). Esta similitud en los anclajes superficiales observados entre el 5CB, el 6CB y el 8CB, al dispersarse como microgotas en las metil-sílices, está claramente relacionada con el parecido estructural de las moléculas de los CLs; de modo que las configuraciones de estos quedan determinadas mediante el establecimiento del mismo tipo de interacciones moleculares.

Por lo tanto, estas observaciones refuerzan el razonamiento en términos de interacciones moleculares CL-superficie, para la explicación del anclaje superficial de los CLs en las sílices híbridas.

3.3. Transiciones del anclaje superficial al cambiar la temperatura

Otra parte de las investigaciones sobre el anclaje superficial del CL en las matrices de sílice híbridas, es el que se dedica al estudio de la influencia de la temperatura sobre las configuraciones moleculares del CL encapsulado.

La variación de la temperatura produce variaciones en las configuraciones mo-

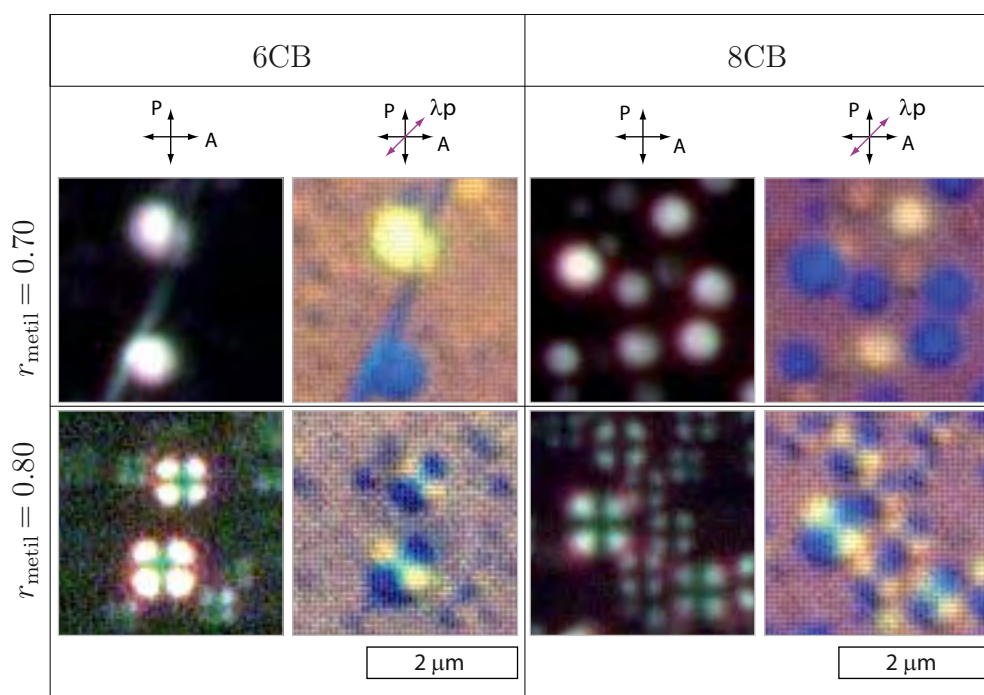


Figura 3.19 – Configuraciones moleculares de los CLs 6CB y 8CB dispersos como microgotas en sílices híbridas funcionalizadas con metilo. Las imágenes se han obtenido mediante microscopía óptica de luz polarizada, con las orientaciones mostradas del polarizador P, analizador A y λp .

leculares del CL encapsulado en las matrices, tal y como lo muestra la Figura 3.6 para las configuraciones del 5CB encapsulado en la metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 1.00$. Estos cambios en las configuraciones del CL se observan en todas las matrices de sílice híbrida que producen configuraciones radiales del CL nemático 5CB a bajas temperaturas. En esta Sección se describen y modelizan estas transiciones entre configuraciones moleculares para el 5CB disperso en las matrices de sílice híbridas funcionalizadas con los grupos R alquílicos lineales y ramificados (ver Sección 3.2.1).

La observación de estas transiciones se llevó a cabo utilizando la placa para controlar la temperatura descrita en la Sección 2.2.3, las muestras (películas delgadas de las dispersiones de CL) fueron colocadas sobre esta placa y calentadas por encima de la temperatura de isotropización del CL, para posteriormente ser enfriadas lentamente ($dT/dt \approx -0.3 \text{ K min}^{-1}$), mientras se observaron los cambios en las texturas del CL encapsulado.

Un ejemplo del análisis de las configuraciones moleculares del 5CB encapsulado en una sílice funcionalizada con un grupo alquílico lineal se muestra en la Figura 3.20. En este caso el grupo R es el n -pentilo, las imágenes mostradas en esta Figura corresponden a un experimento en el que la dispersión de CL se enfrió lentamente desde la fase isotrópica (a1, a2, d), puede apreciarse la obtención de configuraciones bipolares (anclaje homogéneo) a altas temperaturas del intervalo

nemático (b1, b2, e) y de configuraciones radiales (anclaje homeotrópico) a bajas temperaturas del intervalo nemático (c1, c2, f).

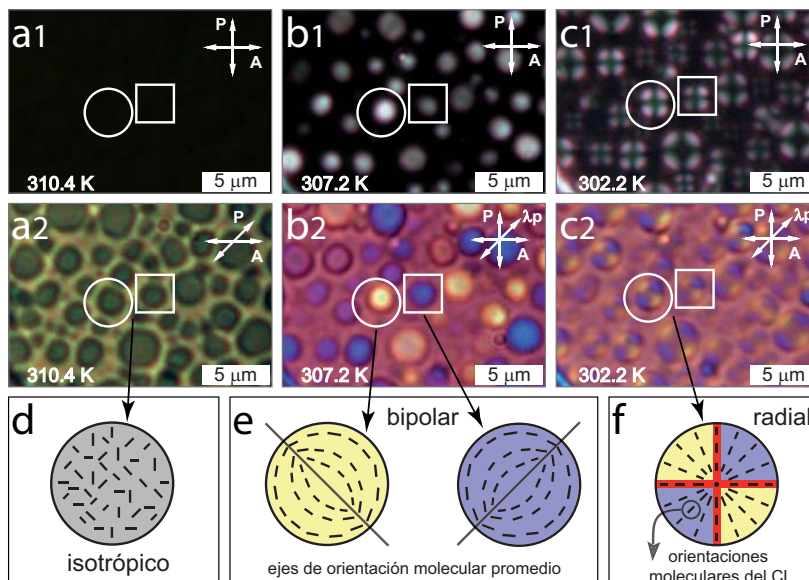


Figura 3.20 – Texturas de las micro-gotas del CL 5CB dispersas en una matriz de *n*-pentil-sílice ($r_{n\text{-pentyl}} = 0.20$). (a1, b1, c1) Texturas obtenidas con el polarizador P y el analizador A cruzados. (a2, b2, c2) Texturas observadas después de la inserción de un retardador de onda completa λ_p , entre la muestra y el analizador A. Interpretación de las configuraciones moleculares del CL en las micro-gotas: (d) estado isotrópico, (e) configuración bipolar y (f) configuración radial. Las gotas marcadas con un círculo (○) y un cuadrado (□) representan las mismas gotas a través de las diferentes fotografías.

Las transiciones entre las configuraciones, se muestran con mayor detalle en la Figura 3.21, para las micro-gotas del CL 5CB encapsulado en una matriz de metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.90$. Cuando la temperatura está por encima del intervalo nemático, las gotas de CL no son observables en el microscopio con el polarizador y el analizador cruzados, dando un campo de observación totalmente negro, tal como se observa en la Figura 3.21 (a).

Un enfriamiento lento de las muestras revela una transición desde la fase isotrópica a la configuración bipolar, que se aprecia mediante la aparición de gotas luminosas en el campo de observación oscuro (Figura 3.21 (b,c)). Un enfriamiento adicional de las películas revela una segunda transición de la configuración del CL, en la cual los puntos luminosos se transforman rápidamente en *cruces de Malta*, las cuales implican la transición a la configuración radial (ver Figura 3.21 (d,e)).

La configuración molecular del CL encapsulado está controlada por el anclaje superficial, por ende, los cambios observados en las configuraciones son interpretados como *transiciones de anclaje superficial* del CL.

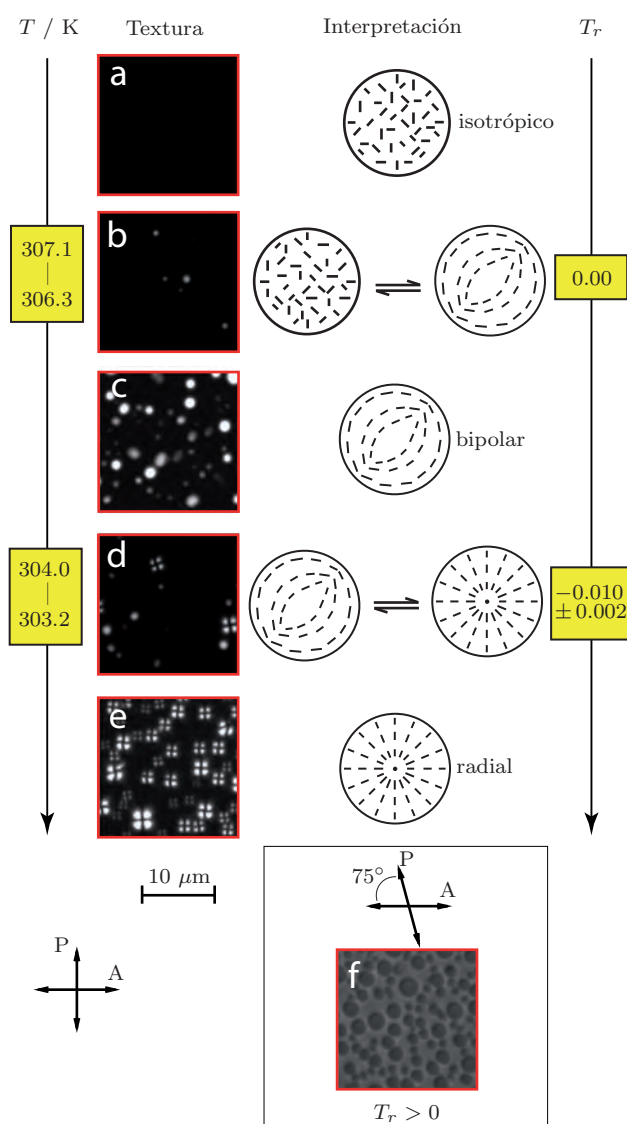


Figura 3.21 – (a,b,c,d,e) Texturas de micro-gotas del CL 5CB obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada (con el polarizador P y el analizador A cruzados a 90°) a diferentes temperaturas. La matriz de encapsulamiento es una metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.90$. También se muestran las respectivas interpretaciones en términos de la configuración molecular del CL. (f) Imagen de las micro-gotas obtenida con el CL en el estado isotrópico, capturada con P y A cruzados a 75° .

3.3.1. Corrección de las temperaturas de las transiciones de anclaje superficial

En la mayoría de los casos la temperatura de transición nemática-isotrópica (T_{NI}) del CL encapsulado en las matrices de sílice híbridas es hasta 3 K menor

que la respectiva temperatura reportada para el 5CB puro ($T_{NI} = 308$ K). Esto probablemente se deba a la presencia oligómeros no enlazados a la matriz de sílice, formados en el proceso sol-gel y disueltos en el CL. Por lo tanto, con la finalidad de usar las magnitudes físicas reportadas del 5CB (constantes elásticas, etc.) necesarias para los cálculos teóricos (modelización de los resultados experimentales), estas propiedades físicas se re-escalan de acuerdo a las nuevas temperaturas de la transición nemática–isotrópica,[77] específica para el CL disperso en cada matriz. Esto significa que las propiedades físicas del 5CB encapsulado serán consideradas iguales a las del 5CB puro a las temperaturas reducidas T_r ($= (T - T_{NI})/T_{NI}$) correspondientes. Nótese que T_r es siempre un valor negativo en el intervalo de temperaturas nemático del CL.

Los valores experimentales de las temperaturas reducidas de transición de anclaje superficial (T_r^* , en las que ocurren cambios de configuración molecular), están representadas gráficamente en la Figura 3.22 (a) para el 5CB disperso en matrices de sílice funcionalizadas con grupos R alquílicos lineales y ramificados. Éstas gráficas representan *diagramas de anclaje superficial* (análogos a los diagramas de fase) del CL nemático 5CB micro-encapsulado en esas series de sílices híbridas. En la Figura 3.22 (b) se han aislado los datos para el 5CB disperso en las matrices de sílice con $R = n$ -propilo, en aras de simplificación para la examinación de tendencias generales. En la Figura 3.22 (c) se muestran las dos tendencias generales observadas: a temperatura constante, la configuración radial se favorece al incrementarse el contenido orgánico de la sílice y para una composición química (r_R) en particular, la configuración bipolar se favorece al aumentar la temperatura. Esta última tendencia ha sido explicada en términos de una ganancia entrópica asociada al mayor volumen disponible para moléculas nemáticas alargadas (como el 5CB) en contacto con la matriz, con una orientación paralela con respecto a la superficie de confinamiento⁸. [78]

3.3.2. Modelización de las transiciones de anclaje superficial

Con la finalidad de brindar una descripción cuantitativa del fenómeno de transición observado, se utilizará el concepto de la *longitud de extrapolación del anclaje superficial*. [8] Este concepto desarrollado por P. G. de Gennes para explicar el rol del anclaje en una celda de CL nemático, ha sido extendida para explicar transiciones de anclaje molecular de CLs confinados en gotas esféricas,[77] y canales cilíndricos.[79] En tales casos de confinamiento, las transiciones de anclaje han sido explicadas en términos de la cantidad adimensional $\frac{RW}{K}$, donde R es el radio de la gota o del canal cilíndrico, W es la intensidad del anclaje superficial del modelo de Rapini-Papoular y K es una constante elástica de Frank del CL. La cantidad $\frac{K}{W}$ representa la longitud de extrapolación del anclaje superficial. Existe un valor

⁸Esto puede entenderse desde el punto de vista termodinámico, si se toma en cuenta que los procesos de expansión (ganancia de volumen) involucran *per se* un aumento de entropía.

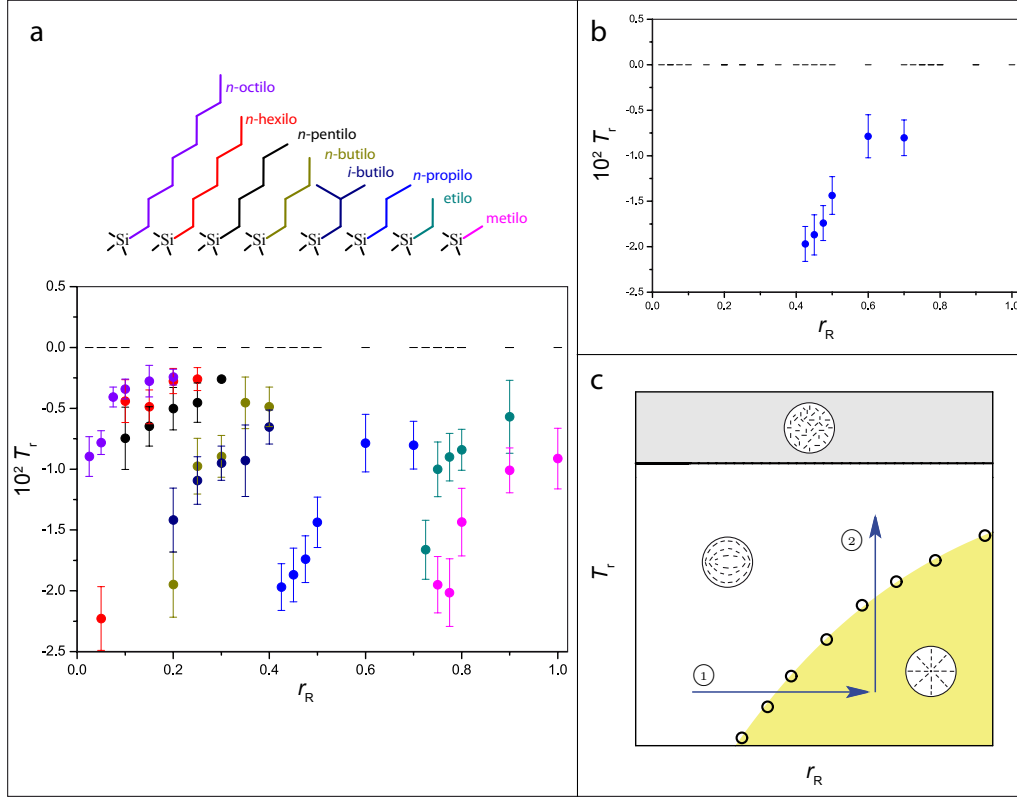


Figura 3.22 – (a) Temperaturas reducidas de transiciones de anclaje superficial. Las barras en cada punto representan las incertidumbres de los valores experimentales. (b) Datos aislados de las transiciones observadas en el CL nemático 5CB disperso en una serie de sílices híbridas funcionalizadas con el grupo *n*-propilo. (c) Configuraciones moleculares de las zonas características observadas en los diagramas de anclaje superficial: amarillo \Rightarrow radial, blanco \Rightarrow bipolar, y gris \Rightarrow fase isotrópica. Se muestran las tendencias generales: ① a temperatura constante y ② a composición química constante.

crítico ϕ de la razón adimensional mencionada ($\frac{RW}{K} = \phi$, siendo ϕ una constante positiva), para el cual ocurre una transición de anclaje superficial.

La variación relativa de la intensidad del anclaje superficial y la constante elástica del CL con la temperatura, explica los cambios en el anclaje de las moléculas nemáticas en la superficie, adicionalmente, la composición química de la superficie de sílice modificada afecta también este anclaje superficial. Por lo tanto para describir los fenómenos de transición del anclaje, ambas variables deben tomarse en consideración, o sea, la temperatura y la composición química de la matriz:

$$\frac{RW(r_R, T_r)}{K(T_r)} = \phi. \quad (3.1)$$

La constante elástica K es una propiedad física del CL, por lo tanto es solamente función de la temperatura reducida (T_r). Mientras que la intensidad del anclaje superficial W depende tanto de la superficie de encapsulamiento (matriz) como del

CL, por lo tanto su valor es función tanto de la temperatura reducida como de la composición química de la superficie de la matriz de sílice híbrida (r_R). Se puede asumir que el radio de las micro-gotas de CL es constante, dado que en todas las muestras la distribución de los tamaños es estrecha con un radio de gota promedio $R \sim 1 \mu\text{m}$. Además, se desprecia la expansión térmica del material compuesto (sílice + CL) y por tanto, se concluye que la temperatura no afecta el tamaño de las gotas de CL. Se ha encontrado que para moléculas nematógenas elongadas (como el 5CB), la intensidad del anclaje superficial W es proporcional al parámetro de orden S ($W \propto S$), [80] mientras que la constante elástica es proporcional al cuadrado del parámetro de orden ($K \propto S^2$). [8] La variación del parámetro de orden con la temperatura se ha descrito mediante la ecuación de Haller: [81, 82]

$$S(T) = S_0 \left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)^F = S_0(-T_r)^F, \quad (3.2)$$

donde T_{NI} es la temperatura de transición nemática–isotrópica del CL, S_0 y F son constantes.

Estudios previos, [77] han reportado que la intensidad del anclaje superficial de un CL nemático encapsulado en polímeros de poliuretano varía aproximadamente de forma lineal con la proporción molar del pre-polímero de isocianato en las mezclas con el agente de entrecruzamiento polioli usado en la preparación. Este hecho brinda la idea de que, para el 5CB encapsulado en las matrices de sílice híbridas, es razonable suponer una variación lineal de la intensidad del anclaje superficial con la proporción del componente orgánico r_R (composición química). Esta suposición en combinación con la variación de W con la temperatura se expresa en la siguiente ecuación:

$$W(r_R, T_r) = a r_R + b(-T_r)^F + c, \quad (3.3)$$

donde a , b y c son constantes.

La variación de las constantes elásticas de Frank del CL 5CB con la temperatura se ajustó con los modelos $K_i(T_r) = A_i(-T_r)^{2F}$, donde las A_i son constantes ($i = 1, 2, 3$, para las deformaciones elásticas *splay*, *twist* y *bend* respectivamente). Estas ecuaciones se obtienen considerando la proporcionalidad $K \propto S^2$ y la ecuación de Haller (ecuación 3.2). Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 3.23. Para los cálculos se utilizará una aproximación de una constante elástica, la cual se estima a partir del promedio de las tres constantes mencionadas:

$$K(T_r) = A(-T_r)^{2F}, \quad (3.4)$$

donde $A = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{3}$.

Sustituyendo las ecuaciones 3.3 y 3.4 en la ecuación 3.1, y resolviendo para $T_r = T_r^*$, o sea, a las temperaturas en las que ocurren transiciones de anclaje superficial, se obtiene la siguiente expresión:

$$T_r^* = - \left(\zeta_1 + \sqrt{\zeta_2 + \zeta_3 r_R} \right)^{\frac{1}{F}}, \quad (3.5)$$

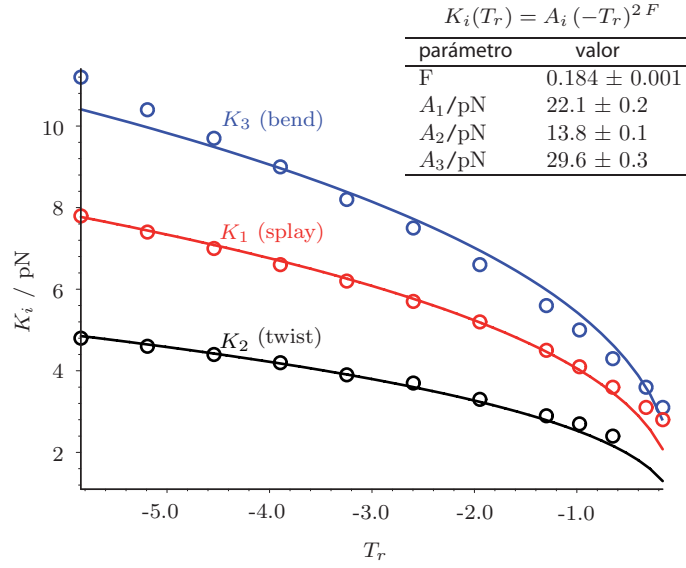


Figura 3.23 – Variación de las constantes elásticas de Frank del CL 5CB. Datos tomados de la referencia [83]. Las tres series de datos están ajustadas simultáneamente.

donde los valores de ζ_i están dados por:

$$\zeta_1 = \frac{Rb}{2A\phi}, \quad (3.6a)$$

$$\zeta_2 = \zeta_1^2 + \frac{Rc}{A\phi}, \quad (3.6b)$$

$$\zeta_3 = \frac{Ra}{A\phi}. \quad (3.6c)$$

La ecuación 3.5 se utilizará para correlacionar las temperaturas de transición de anclaje superficial del CL encapsulado en función de la proporción del grupo funcional orgánico en la matriz de sílice modificada.

Roussel y Fung estudiaron la dependencia del parámetro de orden $S(T)$ con la temperatura para el CL 5CB disperso en polímeros, y encontraron que los valores de S_0 y F de la ecuación 3.2 eran muy similares entre sí para diferentes sistemas poliméricos químicamente relacionados ($0.178 \leq F \leq 0.196$ y $1.021 \leq S_0 \leq 1.072$, para la mayoría de los casos), [82] esto indica que las variaciones de la intensidad del anclaje superficial W con la temperatura ($W \propto S(T)$) para el 5CB, deben ser muy similares entre sí en todas las matrices de sílice híbridas estudiadas aquí.

Asumiendo que la variación de la intensidad del anclaje superficial W con la temperatura es la misma en todos los sistemas matriz–5CB, lo que significa que F y b (de la ecuación 3.3) son iguales en todos estos sistemas; considerando además que A (el promedio de A_i , $i = 1, 2, 3$) es una constante inherente al 5CB y siendo c el mismo valor para todas las matrices (cuando $r_R = 0$, las matrices son químicamente

iguales), entonces se encuentra que tanto ζ_1 como ζ_2 deben tener los mismos valores en todas las matrices estudiadas.

Los datos experimentales de las temperaturas en las que se detectaron cambios de configuración molecular del CL encapsulado (las temperaturas reducidas de transición de anclaje superficial T_r^*) se ajustaron como funciones del parámetro r_R , utilizando el método de mínimos cuadrados pesados para todas las series de matrices de R-sílices estudiadas (R = metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo y *n*-octilo) simultáneamente, con el modelo de la ecuación 3.5. Se usó el valor de $F = 0.184$ (ver datos de la Figura 3.23). La Figura 3.24 (a) muestra los ajustes obtenidos. Los datos experimentales muestran un ajuste razonablemente bueno con los parámetros $\zeta_1 = -8.889$, $\zeta_2 = 91.05$, y los valores de ζ_3 especificados en la Tabla 3.1

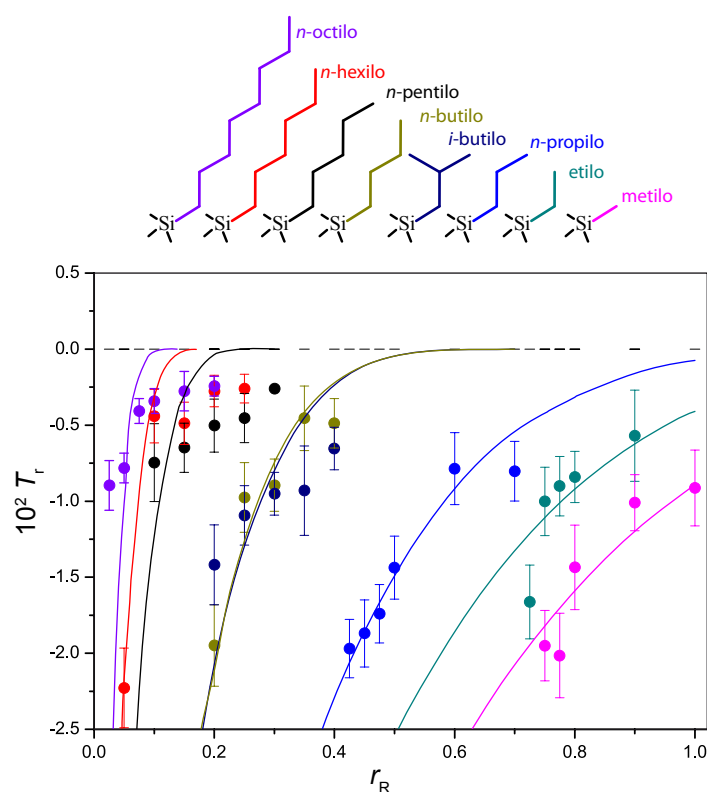


Figura 3.24 – Diagramas de anclaje superficial del 5CB encapsulado en diferentes series de sílices híbridas funcionalizadas con grupos alquílicos lineales y ramificados: metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo y *n*-octilo). Las líneas representan las funciones de ajuste obtenidas con el modelo de la ecuación 3.5.

Se encuentra que el valor del parámetro ζ_3 se incrementa (en valor absoluto) con el tamaño (volumen) del grupo funcional alquilo R, siendo esta tendencia de $|\zeta_3|$ la siguiente:

Tabla 3.1 – Parámetros de ajuste de la ecuación 3.5 para las temperaturas de transición de anclaje superficial del 5CB encapsulado en matrices de sílice funcionalizadas con grupos alquilo R lineales y ramificados.

R	ζ_3
metilo	-4.4 ± 0.1
etilo	-5.4 ± 0.2
<i>n</i> -propilo	-7.2 ± 0.2
<i>n</i> -butilo	-15.4 ± 0.6
<i>i</i> -butilo	-15.2 ± 0.5
<i>n</i> -pentilo	-38 ± 2
<i>n</i> -hexilo	-57 ± 3
<i>n</i> -octilo	-87 ± 3

$$\begin{aligned} \text{metilo} < \text{etilo} < n\text{-propilo} < i\text{-butilo} \approx n\text{-butilo} \\ < n\text{-pentilo} < n\text{-hexilo} < n\text{-octilo}. \end{aligned}$$

De acuerdo con la ecuaciones 3.3 y 3.6c, puede demostrarse que para el parámetro ζ_3 se cumple:

$$\zeta_3 \propto \left(\frac{\partial W}{\partial r_R} \right)_{T_r}. \quad (3.7)$$

Por lo tanto, ζ_3 es un parámetro de la sensibilidad de W (intensidad del anclaje superficial) con respecto a variaciones de la proporción r_R (composición química de la matriz) para una serie de sílices híbridas (R–sílices) usadas para encapsular un CL. La tendencia del parámetro ζ_3 con los volúmenes moleculares de los grupos funcionales alquílicos lineales y ramificados (R) se muestra en la Figura 3.25 (a). El volumen molecular de los grupos R se calculó mediante las contribuciones aditivas de los volúmenes de van der Waals.[61]

La Figura 3.25(b) muestra la variación de la intensidad del anclaje W con la proporción orgánica r_R , de este gráfico es evidente que a mayor tamaño del grupo funcional R, mayor es la sensibilidad de W a cambios de la proporción orgánica en las sílices híbridas funcionalizadas con los grupos alquílicos lineales y ramificados usados para encapsular el CL. Esta tendencia observada puede ser racionalizada y correlacionada con el incremento del *apantallamiento* que produce el grupo R a las interacciones polares CL–matriz, al aumentar el tamaño del grupo funcional R utilizado en la funcionalización de las matrices de sílice híbridas.

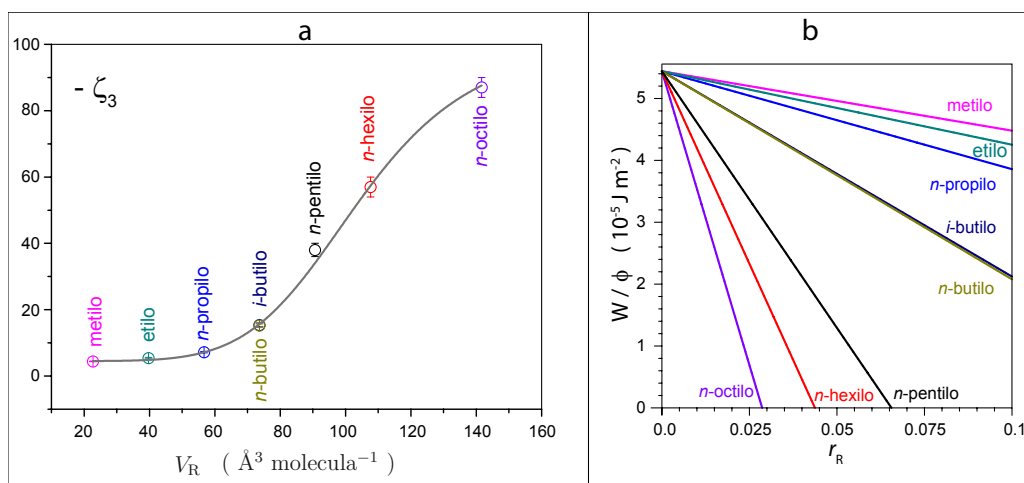


Figura 3.25 – (a) Correlación entre el parámetro ζ_3 y el volumen molecular de van der Waals de los grupos funcionales alquílicos lineales y ramificados estudiados. (b) Variación de la intensidad del anclaje superficial con la proporción orgánica r_R obtenida a la temperatura reducida de $T_r = -0.034$ (298 K para el 5CB puro).

3.4. Otros estudios sobre CLs y sílices híbridas

En Secciones previas se ha reportado y discutido que las diferentes configuraciones moleculares del CL disperso en las matrices de sílice híbridas, pueden explicarse en términos de las interacciones moleculares que se establecen entre el CL y la matriz a nivel superficial –en la interfase CL | sílice–. Especialmente interesante resulta la explicación que se ha formulado para explicar el anclaje superficial dual (homogéneo–homeotrópico) del CL nemático 5CB en las matrices funcionalizadas con grupos alquílicos lineales y ramificados, en términos del balance entre interacciones moleculares polares y no-polares (ver Sección 3.2.1). A modo de recapitulación, para el 5CB encapsulado en las sílices modificadas con grupos R alquílicos lineales y ramificados, a temperatura constante: la variación del anclaje superficial al aumentar la proporción de grupos R orgánicos (r_R) de anclaje homogéneo (configuración bipolar del CL debido a la orientación molecular paralela a la superficie de encapsulamiento) a anclaje homeotrópico (configuración radial del CL debido a la orientación molecular perpendicular a la superficie de encapsulamiento), se debe a la disminución de las interacciones polares de formación de puente de hidrógeno entre el 5CB y la matriz de sílice híbrida y a la promoción de las interacciones no-polares de tipo van der Waals entre los grupos R y las “colas” alifáticas del 5CB.

Las interacciones moleculares postuladas como origen del anclaje superficial, correlacionan muy bien las observaciones experimentales. Además, el formular explicaciones en términos de interacciones moleculares es apropiado desde una perspectiva epistemológica, dado que atiende a algo fundamental en química–física: las moléculas y sus interacciones en función de su estructura química. Con el fin de fundamentar de manera más sólida las explicaciones brindadas al fenómeno del an-

claje superficial, se investigaron otras manifestaciones empíricas de las interacciones moleculares que dan origen al anclaje superficial en los materiales estudiados.

En Secciones siguientes se discutirán los hallazgos obtenidos mediante espectroscopías de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear, y también mediante el estudio de las propiedades interfaciales, para el CL 5CB en contacto con una serie de sílices híbridas funcionalizadas con el grupo metilo ($R = -CH_3$). Previamente se reporta también la caracterización de las superficies específicas de las metil-sílices estudiadas.

3.4.1. Medición de superficies específicas de las metil-sílices

Se prepararon por el método sol-gel, las metil-sílices sólidas con las proporciones $r_{\text{metil}} = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$ y 1.00 . Para esto, los soles preparados mediante la conveniente mezcla de reactivos según lo especificado en la Sección 2.1.1.1, se dejaron reaccionar hasta la obtención de los respectivos geles. A estos geles se les permitió la evaporación del disolvente y demás reactivos volátiles residuales (durante un mes), mediante la apertura parcial de los respectivos viales en que se prepararon, lo cual densificó los geles hasta la obtención de los respectivos sólidos, debido a la promoción de los procesos de condensación. Posteriormente los sólidos de las metil-sílices se secaron aun más, mediante tratamiento térmico a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante una semana. Los sólidos secos obtenidos se molieron mediante mortero con pistilo. Los sólidos en forma de polvos obtenidos se estudiaron mediante experimentos de adsorción de nitrógeno para la determinación de su superficie específica. Estos mismos sólidos se utilizaron para preparar mezclas de las metil-sílices con el CL 5CB para los estudios espectroscópicos.

Se midieron las superficies específicas de cada una de las sílices híbridas funcionalizadas con el grupo metilo, a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K (ver Sección 2.9). La Figura 3.26 muestra isothermas de adsorción de N_2 representativas de estos materiales. De la inspección de estas isothermas puede establecerse que las metil-sílices son muy microporosas, debido a la enorme adsorción de N_2 que se produce a bajas presiones relativas $\frac{p}{p_0}$. [84] Por lo tanto, la aplicación de los modelos matemáticos de las isothermas BET y Langmuir sobre estos datos de adsorción en materiales con microporos, conducen a resultados erróneos. [84] La razón de esto es que simplemente el modelo BET está desarrollado para la adsorción sobre materiales mesoporosos. [85] Para solventar esta dificultad, Schneider modificó la ecuación de la isoterma BET para tomar en consideración el volumen total de la microporosidad, obteniendo una ecuación de correlación con tres parámetros ajustables: [86]

$$V = V_\mu + \frac{V_m C x}{(1-x)\{1+(C-1)x\}}, \quad (3.8)$$

donde V_μ es el volumen del adsorbato (N_2 , en este caso) que se adhiere sobre la microporosidad (\equiv volumen total de la microporosidad del adsorbente), el resto de los parámetros son los definidos para la isoterma BET convencional: $x = \frac{p}{p_0}$

es la presión relativa, V_m es el volumen del adsorbato necesario para formar una monocapa sobre la mesoporosidad del adsorbente, $C \approx e^{(E_1 - E_L)/RT}$, con E_1 y E_L siendo las energías asociadas a la adsorción de una monocapa sobre el adsorbente y de licuefacción del adsorbato respectivamente, T es la temperatura y R la constante universal de los gases ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Los datos de adsorción se ajustan con la ecuación 3.8 mediante un algoritmo de ajuste no-lineal (minimización de la sumatoria del cuadrado de los residuos). Los resultados de las superficies específicas (S_{BET}) de las metil-sílices estudiadas, así como los otros parámetros relativos a la microporosidad (V_μ) y la interacción del N_2 con las metil-sílices (C), se muestran en la Tabla 3.2.

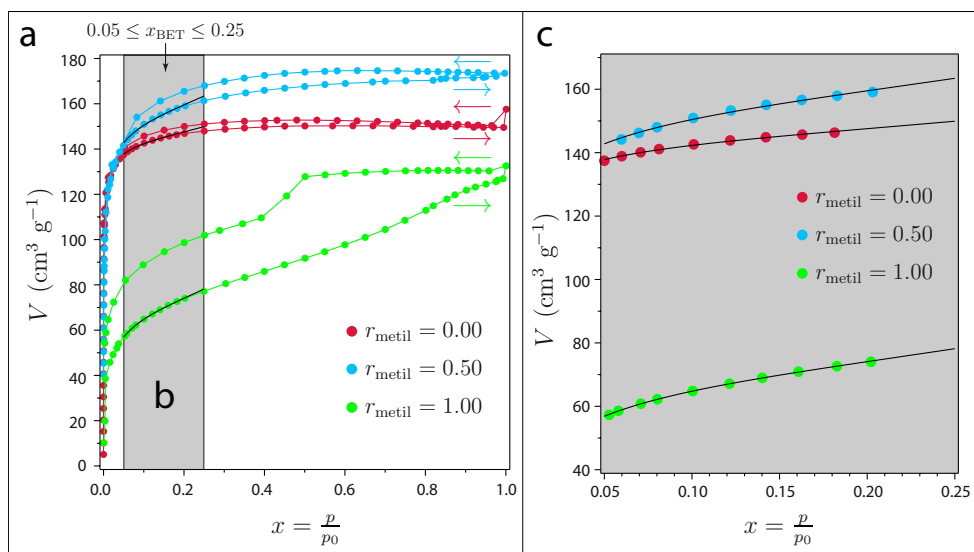


Figura 3.26 – Isothermas de adsorción del N_2 sobre sílices híbridas funcionalizadas con metilo. (a) Isothermas mostrando los procesos de adsorción (indicado como \rightarrow) y desorción (\leftarrow). (b, c) Intervalo de presiones relativas en los que se aplica el modelo BET modificado, las líneas negras representan las respectivas funciones de correlación obtenidas usando el modelo de la ecuación 3.8, mediante un algoritmo de ajuste no-lineal.

3.4.2. Espectroscopía infrarroja de mezclas de 5CB con metil-sílices

Según lo reportado y discutido en la Sección 3.2.1, las dispersiones del CL nemático 5CB en las sílices funcionalizadas con $\text{R} = -\text{CH}_3$ (metilo), producen a $T = 293 \text{ K}$ un anclaje superficial homogéneo (gotas bipolares) en las matrices con proporciones $r_{\text{metil}} < 0.75$, mientras que a $r_{\text{metil}} \geq 0.75$ el anclaje superficial es el homeotrópico (gotas radiales). Por lo tanto, los materiales compuestos 5CB + metil-sílices, se proponen como un buen sistema-modelo con el cual investigar las interacciones moleculares que dan origen al fenómeno del anclaje superficial y su variación con la composición química de la matriz.

Tabla 3.2 – Parámetros de ajuste de la isoterma BET modificada (ecuación 3.8) y superficies específicas de las metil–sílices estudiadas.

r_{metil}	C	V_{μ} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	R^2
0.00	33.88	122.96	22.00	95.69	0.9939
0.10	30.72	126.45	28.18	122.61	0.9944
0.20	29.63	121.59	25.63	111.51	0.9920
0.30	26.97	124.83	30.93	134.56	0.9948
0.40	27.14	130.19	35.16	152.94	0.9934
0.50	27.00	120.85	35.50	154.42	0.9941
0.60	28.43	118.62	44.06	191.68	0.9963
0.70	26.80	110.97	49.48	215.25	0.9969
0.80	26.62	96.60	52.93	230.26	0.9981
0.90	27.60	64.06	44.64	194.17	0.9975
1.00	29.13	33.11	37.28	162.17	0.9997

Las muestras estudiadas son mezclas de los sólidos de las metil–sílices (estudiadas en la Sección 3.4.1) con el CL 5CB. La preparación de las muestras se describe con detalle en la Sección 2.6. Las razones por las que se prepararan las mezclas como polvos de sílices sólidas + CL, y no mediante un método de dispersión del CL como el utilizado en la preparación de las películas delgadas (ver Sección 2.1.1) son las siguientes:

- Eliminación de posibles interacciones moleculares que no contribuyen al anclaje superficial, como lo serían las que se establecen entre moléculas de 5CB disueltas en la matriz de sílice (ver Figura 3.27 (a)); y
- Maximización de las interacciones del CL con la superficie, ya que se promueve el contacto del CL con una superficie de la sílice híbrida mayor, que la que se obtendría si el CL estuviera en forma de gotas dispersas (ver Figura 3.27 (b)).

Este último punto es más evidente si se toma en cuenta la superficie específica exhibida por las metil–sílices (ver resultados de la Sección 3.4.1, Tabla 3.2).

Dado que el CL 5CB se embebe en las matrices de metil–sílices sólidas, la considerable superficie específica y la microporosidad exhibida por estos materiales es potencialmente accesible para el 5CB a nivel molecular, lo cual facilitaría la detección de las interacciones moleculares del CL con la superficie de las matrices. Si bien estas mezclas (usadas como modelo para investigar las interacciones moleculares) no son iguales a las dispersiones de CL (GDLCs), sí se satisface una característica fundamental: la heterogeneidad del sistema-modelo (las mezclas), dando origen a la formación de una interfase CL | matriz. Esto es importante, puesto que las interacciones moleculares que originan el anclaje superficial en las dispersiones de CL (que aquí se investigan), se establecen en esta interfase.

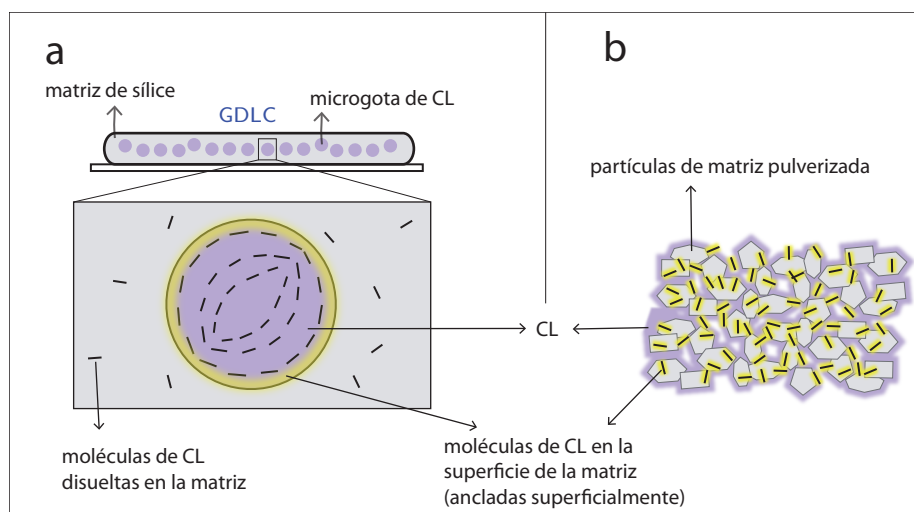


Figura 3.27 – Comparación entre (a) el CL disperso como micro-gotas en las matrices y (b) las mezclas de CL + matrices sólidas pulverizadas.

Para cada valor de r_{metil} de las metil-sílices, se midieron los espectros de absorción en la región de frecuencias del infrarrojo de: el CL 5CB, cada una de las metil-sílices y cada mezcla de 5CB + metil-sílice.

En primera instancia se buscaron cambios en los espectros de absorción de las metil-sílices mezcladas con el CL 5CB, en la región de la absorción característica de los grupos hidroxilos ($-\text{OH}$ de los silanoles), que es la banda ancha con máximo en $\approx 3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, [55] (ver Figura 3.3). Sin embargo, no se aprecian diferencias en los espectros de infrarrojo de las mezclas en esa zona específica, lo cual puede deberse a la gran anchura de esta banda. Dado que las interacciones moleculares polares entre el 5CB y las sílices híbridas, que se han propuesto para la explicación de la variación del anclaje superficial, son *puentes de hidrógeno* entre el grupo ciano ($-\text{C}\equiv\text{N}$, nitrilo) del 5CB y los hidroxilos ($-\text{OH}$) de las matrices, se buscaron entonces cambios en la banda de absorción asociada al grupo ciano (entre los números de onda $2210\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$, [57]).

La señal para el grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$ en los nitrilos (como el 5CB), es muy adecuada para la investigación de interacciones moleculares como la formación de puentes de hidrógeno, [87, 88, 89] dado que esta vibración se considera sustancialmente desacoplada del resto de la molécula, de manera que la transición IR produce una banda de absorción estrecha, con un alto coeficiente de extinción y libre de interferencias de otros grupos funcionales. [90, 91, 92]

La Figura 3.28, muestra los espectros de absorción IR de las metil-sílices mezcladas con 5CB. Al comparar los espectros de las mezclas (Figura 3.28 (c)) con el respectivo del 5CB sin metil-sílices (Figura 3.28 (a)), se aprecia que la banda del $-\text{C}\equiv\text{N}$ del 5CB en las mezclas presentan un *hombro* (un leve corrimiento hacia mayores números de onda $\tilde{\nu}$), ausente en el espectro del 5CB sin sílices. La presencia de

este hombro se debe a la formación de puentes de hidrógeno del 5CB con las sílices híbridas, dado que esta misma observación se ha reportado para nitrilos en presencia de sustancias con las que pueden formar puentes de hidrógeno (benzocitrilo + alcoholes). [87]

Las bandas de absorción IR del $-C\equiv N$ (del 5CB) se deconvolucionaron mediante una suma de funciones gaussianas:

$$y = y_{\text{base}} + \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{2s_i\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{c,i}}{2s_i}\right)^2}, \quad (3.9)$$

donde, a_i , s_i y $\tilde{\nu}_{c,i}$ son los parámetros de ajuste de las funciones gaussianas (área, desviación estándar y valor central, respectivamente) y y_{base} es la línea de base. La banda del nitrilo para el 5CB sin sílices se ajusta mediante una sola función gaussiana ($n = 1$ en la ecuación 3.9, curva verde en la Figura 3.28 (a)), mientras que en las mezclas, las respectivas bandas deben ser deconvolucionadas con 2 funciones gaussianas ($n = 2$ en la ecuación 3.9), las cuales se representan con las curvas azules ($i = 1$, nitrilos sin puentes de hidrógeno) y rojas ($i = 2$, nitrilos con puentes de hidrógeno) en la Figura 3.28 (c).

La fracción de moléculas de 5CB que están formando puentes de hidrógeno $x_{\text{puente-H}}$ en sus respectivas mezclas con las metil–sílices puede ser expresada mediante las áreas de las funciones gaussianas deconvolucionadas a_1 ($-C\equiv N$ libres de puentes de hidrógeno) y a_2 ($-C\equiv N$ enlazados con puentes de hidrógeno):

$$x_{\text{puente-H}} = \frac{a_2}{a_1 + a_2}. \quad (3.10)$$

Esta fracción de moléculas de 5CB enlazadas con puentes de hidrógeno (calculada mediante la ecuación 3.10) en las diferentes mezclas del 5CB con las metil–sílices, se representa en función de la proporción orgánica r_{metil} de las sílices híbridas en la Figura 3.29. En la sección 3.2.1, las variaciones del anclaje superficial del 5CB a temperatura constante en estas sílices híbridas se explicaron en términos del balance entre las interacciones polares (puentes de hidrógeno) y las no-polares (interacciones de van der Waals entre las partes alifáticas de la matriz y las moléculas de 5CB). A partir del análisis de la información en la Figura 3.29, puede observarse que esas explicaciones concuerdan bien con las fracciones $x_{\text{puente-H}}$ calculadas a partir de la deconvolución de las bandas de absorción del grupo $-C\equiv N$, dado que el anclaje homeotrópico (configuración radial) se explicó en términos de la interacción no-polar en matrices con mayores proporciones orgánicas r_{R} , mientras que el anclaje homogéneo (configuración bipolar) se explicó en términos de la interacción dual polar y no-polar en matrices con menor r_{R} , siendo estas en las que se detectan los mayores valores de la fracción de nitrilos enlazados mediante puentes de hidrógeno (interacción polar). Por tanto, los cálculos representados en la Figura 3.29 validan el planteamiento molecular desarrollado para explicar el anclaje superficial del CL 5CB en las sílices híbridas.

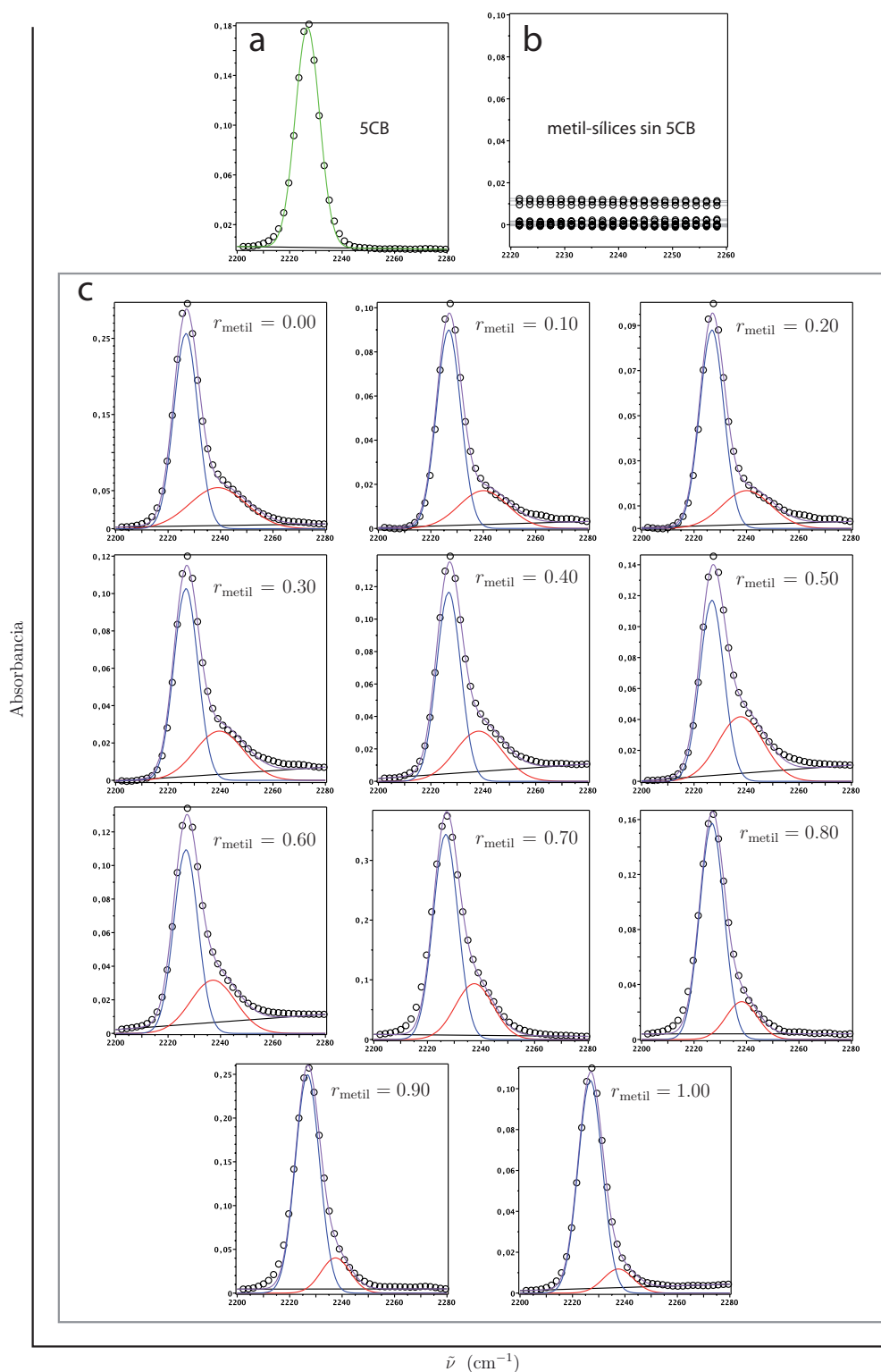


Figura 3.28 – (a) Banda de absorción en el infrarrojo del grupo ciano (nitrilo) en el 5CB. (b) Ausencia de la banda de absorción en las metil-sílices sin 5CB. (c) Deconvolución de las bandas de absorción del grupo ciano en las mezclas 5CB + metil-sílices con diferentes proporciones orgánicas r_{metil} .

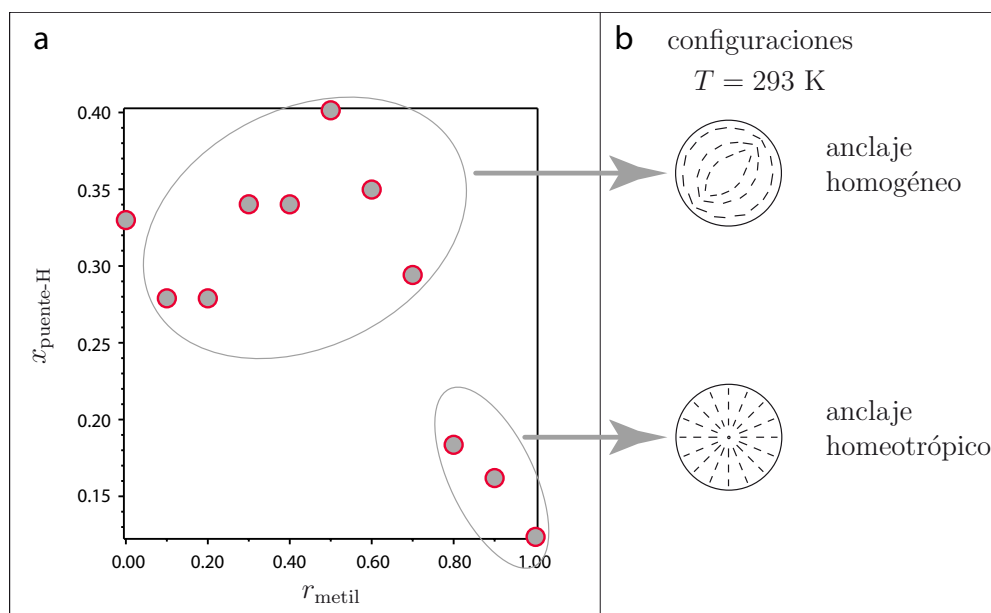


Figura 3.29 – (a) Fracción de moléculas de 5CB que interactúan mediante puentes de hidrógeno con las metil–sílices en función del contenido orgánico de las sílices, cálculo realizado a partir de la ecuación 3.10. (b) Anclaje superficial del 5CB en las micro-gotas dispersas en las sílices híbridas estudiadas.

El encapsulamiento del CL 5CB en matrices de sílice preparadas sin funcionalización orgánica ($r_{\text{R}} = 0.00$), produce micro-gotas del CL con configuraciones radiales (anclaje homeotrópico). Esta orientación molecular puede explicarse debido a la predominancia de la formación de puentes de hidrógeno. La diferencia, en este caso, con respecto a la formación de puentes de hidrógeno que explican el anclaje homogéneo (configuración bipolar) se debe a que aquí no hay interacciones moleculares duales polar y no-polar, siendo la exclusividad de las interacciones polares (puentes de hidrógeno) la responsable del anclaje superficial homeotrópico en esta sílice. La Figura 3.30, representa las interacciones moleculares que dan origen al anclaje superficial del CL 5CB en estas sílices sin modificación orgánica.

3.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética de sólidos

Se estudiaron las interacciones moleculares 5CB–metil–sílices mediante resonancia magnética de sólidos (MAS-NMR⁹), con la finalidad de profundizar en la detección de las interacciones moleculares responsables del anclaje superficial. Para esto se compararon los espectros del 5CB embebido en metil–sílices que producen diferente anclaje superficial del CL 5CB a $T = 293$ – 298 K: $r_{\text{metil}} = 0.50$ (anclaje homogéneo) y 1.00 (anclaje homeotrópico).

⁹MAS-NMR: *Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance*.

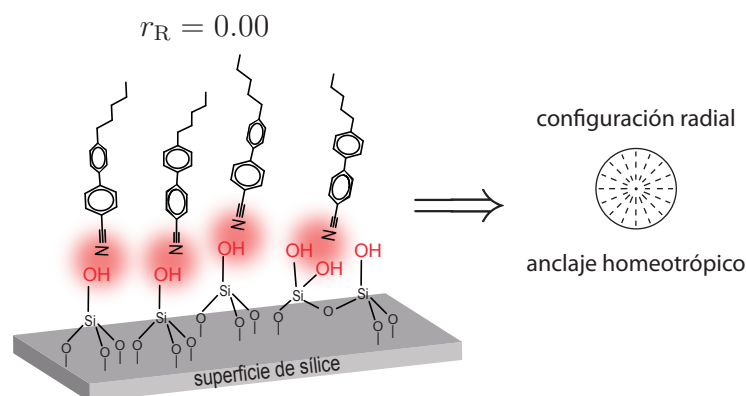


Figura 3.30 – Interacciones moleculares entre el 5CB y una sílice sin funcionalización orgánica que dan origen al anclaje homeotrópico.

La preparación de las muestras se llevó a cabo del mismo modo que para el estudio mediante espectroscopía de infrarrojos y las muestras se analizaron mediante las espectroscopías de resonancia de los núcleos ^1H (protón), ^{13}C y ^{15}N .

La información obtenida mediante la resonancia de protones es muy inespecífica dada la gran cantidad de protones diferentes presentes en la muestra (de molécula de 5CB y de la matriz), además las señales de los protones de las matrices se obtuvieron como picos anchos traslapados con las señales de los protones del 5CB, tal como se observa en la Figura 3.31, se obtienen las mismas señales en los espectros de protones para el CL puro y embebido en la matriz de metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$ (los espectros obtenidos con otras metil-sílices con 5CB embebido, dieron este mismo resultado).

En los espectros de resonancia magnética de ^{13}C , se observó un ligero corrimiento del desplazamiento químico δ asociado al C del nitrilo (ciano, CN del 5CB, $\delta_{\text{CN}} \sim 110$ ppm), al comparar el espectro del 5CB puro (Figura 3.32 (a)) con el respectivo espectro del CL embebido en la matriz de metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$ (Figura 3.32 (b)). Sin embargo la diferencia observada entre estas señales es muy pequeña (de 1.4 ppm), y la señal del 5CB embebido es muy ancha como para poder establecer alguna correlación entre la diferencia observada en los espectros y la formación de puentes de hidrógeno entre el 5CB y la sílice híbrida.

El estudio de las mezclas 5CB + metil-sílices mediante espectroscopía de infrarrojos (Sección 3.4.2), reveló unos resultados congruentes con la formación de puentes de hidrógeno entre las metil-sílices y el 5CB a través de los grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$, de la sílice) y nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$, del 5CB). Por lo tanto, el estudio de la resonancia del núcleo ^{15}N , se perfilaba como un buen método para la detección de estas interacciones moleculares, ya que el átomo de nitrógeno participa directamente en la formación de los puentes de hidrógeno, a través de su par de electrones desapareados:

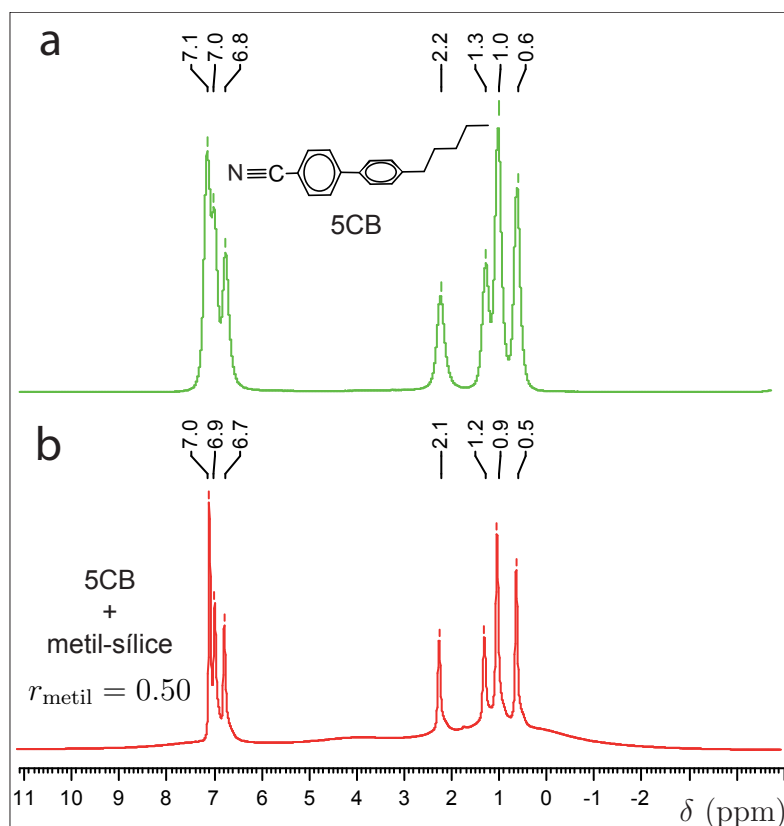


Figura 3.31 – Espectros de MAS-NMR de ^1H para: (a) el 5CB puro, y (b) el 5CB + metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$.



Sin embargo, los espectros de resonancia del ^{15}N , no revelaron información alguna debido a la baja abundancia natural de este isótopo (0.365 %), [93] y a la baja sensibilidad de este núcleo, que es aproximadamente 1000 veces menor que la del protón (^1H). [94] Por lo general los estudios mediante resonancia magnética de ^{15}N , requieren el uso de compuestos en los que se ha hecho un enriquecimiento de este isótopo. [93, 95, 96] En vista de esta situación, se procedió a la síntesis del CL 5CB marcado isotópicamente con el ^{15}N .

La síntesis del 4-*n*-pentil-4'- ^{15}N cianobifenilo (5CB- ^{15}N , 5CB marcado con ^{15}N), se llevó a cabo mediante el proceso representado en la Figura 3.33, a partir del 4-*n*-pentil-4'-bromobifenilo y el ^{15}N cianuro de potasio, donde la formación del enlace C—C (sustitución del Br por el CN) se cataliza mediante el complejo de paladio (II) *bis*(acetato)*bis*(trifenilfosfina)paladio(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{TFF})_2$). En el Apéndice C se da información detallada sobre esta síntesis.

La temperatura de isotropización (T_{NI}) del 5CB- ^{15}N sintetizado se determinó utilizando la placa para controlar la temperatura descrita en la Sección 2.2.3, obser-

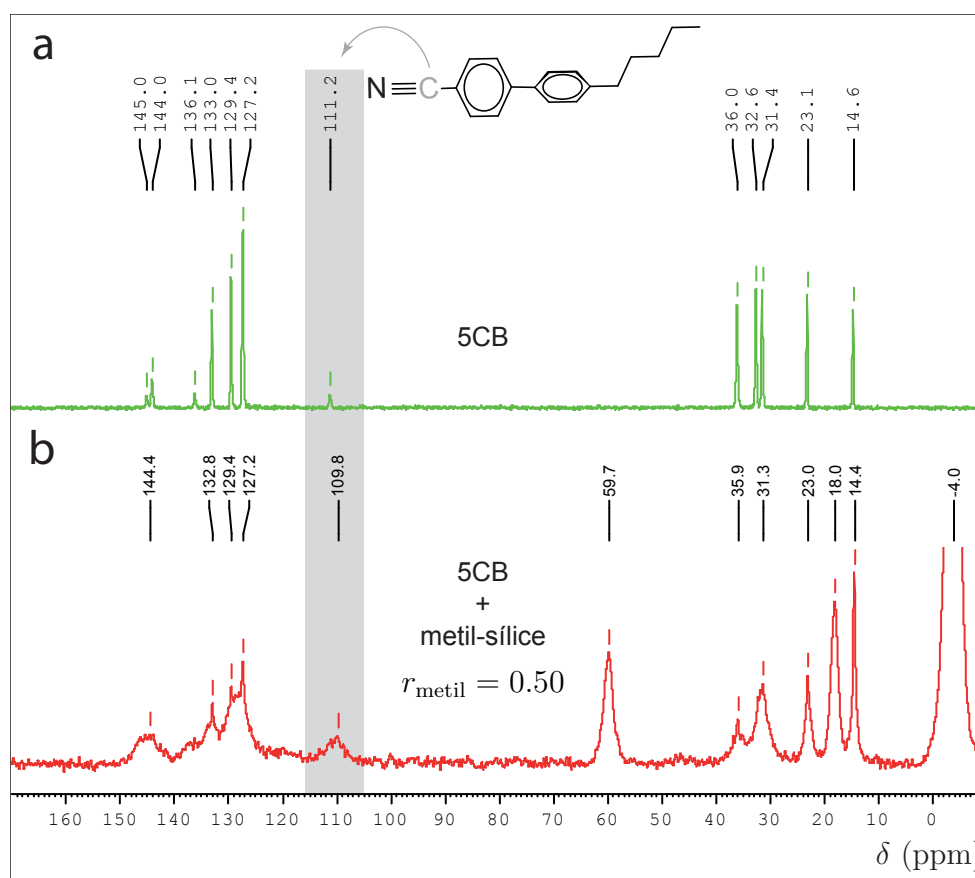


Figura 3.32 – Espectros de MAS-NMR de ^{13}C para: (a) el 5CB puro, y (b) el 5CB + metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$. Se señala el pico asociado al C del nitrilo. [57]

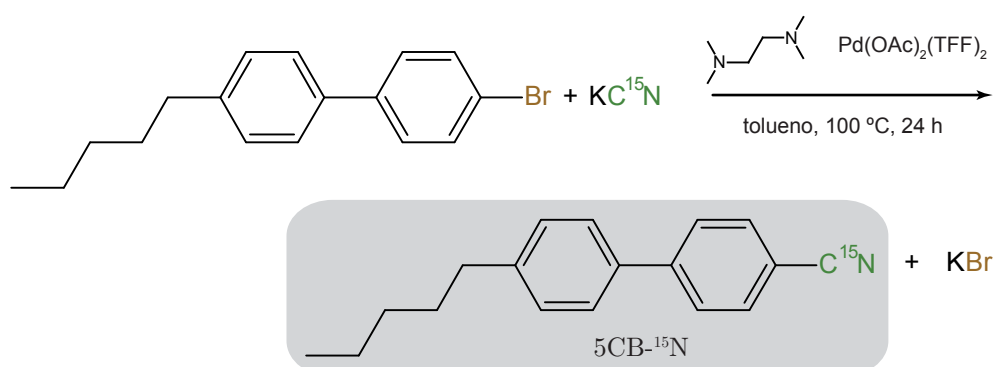


Figura 3.33 – Síntesis del 4-*n*-pentil-4'-[^{15}N]cianobifenilo (5CB- ^{15}N , 5CB marcado con ^{15}N).

vando una muestra del CL sobre esta placa en el microscopio con los polarizadores cruzados (ver fotografías en la Figura ??). La $T_{\text{NI}} = 35.3\text{--}35.5^\circ\text{C}$ medida, similar a

la reportada para el 5CB (35.5°C), demuestra la pureza del producto de sintetizado.

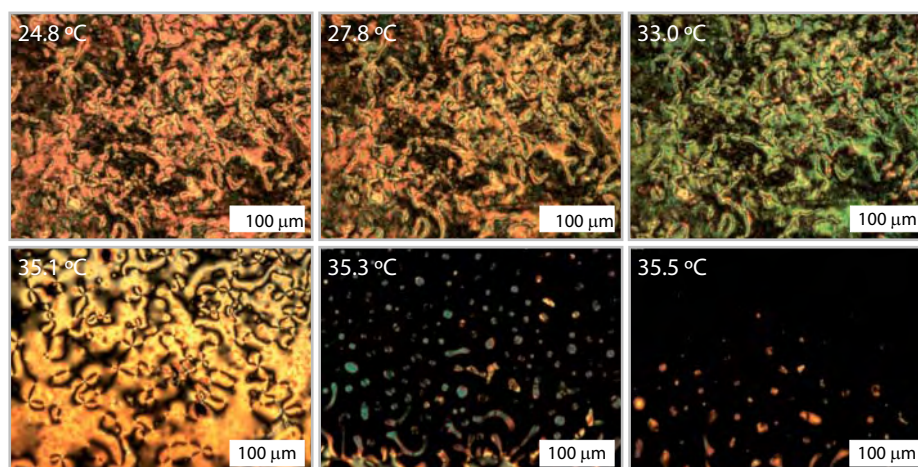


Figura 3.34 – Fotografías del 5CB-¹⁵N observado mediante microscopía de luz polarizada con el polarizador y el analizador cruzados. Se observa la transición nemática–isotrópica del CL sintetizado: $T_{NI} = 35.3\text{--}35.5^\circ\text{C}$.

Se prepararon mezclas del 5CB-¹⁵N con las metil-sílices con $r_{\text{metil}} = 0.50$ y $r_{\text{metil}} = 1.00$ del mismo modo que para el estudio mediante espectroscopía de infrarrojos (con el CL representando aproximadamente un 35 % en masa de la mezcla), y se midieron los espectros de resonancia magnética de ¹⁵N de estas mezclas y del 5CB-¹⁵N puro, los cuales se muestran en la Figura 3.35

La señal del nitrógeno en el espectro de ¹⁵N RMN para el 5CB-¹⁵N puro (sin sílice híbrida) a un desplazamiento químico de $\delta = 241.0$ ppm, corresponde a la señal de obtenida cuando no hay formación de puentes de hidrógeno. Se observa que la respectiva señal en la muestra del 5CB-¹⁵N con la metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 1.00$ tiene un desplazamiento químico $\delta = 243.9$ ppm muy similar a la del 5CB-¹⁵N puro, por lo que puede concluirse que en esta matriz, la formación de puentes de hidrógeno ocurre de forma minoritaria. Por otro lado, en la muestra del 5CB-¹⁵N con la metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$ se obtiene un desplazamiento químico $\delta = 227.1$ ppm, lo cual puede asociarse a la formación de puentes de hidrógeno del CL sobre esta matriz. Este tipo de *corrimiento hacia mayor campo*¹⁰ (hacia menores desplazamientos químicos δ) ha sido reportado como evidencia de la formación de puentes de hidrógeno por parte del átomo de N en moléculas con el grupo nitrilo (ciano, $\text{—C}\equiv\text{N}$). [96, 95] Por lo tanto, estos resultados confirman la formación de puentes de hidrógeno entre el CL 5CB y la matriz de metil-sílice con menor proporción de la funcionalización orgánica ($r_{\text{metil}} = 0.50$), lo cual es congruente con la explicación dada para el anclaje homogéneo del 5CB sobre esta matriz. Asimismo, se confirman también los resultados obtenidos mediante espectroscopía de infrarrojos (Sección 3.4.2) Por otro lado la señal obtenida para el CL en la matriz con $r_{\text{metil}} = 1.00$ (similar a la del

¹⁰Upfield shift

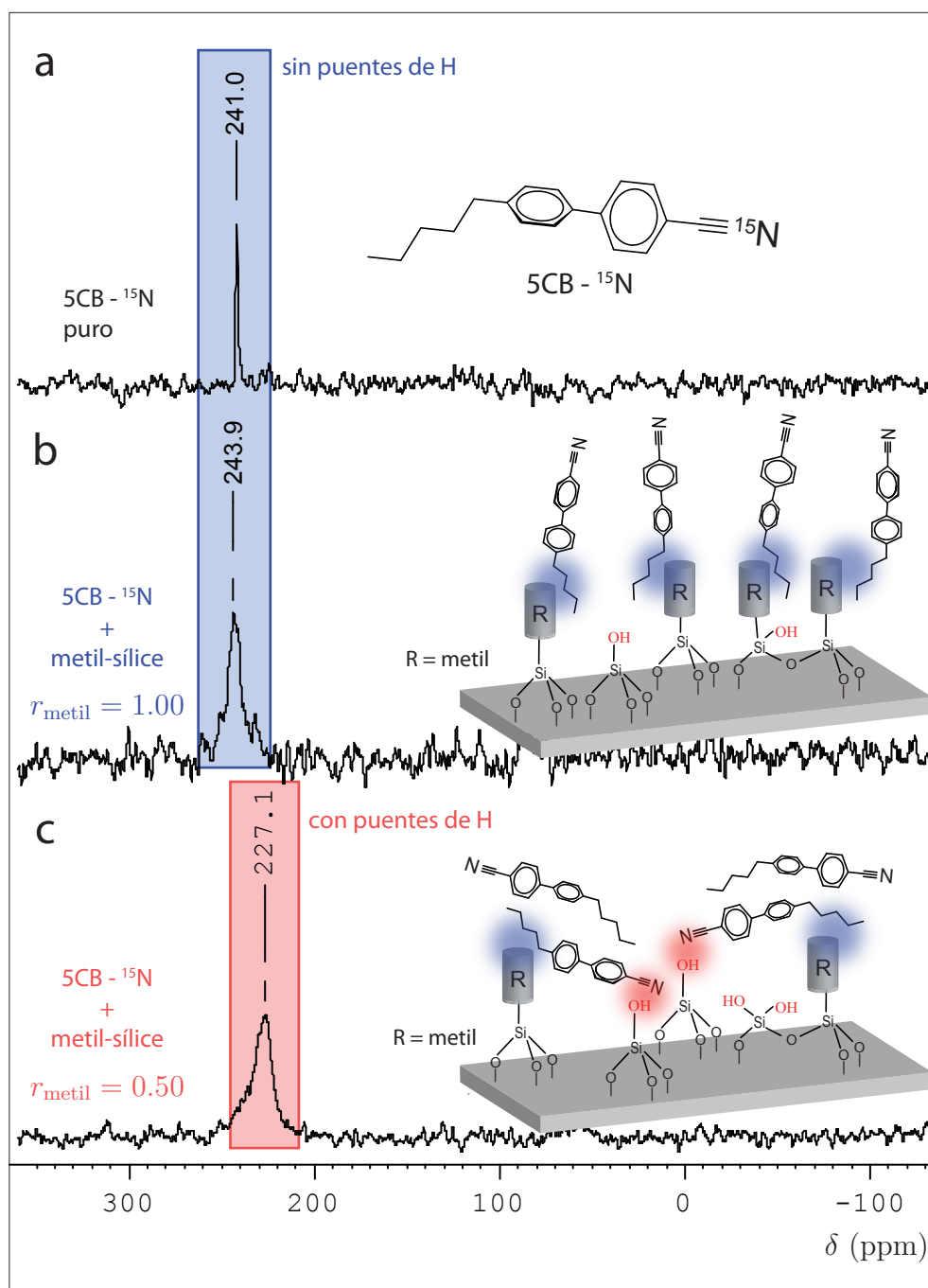


Figura 3.35 – Espectros de MAS-NMR de ^{15}N para: (a) el 5CB marcado isotópicamente con ^{15}N (5CB- ^{15}N), (b) el 5CB- ^{15}N + metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.50$ y (c) el 5CB- ^{15}N + metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 1.00$. El desplazamiento químico δ es relativo a la señal del amonio (NH_4^+).

5CB- ^{15}N puro), está en concordancia con las interacciones moleculares postuladas como origen del anclaje homeotrópico, o sea, las interacciones de van der Waals entre las “colas” alifáticas de la molécula de CL y los grupos metilo superficiales.

Puede concluirse entonces, que este estudio mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{15}N , avala el razonamiento en términos de interacciones moleculares desarrollado para explicar las diferencias de anclaje superficial del CL 5CB en las matrices de sílice híbridas modificadas con metilo ($-\text{CH}_3$). No obstante, esta confirmación experimental de las interacciones moleculares que dan origen a las diferentes configuraciones del CL 5CB, ofrecen un fuerte soporte para las explicaciones ofrecidas en otros sistemas de 5CB + sílice híbrida.

3.4.4. Energías interfaciales CL | metil-sílices

Se midieron las energías superficiales de las metil-sílices mediante la técnica del ángulo de contacto (ver Sección 2.5). Para esto se prepararon películas delgadas sobre sustratos de vidrio de estas sílices a partir de los respectivos soles con la proporción orgánica entre los valores $0.00 \leq r_{\text{metil}} \leq 1.00$, utilizando la técnica de recubrimiento por centrifugación. Las películas formadas se dejaron secar a 60°C durante una semana.

Para la determinación de la energía superficial (tensión superficial) de las metil-sílices, se utilizó el modelo de Owens-Wendt:

$$\sigma = \gamma_l + \gamma_s - 2(\sqrt{\gamma_{l,d}\gamma_{s,d}} + \sqrt{\gamma_{l,p}\gamma_{s,p}}), \quad (3.11)$$

donde γ_l es la energía superficial de los líquidos que se colocan sobre los materiales, γ_s es la energía superficial de los materiales sólidos (las matrices), $\gamma_{x,d}$ y $\gamma_{x,p}$ se refieren a las componentes *dispersivas* y *polares* del sólido y los diferentes líquidos. Los valores de estas componentes de las energías superficiales son valores conocidos para los diferentes líquidos que se prueban sobre los sólidos, [54] (que se miden sus ángulos de contacto θ). Los líquidos utilizados en las determinaciones fueron: agua, glicerina, formamida, diiodometano, etilenglicol, alcohol benzílico y fumarato de dietilo.

La combinación de la ecuación 3.11 con la expresión de Young-Laplace (ecuación 2.15), permite el ajuste de los datos experimentales de ángulo de contacto, y con ello la determinación de las energías superficiales de los sólidos estudiados ($\gamma_s = \gamma_{s,d} + \gamma_{s,p}$). Para las metil-sílices, las energías superficiales calculadas se muestran en la Figura 3.36.

La energía superficial de las sílices modificadas orgánicamente con grupos metilo cambia abruptamente con pequeñas proporciones de este grupo funcional: de 35.4 mN m^{-1} para una sílice con $r_{\text{metil}} = 0.00$ hasta 29.6 mN m^{-1} para una sílice con $r_{\text{metil}} = 0.10$, mientras que para el restante intervalo de composiciones químicas ($0.20 \leq r_{\text{metil}} \leq 1.00$) las energías superficiales de las sílices híbridas están en el orden de $24\text{--}27 \text{ mN m}^{-1}$.

Si se comparan las energías superficiales de dos matrices de metil-sílice que producen diferente orientación del CL (a 298 K), por ejemplo la matriz con $r_{\text{metil}} = 0.60$

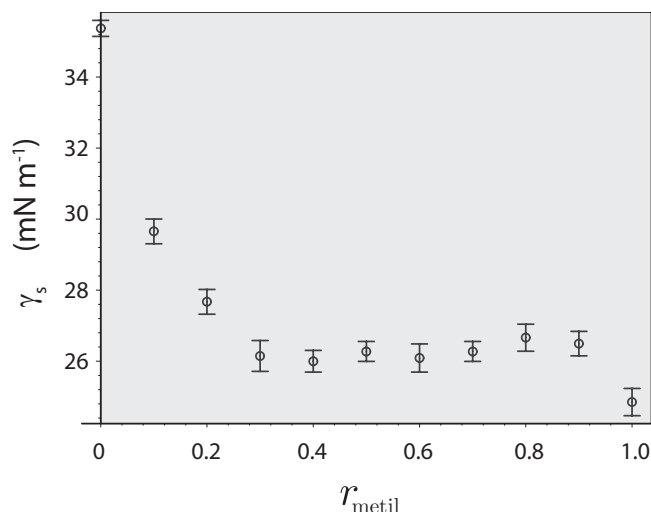


Figura 3.36 – Energías superficiales de las metil-sílices determinadas mediante la técnica de ángulo de contacto a 298 K.

(que produce anclaje homogéneo) y la matriz con $r_{\text{metil}} = 1.00$ (anclaje homeotrópico), se encuentra que a pesar de las diferencias radicales entre las orientaciones que producen estas matrices sobre el CL 5CB, ambas tienen energías superficiales similares. Por lo que no puede establecerse una clara correlación entre la energía superficial de la matriz y la orientación molecular que producen sobre el CL 5CB. Al medir los ángulos de contacto del CL 5CB sobre estas dos matrices a 298 K, se observan diferencias claras entre los ángulos de contacto que se obtienen, tal y como lo muestra la Figura 3.37. El mayor ángulo de contacto del 5CB obtenido sobre la metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 1.00$, indica que la orientación perpendicular del CL está asociada a una mayor tensión interfacial CL|matriz, en relación con la respectiva tensión interfacial que se obtiene entre la matriz y el CL orientado paralelamente. Estos resultados son congruentes con predicciones teóricas que establecen que un CL compuesto de moléculas alargadas presenta mayor adhesión superficial en su orientación paralela. [97]

3.5. Conclusiones

Se estudiaron diferentes dispersiones del CL 5CB en matrices de sílice híbridas funcionalizadas con grupos alquílicos (lineales, ramificados, cíclicos), grupos con insaturaciones (aromáticos, olefínicos) y con grupos orgánicos polares (grupos con capacidad de formar puentes de hidrógeno y grupos fluorados). Se encuentra que a temperatura constante (temperatura ambiente 293–298 K) se obtienen configuraciones bipolares (anclaje superficial homogéneo) del CL 5CB encapsulado en las matrices de sílice funcionalizadas con: ciclohexilo, los grupos aromáticos, olefínicos y con los grupos orgánicos capaces de formar puentes de hidrógeno (3-cianopropilo

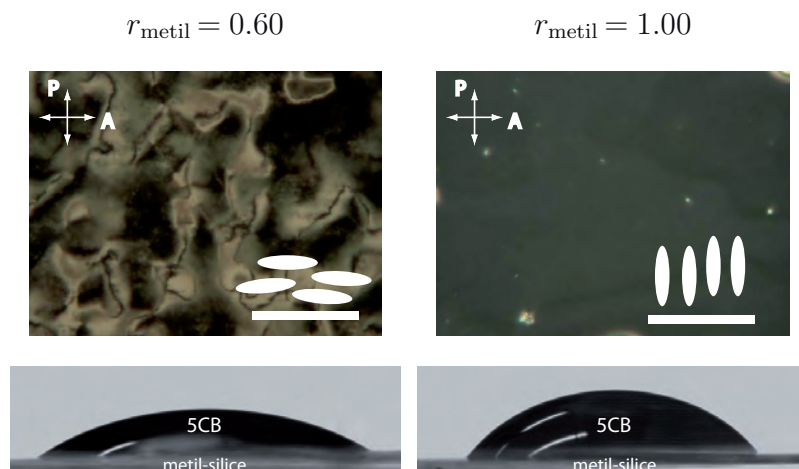


Figura 3.37 – Cristal líquido 5CB sobre metil-sílices. Fotografías obtenidas mediante microscopía de luz polarizada del 5CB entre vidrios recubiertos con metil-sílices diferentes y los respectivos ángulos de contacto del CL sobre las mismas matrices.

y 3-mercaptopropilo). En estos últimos el anclaje homogéneo se ha explicado por el posible alineamiento paralelo a la superficie de la matriz de los grupos, inducida esta orientación por la formación de puentes de hidrógeno con los silanoles superficiales de la sílice. En el caso de la funcionalización con ciclohexilo el anclaje homogéneo se ha explicado debido a la posible orientación paralela del grupo cíclico con respecto a la superficie. Mientras que para las funcionalizaciones con grupo insaturados aromáticos y olefínicos, la orientación paralela de las moléculas de 5CB con respecto a la superficie se ha atribuido a las interacciones cohesivas entre los sistema π del CL y de la superficie de sílice híbrida.

Se encontró que el anclaje superficial obtenido en matrices de sílice funcionalizadas con grupos alquílicos lineales y ramificados es dual, a temperatura ambiente: al incrementar la proporción del grupo funcional (r_R) se pasa de anclaje homogéneo (configuraciones bipolares) a anclaje homeotrópico (configuraciones radiales). Un comportamiento similar se observó en las matrices funcionalizadas con grupos fluorados, así como en las dispersiones de otros CLs de estructura química similar al 5CB (6CB y 8CB). Para estos casos, las diferencias en anclaje superficial observadas al variar la proporción r_R , se han explicado mediante balance entre interacciones moleculares polares (puentes de hidrógeno) y no polares (interacciones tipo van der Waals) que se establecen entre las moléculas de 5CB y la superficie de encapsulamiento. Estas interacciones se verificaron mediante espectroscopía de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear de ^{15}N para el CL 5CB embebido en metil-sílices.

El alineamiento perpendicular del 5CB (asociado al anclaje homeotrópico) no ha sido observado con anterioridad en superficies modificadas con grupos alquílicos de cadenas tan cortas como con $R =$ metilo o etilo, utilizando otros métodos de modificación de superficies, lo cual probablemente se deba a un empaquetamiento

mayor de los grupos alquilo en las matrices de sílice modificadas obtenidas mediante el método sol-gel, en el cual la matriz de sílice se forma con los grupos orgánicos directamente unidos a los monómeros precursores.

Para el CL 5CB disperso en matrices de sílice híbrida con grupos alquílicos lineales y ramificados, se estudian y modelizan las transiciones de anclaje superficial obtenidas al variar la temperatura. Para esto se desarrolla un modelo matemático basado en el comportamiento crítico de la *longitud de extrapolación del anclaje superficial*, obteniéndose una buena correlación de los datos experimentales.

Se midieron las energías superficiales de las matrices de sílice híbridas funcionalizadas con grupos metilo y se determinaron los ángulos de contacto del CL 5CB sobre estas matrices. No se pudo establecer una relación clara entre valor de la energía superficial de la matriz y la orientación que produce la matriz sobre el CL. Sin embargo, si se observaron diferencias entre los ángulos de contacto del CL 5CB en función de la orientación del mismo sobre las matrices.

*Cebolla,
luminosa redoma,
pétalo a pétalo
se formó tu hermosura,...*

Pablo Neruda (1904-1973)
"Oda a la cebolla"

4

Desarrollo de un modelo para la dinámica de la conmutación electro-óptica en dispersiones de cristales líquidos bajo la influencia de campos eléctricos

Los resultados de este capítulo han sido publicados en:

Castellón, E.; Zayat, M.; Levy, D.

The European Physical Journal E **2010**, *32*, 81–87.

Los cristales líquidos (CLs), han sido utilizados para la fabricación de numerosos dispositivos con aplicaciones tecnológicas (las pantallas de CL, son quizás el ejemplo más significativo). Entre estos dispositivos, los basados en dispersiones de CLs en polímeros (PDLCs) y en matrices inorgánicas (GDLCs) han sido bastante investigados y su tecnología (en particular la de los PDLCs) ha sido bastante desarrollada, debido a las interesantes propiedades ópticas de estos materiales compuestos con potenciales aplicaciones prácticas de dispersión de luz controlable eléctricamente. Sin embargo, estos materiales compuestos también constituyen un excelente sistema en el cual investigar interacciones moleculares entre CLs y diferentes materiales a nivel microscópico,[98, 99] (tal como se ha hecho en el Capítulo 3), especialmente fenómenos superficiales, dada la enorme relación superficie/volumen de los CLs subdivididos a escalas muy pequeñas (del orden de μm). Lo cual hace que aumente la preponderancia de estos fenómenos de superficie.

En este capítulo se explicará el funcionamiento de las dispersiones del CL nemático 4-*n*-pentil-4'-cianobifenilo (5CB) en matrices de gel de sílice híbridas preparadas por el método sol-gel, al interaccionar estas dispersiones de CL con campos eléctricos. Se estudiarán con detalle los procesos que a nivel molecular hacen que

estos materiales conmuten su estado de dispersión de luz, mediante experimentos de transmisión de luz resuelta en el tiempo en la escala de los milisegundos (ms). Se desarrollará asimismo un modelo matemático empírico para la correlación de estas transmitancias en función del tiempo, basando este desarrollo matemático en un modelo reológico del CL micro-encapsulado.

4.1. Funcionamiento electro-óptico de las dispersiones de CL

En los dispositivos de dispersiones de CL, la película delgada con la dispersión se deposita sobre un sustrato de vidrio conductor, de manera que el material compuesto pueda someterse a la influencia de un campo eléctrico. La interacción del campo eléctrico con las dispersiones de CL (GDLCs), hace que las moléculas de CL 5CB tiendan a alinear sus ejes moleculares con el campo eléctrico. Este “acoplamiento” entre el campo eléctrico y las moléculas de CL se debe a la presencia de un momento dipolar $\vec{\mu}$ en las moléculas de 5CB en la dirección del eje molecular. Dado que el CL es un material birrefringente (exhibe dos índices de refracción), el índice de refracción fenoménico observado en una dirección particular en el CL, es función de la orientación relativa entre la dirección de propagación de la luz (caracterizada por el vector de onda \mathbf{k}) y la orientación molecular del CL (caracterizada por el eje óptico –el eje de vibración de la luz en el cual se exhibe el mayor índice de refracción–). Si en una dirección particular, el ángulo entre el eje óptico y \mathbf{k} es θ , el índice de refracción observado en dicha dirección está dado por: [7]

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \sin^2(\theta)}}, \quad (4.1)$$

donde n_o y n_e son los índices de refracción ordinario y extraordinario respectivamente. La Figura 4.1 (a-b) muestra estas variables ópticas y la variación de la función $n(\theta)$.

En las dispersiones de CL, la orientación de las moléculas del CL es muy diversa, lo cual hace que el CL encapsulado en la matriz exhiba diferentes índices de refracción. Las diferencias entre estos índices de refracción y el del material de la matriz, hacen que se produzca dispersión de luz en el material compuesto, obteniéndose un estado opaco en el material (Figura 4.1 (c)). La transmisión de luz se puede modular mediante la aplicación de un campo eléctrico, dado que este cambia la orientación de las moléculas del CL hacia la dirección del campo eléctrico; y por lo tanto afectando la observación del índice de refracción, que de este modo se aproxime al índice de la matriz (Figura 4.1 (d)), con la inherente reducción de la dispersión de luz (estado transparente).

Si un medio dispersivo de espesor d se irradia con un haz luminoso de intensidad I_0 , la intensidad de la luz transmitida I está dada por: [15]

$$I = I_0 e^{-T(\lambda)d} \quad (4.2)$$

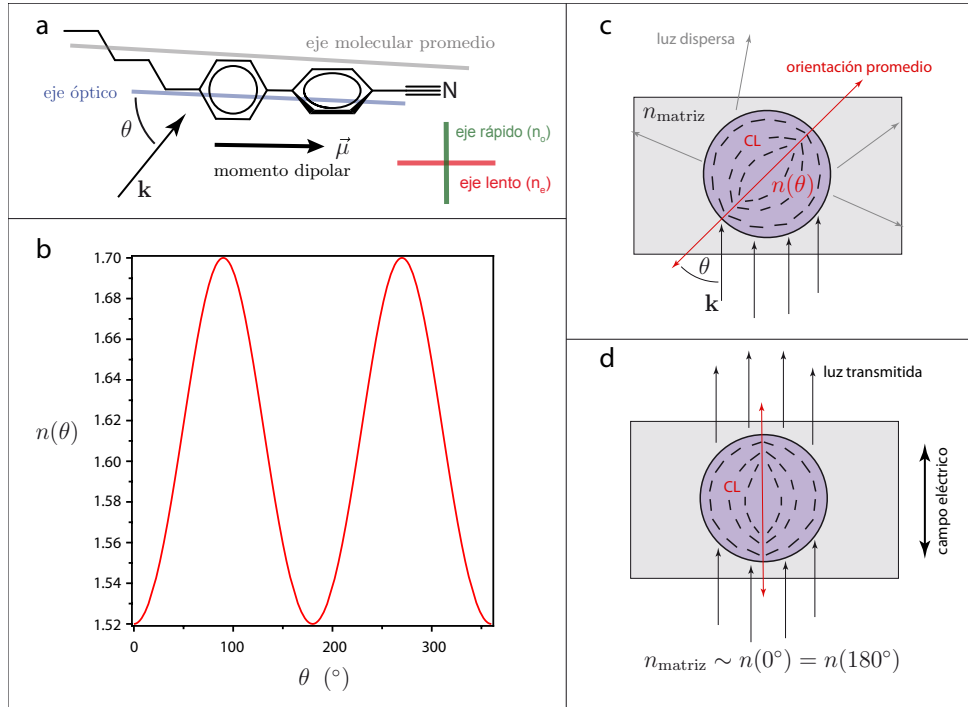


Figura 4.1 – (a) Ejes óptico y molecular del CL 5CB, momento dipolar $\vec{\mu}$ y orientación relativa del vector de onda \mathbf{k} con respecto al eje óptico (ángulo θ). (b) Índice de refracción fenoménico para el CL 5CB, en función del ángulo θ . (c) Dispersión de luz en un GDLC debido a la diferencia de índices de refracción fenoménicos. (d) La aplicación de un campo eléctrico re-orienta al CL (interacción eléctrica con el momento dipolar $\vec{\mu}$ de las moléculas de 5CB), de manera que los índices fenoménico del CL y de la matriz se hacen semejantes, produciendo un estado de mayor transmitancia.

donde, $T(\lambda)$ es la turbidez del medio, que depende de la longitud de onda λ . La turbidez está dada por la expresión:

$$T(\lambda) = N_s \sigma(\lambda) \quad (4.3)$$

donde, N_s se refiere al número de densidad (concentración) de los centros de dispersión de luz (micro-gotas) y $\sigma(\lambda)$ es la sección transversal de dispersión de los mismos. Si se utiliza luz monocromática como fuente de luz para los experimentos de conmutación electro-óptica, el problema se reduce a que la única variable que afecta al valor de $\sigma(\lambda)$ es la orientación de las moléculas de CL. Por lo tanto, la turbidez es un parámetro adecuado para estudiar la dinámica de los procesos de conmutación, dada su proporcionalidad directa con la sección transversal de dispersión de las micro-gotas. Esta será entonces la variable óptica que se usará para estudiar el movimiento molecular del CL confinado como micro-gotas en las sílices híbridas.

Los experimentos electro-ópticos se llevaron a cabo con el ensamblaje experimental mostrado en la Figura 2.15, de la Sección 2.4

La dinámica de la conmutación electro-óptica de las dispersiones de CL puede ser expresada en términos de la variación de la turbidez con el tiempo como:

$$T(t) = T_{\min} + (T_{\max} - T_{\min}) (m + n \cdot f(t)) \quad (4.4)$$

donde T_{\min} y T_{\max} son las turbideces mínima y máxima respectivamente, $f(t)$ es una función de decaimiento en el tiempo t . El proceso de respuesta al campo eléctrico queda descrito con $m = 0$ y $n = 1$, mientras que el proceso de relajación (cuando el campo eléctrico se apaga) se describe con los parámetros $m = 1$ and $n = -1$.

La dinámica de la re-orientación de las moléculas de CL, bajo la influencia de un campo eléctrico puede describirse matemáticamente con las ecuaciones de las propiedades visco-elásticas del CL (energía libre de Frank-Oseen). Para el proceso de respuesta de las dispersiones a un campo eléctrico, se balancean los torques moleculares elástico, eléctrico y viscoso del CL; mientras que para el proceso de relajación al quitar la influencia del campo eléctrico, el balance se establece entre los torques elástico y viscoso. [100] Estos balances dan lugar a funciones mono-exponenciales que describen la dinámica de los procesos de re-orientación. Cuando se utiliza una función mono-exponencial en $f(t)$ para correlacionar los datos de turbidez resuelta en el tiempo (en los experimentos de conmutación electro-óptica) se obtienen malos ajustes de los datos experimentales.

Un enfoque tradicional a la hora de describir cuantitativamente la dinámica de los procesos electro-ópticos en este tipo de dispositivos, es el de medir los tiempos que transcurren entre las transmitancias de 10 % y 90 %. [15] Por otro lado, la función $f(t)$ también puede ser aproximada mediante una suma de funciones exponenciales ($\sum_i c_i e^{-k_i t}$), sin embargo este enfoque no produce información reproducible acerca de las velocidades de conmutación características. La razón de esto probablemente sea la existencia de más de una velocidad característica del movimiento molecular dentro de las gotas de CL, lo cual constituye un hecho que ha sido reportado previamente. [101]

En el desarrollo de nuestra discusión del fenómeno físico de la conmutación electro-óptica de las dispersiones de CLs, se usará la variable k para describir la velocidad característica del proceso de conmutación. Cada valor de k tiene asociado un tiempo de conmutación característico τ ($\tau = k^{-1}$). Ambas variables pueden ser utilizadas para expresar la función $f(t)$, sin embargo el manejo de las ecuaciones matemáticas se simplifica mediante el uso de las velocidades características k .

A continuación se desarrollará un modelo matemático para la descripción del proceso físico de la conmutación óptica de las dispersiones de CL, el cual se basa en la existencia de un gradiente de velocidades de conmutación. En primer lugar se determina una función de densidad de probabilidad de las velocidades de conmutación a partir de un modelo propuesto y tomando en consideración la geometría esférica de las micro-gotas de CL. Luego, mediante la aplicación de la transformada de Laplace, se determina la función dependiente del tiempo $f(t)$ –a partir de la función de densidad de probabilidad–. La validez del modelo desarrollado es luego constatada mediante su aplicación para la correlación de datos experimentales.

El trabajo que aquí se describe está enfocado hacia la obtención de un modelo para la función $f(t)$, sobre la base de la existencia de un gradiente de velocidades de conmutación (re-orientación) k dentro de las gotas de CL, de forma análoga a las velocidades moleculares que se obtienen en la condición de flujo laminar, en donde se establece un gradiente de velocidades en función de la distancia de las moléculas a una superficie sobre la cual estas fluyen. Las constantes elásticas del CL involucradas en los procesos de re-orientación del CL inducidos mediante campo eléctrico, están implícitamente relacionadas con las velocidades del movimiento molecular del CL. Sin embargo el énfasis del trabajo que se describe aquí, estará puesto en la distribución de velocidades que induce la superficie de confinamiento de la matriz sobre el CL.

4.2. Desarrollo del modelo

Las transiciones de turbidez (opaco-transparente) en los dispositivos de dispersiones de CL, bajo la influencia de un campo eléctrico, son consecuencia de la interacción entre la anisotropía dieléctrica ($\Delta\epsilon = \epsilon_e - \epsilon_o$, con ϵ_i como las constantes dieléctricas extraordinaria y ordinaria) del CL nemático, y el campo eléctrico aplicado. Para el CL 5CB esta anisotropía dieléctrica $\Delta\epsilon$ es positiva, y es una manifestación física de la presencia de un momento dipolar no-nulo en la molécula del 5CB. [83] Cuando un campo eléctrico es aplicado, los ejes moleculares del CL en la dirección del momento dipolar, tienden a alinearse con el campo eléctrico en un proceso que se denominará como *proceso de respuesta*. Una vez cesada la aplicación del campo eléctrico tiene lugar un *proceso de relajación*, en el cual las moléculas recuperan las respectivas orientaciones moleculares originales. Tal como lo expresa la ecuación 4.1, el índice de refracción efectivo del CL depende de la orientación de sus moléculas, dada la birrefringencia de este material. La alineación de los ejes moleculares del CL en la dirección del campo eléctrico, da lugar a la obtención de una igualación entre los índices de refracción del CL (fenoménico en la dirección del campo eléctrico) y la matriz (o al menos de una disminución de su diferencia), con lo cual se disminuye la dispersión de luz, dando lugar a un estado transparente.

Los procesos de respuesta y relajación serán denominados aquí como procesos de re-orientación, en un sentido más amplio. En estos procesos, las velocidades moleculares torsionales del CL están afectadas por la interacción entre la superficie de confinamiento y el CL. Cuanto menor sea la distancia de una molécula de CL a la superficie, mayor será la interacción entre ambos. Esta interacción afecta a las velocidades moleculares de los procesos de re-orientación, y esta dependencia, por lo tanto, puede ser expresada en términos de la distancia molécula de CL – superficie de confinamiento. Por lo tanto, es razonable pensar en la existencia de un gradiente de velocidades de re-orientación a lo largo de la gota de CL.

Dentro de las gotas de CL, los posibles valores de las velocidades de re-orientación, estarían dadas (de acuerdo con el modelo asumido) en el intervalo $[k_{\min}, k_{\max}]$, donde estos valores mínimo y máximo de las velocidades, están relacionados con las

diferentes intensidades de la interacción entre las moléculas de CL y la superficie de confinamiento. Los valores de k en el intervalo mencionado, tienen una distribución estadística particular. Tal distribución es la función de densidad de probabilidad (FDP) de las velocidades de re-orientación; que en términos generales debe tener la siguiente forma general: $g(k) \geq 0$ si $k_{\min} \leq k \leq k_{\max}$, y $g(k) = 0$ para cualquier otra condición.

Para el desarrollo del modelo, se asume que los dispositivos de dispersión de CLs están compuestos de gotas idénticas, y que el comportamiento colectivo del dispositivo puede escalarse a partir de la descripción del movimiento molecular en una sola gota de la dispersión.

La Figura 4.2 muestra una representación esquemática del sistema en estudio. La geometría de la superficie de confinamiento debe tomarse en consideración para el desarrollo del modelo y en el presente caso esta se considerará como una superficie esférica.

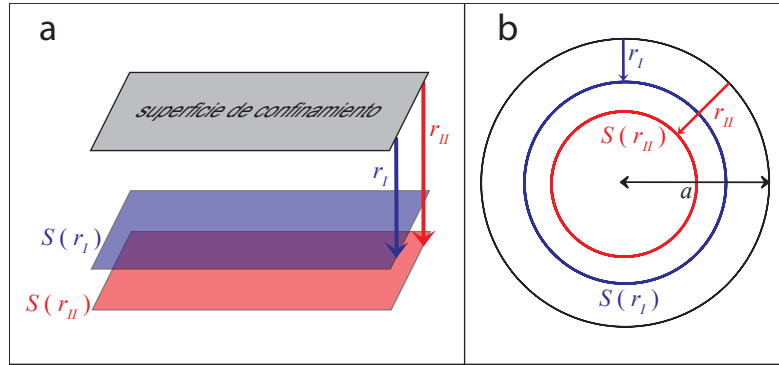


Figura 4.2 – Representación esquemática del sistema en estudio. (a) Diagrama de un corte de la superficie de confinamiento y dos superficies a las distancias r_I y r_{II} respectivamente. Las moléculas localizadas a la misma distancia de la superficie de confinamiento r_i ($i = I, II$), conforman las superficies $S(r_i)$, y tienen la misma velocidad de re-orientación k_i . (b) Sistema de referencia correspondiente al confinamiento esférico, a es el radio de la gota de CL esférica.

La interacción de las moléculas de CL con la superficie varía con la distancia de las mismas a la superficie de confinamiento, tal como se ha dicho esta interacción afecta la velocidad de re-orientación de las moléculas, de forma que la velocidad k a la cual se re-orienta una molécula de CL puede expresarse de manera general como una función en términos de la distancia r a la cual se encuentra dicha molécula de la superficie de confinamiento:

$$k = F(r), \quad (4.5)$$

por lo tanto la distancia r puede expresarse en términos de la velocidad de re-orientación de las moléculas a esa distancia específica, mediante la inversión de la función de la ecuación 4.5:

$$r = F^{-1}(k). \quad (4.6)$$

Con el marco de referencia construido, se puede establecer que la probabilidad P de encontrar moléculas de CL con una velocidad de re-orientación entre los valores $k_I = F(r_I)$ y $k_{II} = F(r_{II})$, será proporcional a la fracción de moléculas localizadas entre las distancias r_I y r_{II} :

$$P = \frac{1}{N_T} \int_{r_I}^{r_{II}} \rho_{\text{CL}} S(r) dr, \quad (4.7)$$

donde N_T es el número total de moléculas en una gota de CL, ρ_{CL} es el número de densidad del CL (moléculas por unidad de volumen) y $S(r)$ es la superficie conformada por todas las moléculas localizadas a la distancia r de la superficie de confinamiento. Haciendo un cambio de variable en la ecuación 4.7, tomando en consideración la ecuación 4.6, se obtiene la siguiente expresión:

$$P = c_N \int_{k_I}^{k_{II}} S(F^{-1}(k)) \frac{dF^{-1}(k)}{dk} dk, \quad (4.8)$$

donde c_N es una constante de normalización (para hacer que la integral de la función de densidad de probabilidad –FDP– en todo el espacio tenga un valor unitario). De la ecuación 4.8, puede deducirse,¹ por lo tanto que la FDP de las velocidades de re-orientación queda dada por:

$$g(k) = c_N S(F^{-1}(k)) \frac{dF^{-1}(k)}{dk} \quad (4.9)$$

Los modelos cinéticos fenomenológicos para la variación de la turbidez con el tiempo en los dispositivos de dispersiones de CL, se obtienen a partir de la función de densidad de probabilidad de las velocidades de re-orientación, mediante la aplicación de la transformada de Laplace: [103, 104, 105]

$$f(t) = \int_0^{\infty} g(k) e^{-kt} dk \quad (4.10)$$

4.2.1. Proceso de respuesta (re-orientación mediante la aplicación de un campo eléctrico)

En este punto se aplicarán las ecuaciones generales 4.9 y 4.10, para el proceso de respuesta de las dispersiones de CL, cuando estas se someten a la influencia de un campo eléctrico. Como se ha mencionado anteriormente se asumirá que el confinamiento del CL es esférico (Figura 4.2 (b)).

Para el proceso de respuesta a un campo eléctrico, se asumirá que la velocidad de re-orientación mínima es $k_{\text{min}} = 0$, debida esta velocidad a las moléculas más fuertemente afectadas por la interacción con la superficie de confinamiento (las que

¹Por comparación con: $\int_{x_1}^{x_2} f_{\text{FDP}}(x) dx$, que expresa la probabilidad de que $x_1 \leq x \leq x_2$ dada la FDP $f_{\text{FDP}}(x)$ de la variable x . [102]

están directamente ancladas en la superficie de la matriz). La máxima velocidad de re-orientación será denotada como $k_{\max} = k_1$, con este valor asociado a las moléculas de CL localizadas en el centro de cada gota (y por lo tanto, menos afectadas por la interacción superficial).

Dada la geometría esférica del confinamiento, la superficie de las moléculas de CL localizadas a la distancia r de la superficie de la matriz, está dada por:

$$S(r) = 4\pi(a - r)^2, \quad (4.11)$$

donde a es el radio de la gota de CL.

Con la finalidad de modelizar el gradiente de velocidades de re-orientación a lo largo del radio de la gota de CL, se asumirá una variación de estas velocidades con la distancia en la forma de una función potencia:

$$k = F_{\text{res}}(r) = k_1 (r/a)^\alpha \quad (4.12)$$

donde α es el parámetro del modelo que puede relacionarse con la influencia de la superficie de confinamiento sobre las velocidades de re-orientación. Esta función potencia para $k(r)$, permite la descripción matemática de diversas formas funcionales del gradiente de las velocidades rotacionales (de re-orientación) de las moléculas de CL, por ejemplo, un gradiente lineal se obtiene con $\alpha = 2$, un gradiente constante se obtiene con $\alpha = 1$, etc. Un valor bajo de este parámetro, por ejemplo $\alpha = 0.1$, sirve para describir un enorme gradiente de velocidades en un pequeño intervalo de los menores valores de r , y al valor extremo de $\alpha = 0$, se obtiene un único valor de las velocidades de re-orientación en toda la gota (indicando una baja influencia de la interacción superficial sobre las velocidades de re-orientación). Por el contrario, un alto valor de α , indica una gran influencia de la interacción de la superficie sobre las velocidades de re-orientación. Estas implicaciones del valor de α sobre los gradientes de velocidades se representan en la Figura 4.3.

Utilizando la ecuación 4.11 e invirtiendo la función en la ecuación 4.12, para encontrar $F_{\text{res}}^{-1}(k) = a(k/k_1)^{1/\alpha}$, y sustituyendo en la ecuación 4.9, se obtiene la siguiente función de densidad de probabilidad (FDP) normalizada para el proceso de respuesta al campo eléctrico:

$$g_{\text{res}}(k) = \frac{3K_1^{\frac{1-\alpha}{\alpha}}}{\alpha k_1} \left(1 - K_1^{\frac{1}{\alpha}}\right)^2, \quad (4.13)$$

donde $K_1 = k/k_1$.

Mediante la aplicación de la transformada de Laplace (eq. 4.10) a la FDP obtenida, emerge la siguiente función dependiente del tiempo:²

$$f_{\text{res}}(t) = e^{-k_1 t} \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha c_i}{i + 2\alpha} \cdot \left[\frac{\alpha + i}{\alpha} H_{i,1} + \left(\frac{\alpha k_1 t}{i + \alpha} + 1 \right) H_{i,2} \right], \quad (4.14)$$

²El trabajo de simplificación algebraica se llevó a cabo con la ayuda del *software* de computación simbólica de Maple. [106]

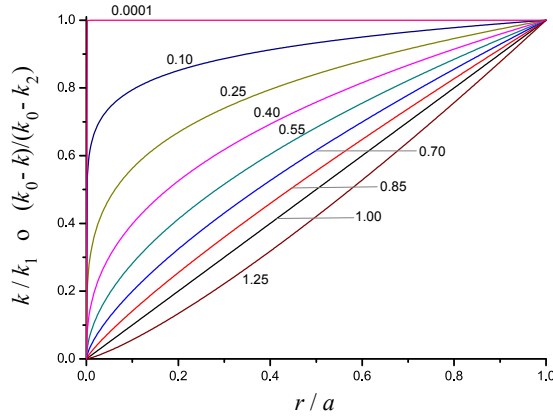


Figura 4.3 – Variación asumida de las velocidades de re-orientación con la distancia de las moléculas de CL a la superficie de confinamiento. Para el proceso de respuesta la ordenada es k/k_1 , mientras que para el proceso de relajación la ordenada es $(k_0 - k)/(k_0 - k_2)$. Variación de las funciones calculadas con valores de α entre 0.0001 y 1.25.

donde $H_{u,v} \equiv {}_1F_1(v; 3 + u/\alpha; k_1 t)$ son funciones hipergeométricas confluentes, [107] $c_1 = 3$, $c_2 = -3$, y $c_3 = 1$.

A partir de las FDP de las velocidades k , se puede calcular el promedio estadístico de estas velocidades de respuesta:

$$\bar{k}_{\text{res}} = \int_0^{\infty} k g_{\text{res}}(k) dk = \frac{6k_1}{(1 + \alpha)(2 + \alpha)(3 + \alpha)} \quad (4.15)$$

4.2.2. Proceso de relajación (remoción del campo eléctrico)

En el proceso de respuesta a la aplicación de un campo eléctrico, es esperable que las moléculas que están en la superficie de la gota de CL se muevan más lentamente que las que están en el centro de la gota, dado que entre mayor sea la proximidad de las moléculas de CL a la superficie de confinamiento, mayor será la influencia del anclaje superficial. Mientras que para el proceso de relajación –cuando se retira el campo eléctrico– se espera lo contrario, y las moléculas localizadas en el centro de la gota retornarán al estado original (orientación original) de forma más lenta que las que están en contacto con la superficie de la matriz, sin embargo harán esta re-orientación con una velocidad no nula.

Las velocidades mínima y máxima se han asignado como $k_{\min} = k_2$, y $k_{\max} = k_0$, respectivamente. Con estas condiciones límite, y del mismo modo que se ha aplicado para el proceso de respuesta, se asume la siguiente variación de las velocidades k con la distancia a la superficie de la gota:

$$k = k_0 - (k_0 - k_2) (r/a)^\alpha, \quad (4.16)$$

α aquí tiene la misma interpretación que se ha expuesto previamente para el proceso de respuesta al campo eléctrico.

Siguiendo el mismo procedimiento que para el proceso de respuesta, se obtiene la FDP de las velocidades de re-orientación para el proceso de relajación:

$$g_{\text{rel}}(k) = \frac{3K_2^{\frac{1-\alpha}{\alpha}}}{\alpha(k_0 - k_2)} \left(1 - K_2^{\frac{1}{\alpha}}\right)^2, \quad (4.17)$$

donde $K_2 = (k_0 - k)/(k_0 - k_2)$.

La correspondiente función dependiente del tiempo para el proceso de relajación se obtiene mediante la aplicación de la transformada de Laplace, esta función de t es:

$$f_{\text{rel}}(t) = e^{-k_0 t} \sum_{i=1}^3 c_i \left[\frac{\alpha(k_0 - k_2)t}{i + \alpha} \cdot \left(G_{i,1} - \frac{2\alpha}{i + 2\alpha} G_{i,2} \right) + G_{i,1} \right] \quad (4.18)$$

donde $G_{u,v} = {}_1F_1(u/\alpha; 1+v+u/\alpha; (k_0 - k_2)t)$, y las constantes son $c_1 = 3$, $c_2 = -3$, y $c_3 = 1$.

El promedio estadístico de las velocidades de relajación es:

$$\bar{k}_{\text{rel}} = \int_0^\infty k g_{\text{rel}}(k) dk = \frac{\alpha(\alpha^2 + 6\alpha + 11)k_0 + 6k_2}{(1 + \alpha)(2 + \alpha)(3 + \alpha)} \quad (4.19)$$

4.3. Aplicación de los modelos matemáticos

Los modelos que se han desarrollado permiten extraer información acerca de la intensidad de la interacción superficial de las moléculas de CL con la superficie de confinamiento. Valores grandes del parámetro α , dan un mayor peso a las velocidades k bajas en el proceso de respuesta al campo eléctrico, así como a las velocidades mayores en el proceso de relajación (cuando se retira la aplicación del campo eléctrico). Lo cual es congruente con una influencia fuerte del efecto superficial sobre el comportamiento electro-óptico. Valores pequeños de α implican una influencia pequeña de la superficie de confinamiento sobre las velocidades k . El efecto de variar el parámetro α sobre las FDPs y sobre las funciones dependientes del tiempo para los procesos de respuesta (aplicación de campo eléctrico) y relajación (remoción del campo eléctrico), se representa la Figura 4.4.

El modelo desarrollado permite también el estudio de la influencia del campo eléctrico sobre los procesos de respuesta y relajación. Los datos experimentales de turbidez en función de tiempo se ajustaron con los modelos matemáticos desarrollados, tal como puede apreciarse en la Figura 4.5. La influencia del campo eléctrico sobre las FDPs y sobre los promedios estadísticos de las velocidades, se representan gráficamente en la Figura 4.6. Estos valores se reportan en la Tabla 4.1. Para este caso en particular (matriz de confinamiento con $r_{\text{metil}} = 0.30$), se encuentra que α muestra valores entre 0.23 y 0.42 para los procesos de respuesta y relajación, y por

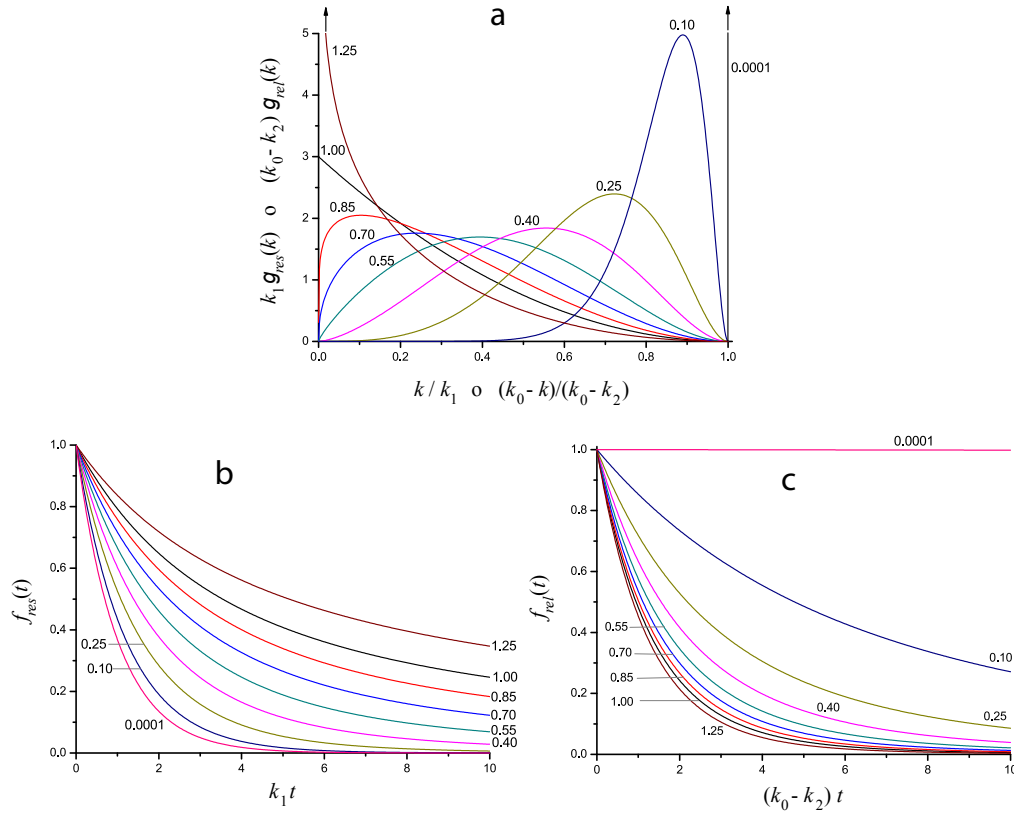


Figura 4.4 – (a) Funciones de densidad de probabilidad (FDP) para los procesos de respuesta (abscisa = k/k_1) y relajación (abscisa = $(k_0 - k)/(k_0 - k_2)$). El número al lado de cada curva es el respectivo valor de α . (b) Funciones dependientes del tiempo para el procesos de respuesta. (c) Funciones dependientes del tiempo (con $k_2 = 0$) para el procesos de relajación.

lo tanto, puede concluirse que la influencia de la superficie sobre ambos procesos es similar. Se encuentra además que el valor promedio de la velocidad de re-orientación en el proceso de respuesta, pasa por un mínimo al incrementar el campo aplicado; y por otro lado, se observa una influencia poco significativa del campo eléctrico sobre la velocidad de relajación promedio, tal y como es esperable, dado que en este proceso de relajación intervienen únicamente las propiedades elásticas y reológicas (viscosidad rotacional) del CL (sin influencia de la interacción eléctrica sobre la anisotropía dieléctrica molecular). [15] Estos comportamientos de las velocidades de respuesta y relajación han sido reportados en sistemas de CL similares. [108]

Los procesos de respuesta y relajación a campos eléctricos fueron también medidos en dos dispositivos GDLC con matrices que producían anclajes superficiales del CL muy diferentes entre sí (ver fotografías de las micro-gotas en la Figura 4.7), debido a la diferente modificación química de las matrices. La matriz con $r_{metil} = 0.50$ produce configuraciones bipolares del CL encapsulado (ejes moleculares del 5CB alineados paralelamente a la superficie de la matriz, esto se ha discutido en pro-

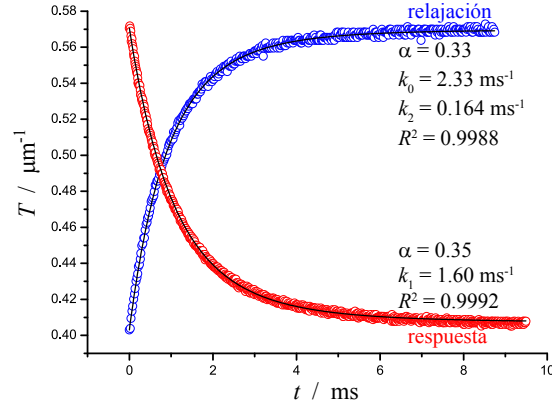


Figura 4.5 – Ajustes de datos experimentales para un dispositivo de dispersión de CL (GDLC) con una matriz de metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.30$, al aplicar un campo eléctrico $E = 30.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Tabla 4.1 – Parámetros de ajuste de los datos experimentales de las dinámicas de la variación de turbidez en función del tiempo (modelos 4.14 y 4.18) para un dispositivo GDLC con una matriz de metil-sílice con $r_{\text{metil}} = 0.30$.

$E / \text{V } \mu\text{m}^{-1}$		18.3	24.4	30.5	33.5	36.6
Respuesta	α	0.42	0.37	0.35	0.26	0.29
	$k_1 \cdot \text{ms}$	1.76	1.51	1.60	1.82	2.50
	$\bar{k}_{\text{res}} \cdot \text{ms}$	0.894	0.826	0.906	1.17	1.54
	R^2	0.9957	0.9981	0.9987	0.9994	0.9987
Relajación	α	0.39	0.31	0.33	0.23	0.23
	$k_0 \cdot \text{ms}$	2.52	2.67	2.33	2.72	2.69
	$k_2 \cdot \text{ms}$	0.02	0.08	0.16	0.16	0.04
	$\bar{k}_{\text{rel}} \cdot \text{ms}$	1.18	1.12	1.07	0.995	0.884
	R^2	0.9946	0.9987	0.9988	0.9990	0.9988

fundidad en la Sección 3.2.1). Por otro lado, la matriz con $r_{\text{metil}} = 1.00$, produce configuraciones radiales en las micro-gotas del 5CB, en los cuales los ejes moleculares de las moléculas están orientados perpendicularmente con respecto a la superficie de confinamiento. Los resultados de las dinámicas de la turbidez (turbidez T versus tiempo t) están reportados en la Tabla 4.2. Para el proceso de respuesta (aplicación del campo eléctrico), ambos dispositivos GDLC muestran velocidades de re-orientación promedio similares, sin embargo se observa una significativa diferencia entre los valores de α : un mayor valor de este parámetro para el dispositivo con las gotas de CL radiales (matriz con $r_{\text{metil}} = 1.00$), implica una mayor influencia de la superficie sobre las velocidades de re-orientación para esta configuración molecular

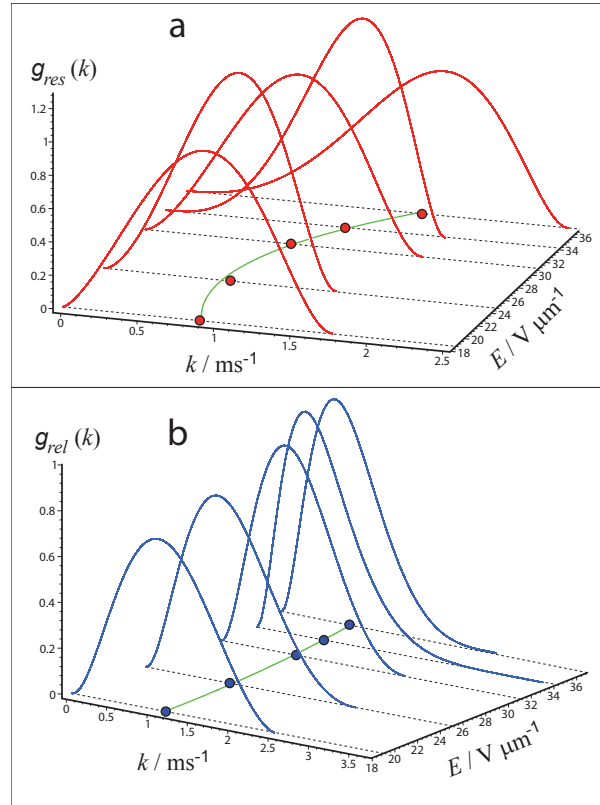


Figura 4.6 – Funciones de densidad de probabilidad (FDPs) obtenidas para los procesos de relajación y respuesta en un dispositivo GDLC con matriz de metil-sílice ($r_{\text{metil}} = 0.30$). Los puntos indican los valores promedio de las velocidades (\bar{k}_{res} y \bar{k}_{rel}). (a) Proceso de respuesta, la correlación de los valores promedio en función del campo eléctrico aplicado es: $\bar{k}_{\text{res}} = 0.0045E^2 - 0.21E + 3.30$. (b) Proceso de relajación, la correlación de los valores promedio en función del campo eléctrico aplicado es: $\bar{k}_{\text{rel}} = -0.00091E^2 + 0.035E + 0.83$.

específica. Para el proceso de relajación, las velocidades promedio son menores que las correspondientes para el proceso de respuesta y la tendencia en el valor de α es similar. En el GDLC con anclaje homeotrópico ($r_{\text{metil}} = 1.00$), la velocidad de relajación promedio es un orden de magnitud mayor que las respectivas del dispositivo con anclaje homogéneo (en la matriz con $r_{\text{metil}} = 0.50$), este comportamiento puede ser explicado en términos de las constantes elásticas que actúan en ambos casos: para las micro-gotas radiales ($r_{\text{metil}} = 1.00$), la re-orientación inducida por el campo eléctrico produce deformaciones del tipo *splay*³ y *bend*⁴, mientras que en las micro-gotas bipolares ($r_{\text{metil}} = 0.50$) la deformación elástica puede ser considerada solamente como del tipo *bend*.

Los radios de las gotas de CL en las muestras estudiadas tienen un valor típico

³*Splay*: elongación elástica perpendicular al eje molecular del CL

⁴*Bend*: elongación elástica paralela al eje molecular del CL

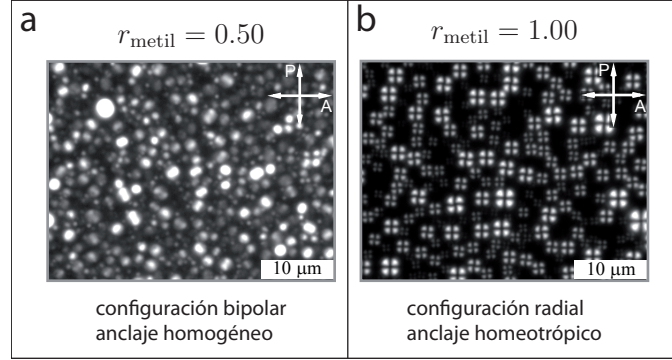


Figura 4.7 – Micro-gotas del CL 5CB dispersas en matrices híbridas de metil-sílice con: (a) $r_{\text{metil}} = 0.50$ y (b) $r_{\text{metil}} = 1.00$.

Tabla 4.2 – Parámetros para las dinámicas de la turbidez en dispositivos GDLC con matrices de sílice híbrida funcionalizadas con grupos metilo y con un campo eléctrico aplicado de $E = 30.0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Matriz		$r_{\text{metil}} = 0.50$	$r_{\text{metil}} = 1.00$
Respuesta	α	0.46	0.93
	k_1 (ms^{-1})	7.71	12.3
	\bar{k}_{res} (ms^{-1})	3.72	3.32
	R^2	0.9971	0.9977
Relajación	α	0.073	0.92
	k_0 (ms^{-1})	0.42	0.42
	k_2 (ms^{-1})	0.00	0.40
	\bar{k}_{rel} (ms^{-1})	0.051	0.41
	R^2	0.9881	0.9955

de $0.6 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $0.1 \mu\text{m}$ (estos tamaños se estimaron con un software de análisis de imágenes), [109] por lo tanto la variabilidad de tamaños es pequeña ($< 20\%$). Este es un factor importante, dado que la variabilidad de tamaños de las gotas, afectará también a la distribución de las velocidades de re-orientación. Dado que los modelos matemáticos que aquí se han desarrollado están basados en la existencia de una distribución de velocidades dentro de las gotas, debe tenerse cuidado a la hora de aplicar estos modelos en muestras con una gran variabilidad de tamaños de gota de CL, puesto que la información extraída sobre la distribución de velocidades dentro de las gotas contendrá información de la distribución de tamaños. Los errores relativos introducidos por la variabilidad de tamaños de las micro-gotas de CL pueden estimarse. Considérese que a es el radio promedio de las gotas de CL, algunas gotas tendrán un radio más pequeño a_{menor}

(< a) y otras tendrán un radio mayor a_{mayor} (> a). Para las gotas con un radio a_{menor} todas las velocidades que se obtengan $k(r)$ dentro de estas gotas, estarán tomadas en cuenta, dado que r varía en el intervalo $[0, a]$. Por otro lado, para las gotas con radios a_{mayor} , las velocidades $k(r)$ para $a < r \leq a_{\text{mayor}}$, no estarán tomadas en cuenta. La proporción relativa de velocidades de re-orientación no consideradas puede calcularse a partir de las ecuaciones. 4.7 y 4.11, del siguiente modo:

$$\frac{\int_a^{a_{\text{mayor}}} (a_{\text{mayor}} - r)^2 dr}{\int_0^a (a - r)^2 dr} = \left(\frac{a_{\text{mayor}}}{a} - 1 \right)^3 = 0.8 \%, \quad (4.20)$$

asumiendo una desviación estándar en los tamaños de las gotas del 20 %. Por lo tanto, puede asumirse que el error sistemático introducido en los cálculos con los modelos matemáticos propuestos es muy pequeño en muestras con una variabilidad de tamaños pequeña (por ejemplo radio promedio $\pm 20 \%$).

4.4. Conclusiones

Se desarrollaron modelos matemáticos apropiados para la descripción de los procesos dinámicos de conmutación electro-óptica en dispersiones de CLs (dispositivos GDLC), y se obtuvo una excelente correlación de esos procesos de re-orientación inducidos por campos eléctricos. Los modelos desarrollados permiten obtener información acerca del movimiento molecular del CL en las micro-gotas (asumidas como esféricas) de las dispersiones, tal como la función de densidad de probabilidad (distribución) de las velocidades de re-orientación, así como inferir sobre la influencia de la superficie sobre las velocidades de re-orientación. Los modelos permiten detectar cambios en el comportamiento electro-óptico (dinámica de re-orientación) debidos a diferentes funcionalizaciones químicas de la matriz de encapsulamiento. La funcionalización de la matriz afecta al anclaje superficial del CL en las micro-gotas (del cual depende la configuración molecular del CL), y por lo tanto afecta también a los procesos de re-orientación. Los modelos desarrollados permiten, por lo tanto, extender los estudios sobre el movimiento molecular de CLs dispersos en diferentes matrices, en los procesos que en la práctica producen la conmutación electro-óptica en este tipo de materiales.

*“La inspiración existe,
pero debe encontrarte
trabajando.”*

Pablo Picasso (1881-1973)

5

Dispersiones de cristal líquido en otros materiales híbridos y biohíbridos

Parte de los resultados de este capítulo han sido publicados en:

Castellón, E.; Chavarría, M.; de Lorenzo, V.; Zayat, M.; Levy, D.
Advanced Materials **2010**, *22*, 4846–4850.

Las dispersiones de cristal líquido (CL) que se han presentado en los capítulos previos, y sobre las que se ha discutido acerca de sus propiedades (anclaje superficial) están basadas en matrices de sílice híbridas orgánico-inorgánicas. Estas matrices generan un amplio espectro de posibilidades mediante las diferentes funcionalizaciones químicas de las sílices, sobre las cuales investigar interacciones moleculares, etc. En el Capítulo 4, se ha mostrado que este tipo de materiales puede ser usado para ensamblar dispositivos funcionales de conmutación óptica (conmutación opaco-transparente) mediante la aplicación de campos eléctricos. Sin embargo, los materiales compuestos basados en dispersiones de CL en sílices híbridas tienen una limitación importante a la hora de ser usados como materiales funcionales electro-ópticos, dado que sus prestaciones como dispositivos de conmutación óptica no son del todo ideales: se requieren altos voltajes para su funcionamiento y muestran bajas transmitancias en su estado transparente.

Una inspección general de los dispositivos basados en dispersiones de CL (GDLCs y PDLCs), permite concluir que la matriz debe cumplir dos requisitos primordiales, con el fin de que estas dispersiones de CL funcionen como conmutadores de luz (muestren transiciones opaco–transparente) mediante la aplicación de campos eléctricos; estas son:

- a. la matriz debe tener un índice de refracción similar al índice de refracción ordinario del CL ¹, de manera tal que cuando las moléculas de CL sean alineadas mediante campo eléctrico se obtenga una igualación de índices de refracción entre la matriz y el CL re-orientado, y
- b. la matriz debe tener una morfología macroporosa (con poros del orden de 1 μm), de forma que el CL líquido en estos poros puedan producir una dispersión de luz eficiente al adquirir múltiples configuraciones (microdominios) y por lo tanto múltiples índices de refracción fenoménicos.

Una de las principales razones por la cual las dispersiones de CL en las sílices híbridas (descritas en capítulos anteriores) muestran bajas prestaciones electro-ópticas, es que con estas matrices no se cumple la obtención de una adecuada igualación de índices de refracción (entre la matriz y el CL al re-orientarse eléctricamente). El índice de refracción de las matrices de sílice híbridas es menor que el índice ordinario del CL 5CB ($n_o = 1.52$) en la gran mayoría de los casos, y es difícil aumentarlo solamente cambiando el grupo funcional. Para reforzar este punto, considérese que el índice de refracción de un vidrio de cuarzo fundido es de 1.459 (a la longitud de onda $\lambda = 589.3$ nm), [110] siendo el cuarzo fundido, sílice pura y con mínima porosidad –micro- y meso-porosidad– (pues se ha fundido a altas temperaturas). De manera que una sílice híbrida preparada por el método sol-gel tal y como se describe en la Sección 2.1.1 (a bajas temperaturas), debe tener un índice menor que este valor, debido a la alta porosidad de los materiales sol-gel (ver valores típicos de volumen de microporos totales en Sección 3.4.1), y al hecho de que la micro- y meso-porosidad disminuyen el índice de refracción n de un material: [111]

$$n = n_{\text{no-poros}}(1 - f_{\text{poros}}) + n_{\text{aire}}f_{\text{poros}} \Rightarrow n < n_{\text{no-poros}}, \quad (5.1)$$

donde $n_{\text{no-poros}}$ es el índice de refracción del material sin porosidad, $n_{\text{aire}} = 1.00$ es el índice de refracción del aire (en la micro- y meso-porosidad) y f_{poros} es la fracción de volumen de la porosidad.

El índice de refracción de una sílice híbrida puede aumentarse mediante la introducción de un grupo funcional orgánico de alta polarizabilidad, dado que la polarizabilidad α está relacionada con el índice de refracción del siguiente modo: [112]

$$\alpha = \frac{3\bar{V}}{4\pi N_A} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (5.2)$$

lo que implica que a mayor α , mayor n (pues de la ecuación 5.2 $\frac{\partial \alpha}{\partial n} > 0$); \bar{V} es el volumen molar y N_A es el número de Avogadro. Los grupos funcionales aromáticos (fenilos, etc.), poseen altas polarizabilidades y por lo tanto, estas funcionalizaciones pueden ser útiles para aumentar el índice de refracción de las sílices híbridas, sin embargo la proporción de estos grupos aromáticos necesaria puede ser alta, lo cual

¹En CLs con birrefringencia positiva, como el 5CB, y que son los utilizados comúnmente en este tipo de dispositivos.

es deletéreo en el sentido de que aumenta la solubilidad del CL en la matriz y aún se requerirían temperaturas moderadamente altas (150–200°C). [113]

Por lo tanto el “ataque” al problema de aumentar el índice de refracción en sílices híbridas mediante la manipulación química de cambiar la funcionalización orgánica y sus proporciones, resulta algo difícil en este caso.

En este Capítulo se exploran otras rutas para la consecución de matrices con buenas propiedades para el desarrollo de materiales compuestos con CL en dispositivos electro-ópticos funcionales. Dos de las rutas que se expondrán son puramente químicas: obtención de geles de óxidos mixtos sílice-titania híbridos (Secciones 5.1 y 5.2). Además se discutirán los resultados de la aplicación de una técnica que involucra métodos biotecnológicos para obtener un dispositivo electro-óptico bio-híbrido con CL (Sección 5.4). Y previamente se discutirán también los resultados obtenidos utilizando una técnica alternativa de separación de fases para generar macroporosidad (Sección 5.3).

5.1. Matrices de sílice-titania híbridas obtenidas mediante quelación

Con el objetivo de sintetizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos con índices de refracción adecuados (similares al n_o del CL 5CB) para ser usados como matrices en dispositivos funcionales de conmutación de luz (GDLCs), se buscaron técnicas de preparación de materiales híbridos con estas características. Una estrategia comúnmente utilizada es la de sintetizar óxidos mixtos de silicio con algún metal cuyo óxido posea un alto índice de refracción. Los óxidos de aluminio (alúmina, índice de refracción $n \sim 1.77$), titanio (titania, $n \sim 2.50$) y zirconio (zirconia, $n \sim 2.13$), [114] entre otros, cumplen con esta característica de alto índice de refracción. Los óxidos mixtos de silicio y otro metal se pueden sintetizar mediante el método sol-gel, mezclando los respectivos alcóxidos, [29] sin embargo, no se puede utilizar la misma técnica que se usa para sintetizar geles de óxidos de silicio (por ejemplo, de la forma que se describe en la Sección 2.1.1.1), dada la alta reactividad de los alcóxidos de estos elementos (Al, Ti, Zr); los cuales se hidrolizan y condensan con reacciones muy rápidas en la menor presencia de agua, lo que causa la rápida precipitación de los respectivos óxidos, imposibilitándose la obtención de un sol transparente con el cual hacer películas útiles para la fabricación de GDLCs.

Una forma de solucionar el problema de la alta reactividad de estos alcóxidos metálicos es mediante la formación de compuestos de coordinación de los respectivos metales con algún ligando multidentado (un agente quelante), [115, 116] previamente a la reacción de hidrólisis. Esta es la técnica que se utilizó para sintetizar geles de óxidos híbridos de silicio y titanio (sílice-titania). Los detalles del procedimiento experimental se brindan en la Sección 2.1.2.1.

5.1.1. Preparación de las matrices

Los parámetros de las preparaciones realizadas se definen en la Sección 2.1.2.1 y los valores de estos parámetros se describen con detalle en la Tabla 5.1

Tabla 5.1 – Parámetros de preparación utilizados en la obtención de los soles de sílice-titania híbridas funcionalizadas con etilo, mediante la técnica de quelación.

parámetro	definición	valor utilizado
r_{Ti}	$\frac{n_{\text{TiPO}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	0.00–0.70
r_{etil}	$\frac{n_{\text{etilTES}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	0.25
r_{acacOEt}	$\frac{n_{\text{acacOEt}}}{n_{\text{TiPO}}}$	2.0
r_{EtOH}	$\frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	3.5
$r_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	2.0
c_{HNO_3}	$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{total}}}$	$\sim 0.25 \text{ mol L}^{-1}$
t_{rxn}	tiempo de reacción	24 h
T_{rxn}	temperatura de reacción	20 °C (293 K)

En un primer paso del proceso de síntesis se mezclan los alcóxidos tetraetoxisilano (TEOS), etiltrióxido de silano (EtTES) y tetraisopropóxido de titanio (TiPO), luego se adiciona la sustancia quelante acetilacetato de etilo (acacOEt), con la cual el Ti forma compuestos de coordinación (complejos, ver también Figura 5.1 con una posible estructura de estos compuestos) [117]:



La formación de estos compuestos de coordinación hace que la reacción de hidrólisis del compuesto de Ti sea más lenta, dado el impedimento a la reactividad que supone la presencia del quelante unido al catión metálico. El resto de los reactivos, a saber, el disolvente etanol, el agua y el catalizador ácido, se añaden después del proceso de quelación, y la mezcla obtenida es tan estable como las obtenidas en el proceso de síntesis de las sílices híbridas. Debe destacarse también que el uso de una mayor proporción de etanol en las preparaciones (en relación con la utilizada para obtener sílices híbridas —que era = 0.50—), en este caso ayuda también a la lentificación de los procesos de hidrólisis y condensación, dando estabilidad al sol.

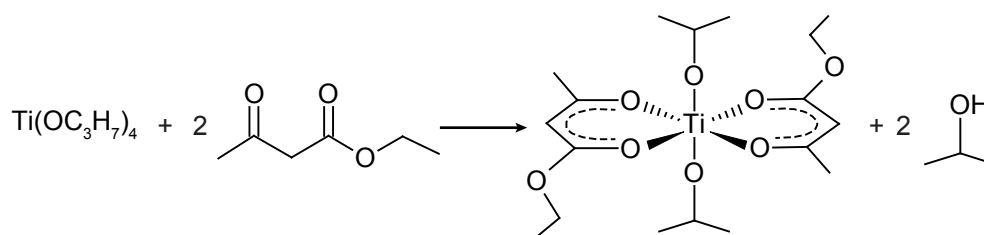


Figura 5.1 – Formación de compuestos de coordinación del titanio (IV) con el acetilacetonato de etilo.

En este proceso de síntesis, se añade el alcóxido etilTES, con el objetivo de funcionalizar la matriz resultante con el grupo etilo en una proporción del grupo funcional de $r_{\text{etil}} = 0.25$, dado que estudios anteriores, [118] habían demostrado un buen funcionamiento de los dispositivos preparados con sílices híbridas teniendo esa proporción de la funcionalización orgánica.²

Las reacciones de hidrólisis y condensación se dejan transcurrir por 24 h a 20 °C, tras lo cual se obtienen soles claros (sin turbidez) con coloración amarilla-anaranjada (ver fotografías de estos soles en la Figura 5.2). Con estos soles se prepararon películas delgadas mediante la técnica de formación de recubrimientos por centrifugación (ver Figura 2.1, en la Sección 2.1.1.1). Después del secado de estas películas transparentes (a 100 °C, 24 h), estas películas delgadas fueron estudiadas para determinar el índice de refracción de estos materiales híbridos de sílice-titania.

$r_{\text{Ti}} =$ 0.00 0.10 0.20 0.30 0.40 0.50 0.60 0.70



Figura 5.2 – Soles de las sílice-titanias híbridas preparadas mediante la técnica de quelación.

5.1.2. Medición de índices de refracción

Los índices de refracción fueron calculados a partir de los espectros de transmisión de luz (transmitancia T versus longitud de onda λ) en el intervalo de longitudes de onda λ de 400 nm a 800 nm (Figura 5.3), utilizando el método descrito en la

²Lo cual está relacionado con el hecho de que una sílice híbrida con $r_{\text{etil}} = 0.25$, produce configuraciones bipolares sobre el CL 5CB disperso, con lo cual al interaccionar con campos eléctricos, las micro-gotas de CL sufren deformaciones elásticas que pueden considerarse como puramente del tipo *bend*, tal como se discutió en la Sección 4.3.

Sección 2.10. Los resultados de los índices de refracción obtenidos a las diferentes longitudes de onda se ajustan con la ecuación de Sellmeier: [119]

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{b_i \lambda^2}{\lambda^2 - c_i}, \quad (5.4)$$

donde b_i y c_i son los parámetros de ajuste del modelo. Para el ajuste de los datos de $n(\lambda)$ se utilizó un término de la sumatoria de la ecuación 5.4 y los parámetros (b_1 y c_1) se muestran en la Tabla 5.2.

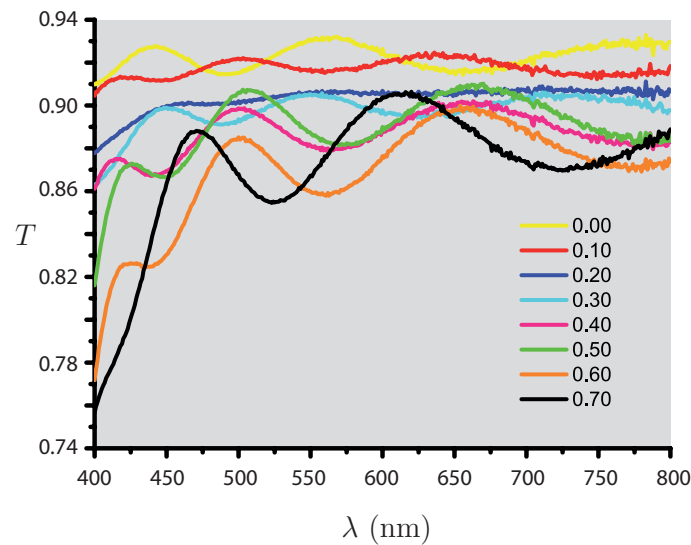


Figura 5.3 – Espectros de películas delgadas de sílice-titania híbridas en el intervalo visible. Estos espectros se utilizan para calcular los índices de refracción de los materiales.

La Figura 5.4 (a) muestra un ejemplo del ajuste de estos datos de índices de refracción en función de la longitud de onda. Con las funciones $n(\lambda)$ obtenidas se calculan los valores de $n(589 \text{ nm})$ reportados en la Tabla 5.2 y representados gráficamente en la Figura 5.4 (b). En todos los casos, se obtuvieron ajustes como el mostrado en la Figura 5.4 (a) –en el que los datos no quedan bien correlacionados con el modelo–, lo cual puede deberse a una gran incertidumbre de los datos de índice de refracción calculados, dado que para este tipo de mediciones lo óptimo es utilizar sustratos con índices de refracción muy diferentes al respectivo de la película que se desea estudiar, y en este caso los valores de $n(\lambda)$ de las películas son similares a los correspondientes valores para el sustrato (vidrio BK7). Evidencia de esto, lo constituye el hecho de que los resultados para la sílice-titania con $r_{\text{Ti}} = 0.20$, no se pudieron calcular ajustando los datos de máximos y mínimos del espectro de transmisión de su película delgada, dado que este espectro no mostraba picos de interferencia. El gráfico de la Figura 5.5 muestra la simulación de varios espectros de transmisión de películas delgadas (espesor de 855 nm) para materiales con índices

Tabla 5.2 – Determinación de índices de refracción mediante análisis de los espectros de transmisión de películas delgadas de las sílice-titania híbridas obtenidas por el proceso de quelación.

r_{Ti}	espesor (nm)		b_1	c_1 (10^3 nm^2)	$n(589 \text{ nm})$
	rugosímetro	espectro			
0.00	713 ± 16	671	1.11 ± 0.03	14 ± 6	1.47 ± 0.02
0.10	780 ± 31	765	1.13 ± 0.07	11 ± 22	1.47 ± 0.05
0.20	855 ± 15	-	-	-	-
0.30	845 ± 25	736	1.08 ± 0.08	41 ± 17	1.49 ± 0.05
0.40	724 ± 17	620	1.42 ± 0.07	30 ± 11	1.60 ± 0.04
0.50	736 ± 21	615	1.46 ± 0.09	41 ± 14	1.63 ± 0.06
0.60	710 ± 15	599	1.52 ± 0.07	38 ± 14	1.64 ± 0.05
0.70	675 ± 18	558	1.49 ± 0.09	44 ± 15	1.65 ± 0.06

de refracción hipotéticos de $n = 1.44, 1.48, 1.52$ y 1.56 , sobre un sustrato de vidrio (vidrio BK7, $n(589 \text{ nm}) = 1.517$), utilizando el método de Swanepoel [59], el cual se brinda con detalle en Apéndice B. Puede observarse en estos espectros modelizados, que si el índice de refracción de la película es muy similar al del sustrato, no se obtienen patrones de máximos y mínimos en el espectro de transmisión, por lo que el software de ajuste de los espectros (Index–FilmStar[®], que precisamente utiliza estos máximos y mínimos para el cálculo de los $n(\lambda)$) no puede realizar el análisis de estos espectros. Por lo tanto, puede concluirse que el índice de refracción de la sílice-titania híbrida obtenida con $r_{\text{Ti}} = 0.20$ mediante el método de quelación es ~ 1.52 .

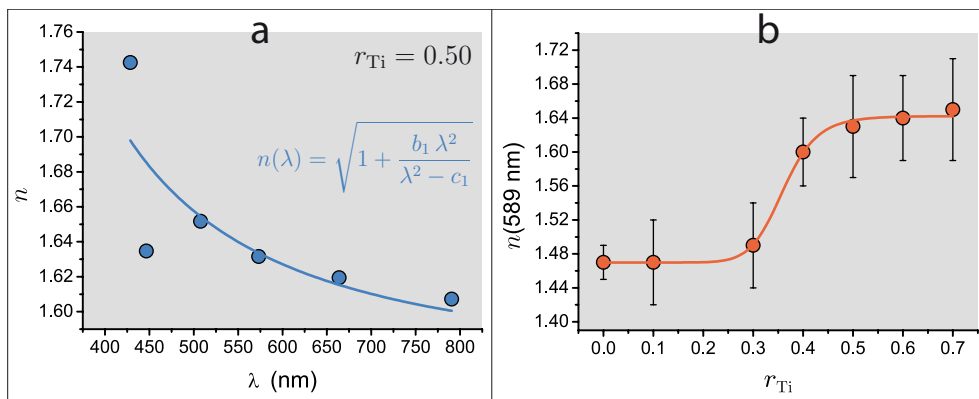


Figura 5.4 – Índices de refracción de las sílice-titania híbridas preparadas mediante la técnica de quelación. (a) Ajuste con el modelo de Sellmeier de los datos de índices de refracción calculados para la sílice-titania híbrida con $r_{\text{Ti}} = 0.50$. (b) Variación de los índices de refracción en función de la proporción de Ti (r_{Ti}).

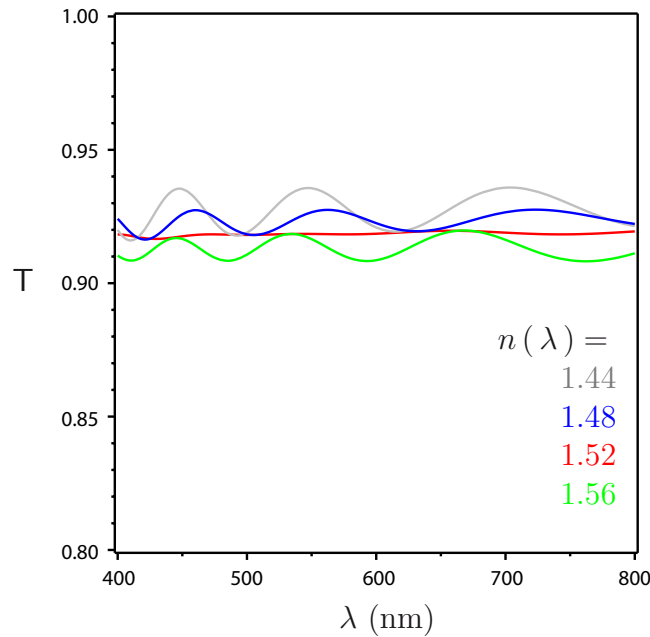


Figura 5.5 – Modelización de espectros de transmisión de varias películas delgadas con un espesor de 855 nm, sobre un sustrato de vidrio BK7, y diferentes índices de refracción nominales.

A pesar de las mencionadas limitaciones del método utilizado para calcular el índice de refracción, este método fue útil para obtener resultados aproximados y tendencias en la variación de los índices de refracción en función del contenido de titanio de los geles de sílice-titania híbridos. A continuación se describen los resultados en el funcionamiento de los dispositivos ensamblados con estas matrices.

5.1.3. Dispersiones de CL, ensamblaje del dispositivo y funcionamiento electro-óptico

Los soles de las matrices de sílice-titania híbridas preparadas con el método de la quelación, se mezclaron con el CL 5CB en la proporción de volúmenes x de sol + $0.20x$ de 5CB. Con estas mezclas homogéneas se formaron las películas delgadas sobre sustratos de vidrio conductor ITO³, mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) a 2000 rpm (revoluciones por minuto), como se describe en la Sección 2.1.2.3. Después de este proceso la separación de fases entre el gel de la matriz y el CL (al evaporarse el disolvente y producirse la gelificación) producía las películas delgadas (espesores de 1–2 μm) de las dispersiones de CL. En el caso de los soles de las sílice-titanias con $r_{\text{Ti}} = 0.50, 0.60$ y 0.70 , no se produjo la separación de fases entre la matriz y el CL 5CB, lo cual debe estar relacionado

³Mezcla de óxidos de indio y estaño (*indium-tin oxide*, ITO), con propiedades conductoras de electricidad y crecidos en forma de películas delgadas sobre vidrios transparentes.

con el alto contenido del agente quelante acetilacetato de etilo en estas matrices (dado que de acuerdo con la preparación, la proporción molar de este agente con respecto al Ti es constante e igual a 2), el cual debe aumentar la solubilidad del 5CB en las matrices.

Los vidrios conductores recubiertos con las películas delgadas de las dispersiones de CL, se utilizaron para ensamblar los dispositivos según se describe en la Sección 2.1.2.4, mediante la formación de un “sándwich” de las películas.

Los dispositivos ensamblados se probaron mediante la aplicación de diferentes voltajes⁴. Un hallazgo fundamental para el mejoramiento del funcionamiento de esta clase de dispositivos, fue el hecho de descubrir que al infiltrar CL en el estrecho espacio que queda en el “sándwich” de las dispersiones, se mejoraba sustancialmente la transparencia de los dispositivos al aplicar voltaje, tal como se puede apreciar al comparar los datos de la Tabla 5.3. Puede establecerse que esa mejoría se debe a la eliminación de la dispersión de luz que puede producirse en la superficie de las películas debido a su rugosidad, en este caso esa dispersión de luz se elimina porque se sustituye la interfase matriz | aire (con diferente índice de refracción), por la interfase matriz | CL, que tienen índices de refracción similares cuando el CL se re-orienta mediante la aplicación de campo eléctrico (voltaje), tal como se ilustra en la Figura 5.6.

Tabla 5.3 – Comparación del funcionamiento (transmitancia) de dispositivos de dispersiones de CL en función de la infiltración de CL en medio de las películas (matriz con $r_{Ti} = 0.20$).

V (V)	T (%)	
	sin CL infiltrado	con CL infiltrado
0.0	0.4	6.4
50.0	13.6	74.0

En virtud de esta mejoría, todos los dispositivos con las diferentes matrices se prepararon con la infiltración de CL y se probaron sus características electro-ópticas mediante la re-orientación del CL disperso al aplicar diferentes voltajes. La variación obtenida de la transmitancia para estos dispositivos con matrices de sílice-titania preparados con la técnica de quelación se muestra en la Figura 5.7. En esta Figura se muestran además fotografías del dispositivo con la matriz de $r_{Ti} = 0.10$ en funcionamiento: estados opaco (0 V) y transparente (50 V).

Para el ajuste de los datos de transmitancia en función del voltaje aplicado se utilizó la fórmula empírica: [120]

$$T = T_{\min} + (T_{\max} - T_{\min}) \left[1 - e^{-\left(\frac{V}{V_0}\right)^2} \right] \quad (5.5)$$

⁴Se reportan los voltajes pico de las ondas sinusoidales de frecuencia 25000 Hz.

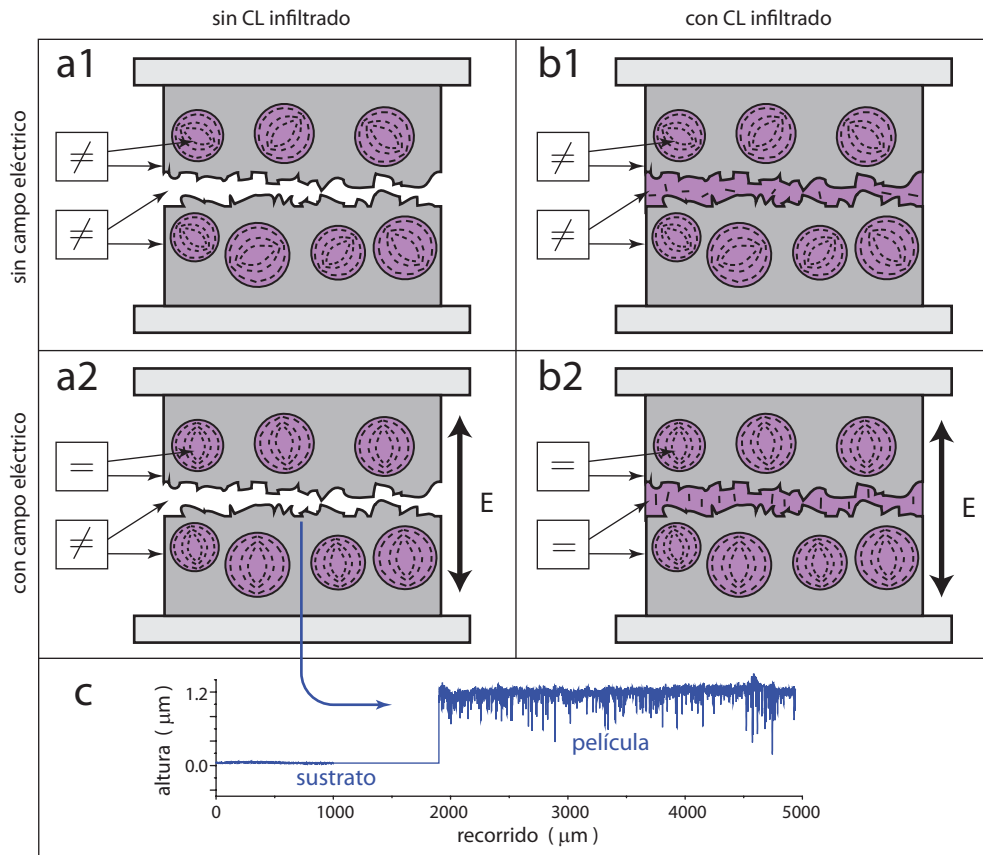


Figura 5.6 – Efecto de la infiltración de CL en el espacio intermedio de los dispositivos de dispersiones de CL. (a1) Dispositivo sin CL infiltrado, y (a2) re-orientación del CL al aplicar un campo eléctrico. (b1) Dispositivo con CL infiltrado, y (b2) re-orientación del CL al aplicar un campo eléctrico. Los símbolos mostrados denotan la igualdad ($=$) o diferencia (\neq) entre los índices de refracción de los materiales señalados. En la condición en que se obtiene la mayor igualdad entre los índices de refracción de todos los materiales involucrados, es en la que se obtiene la mayor transparencia del material compuesto. (c) Perfil de una película obtenido en el rugosímetro, en donde se aprecia la rugosidad superficial de la película que contribuye a la dispersión de luz.

donde T_{\min} es la transmitancia mínima del dispositivo a $V = 0$ V, T_{\max} es la transmitancia máxima a un voltaje alto, y V_0 es una constante.⁵

Los tiempos de re-orientación –tiempo de respuesta al aplicar el campo eléctrico, y de relajación al quitar la aplicación del campo eléctrico– se midieron como los tiempos transcurridos entre los cambios de transmitancia de 10 % y 90 % del cambio

⁵Esta ecuación 5.5, es útil para correlacionar los datos de transmitancia *versus* voltaje aplicado en dispositivos de dispersión de CLs, sin embargo en su derivación se han aplicado muchas aproximaciones y por lo tanto el valor obtenido del parámetro V_0 (mediante ajuste no-lineal), no tiene implícita información sobre el voltaje mínimo de funcionamiento de los dispositivos, por lo que la expresión debe ser considerada como un *ansatz*. [120]

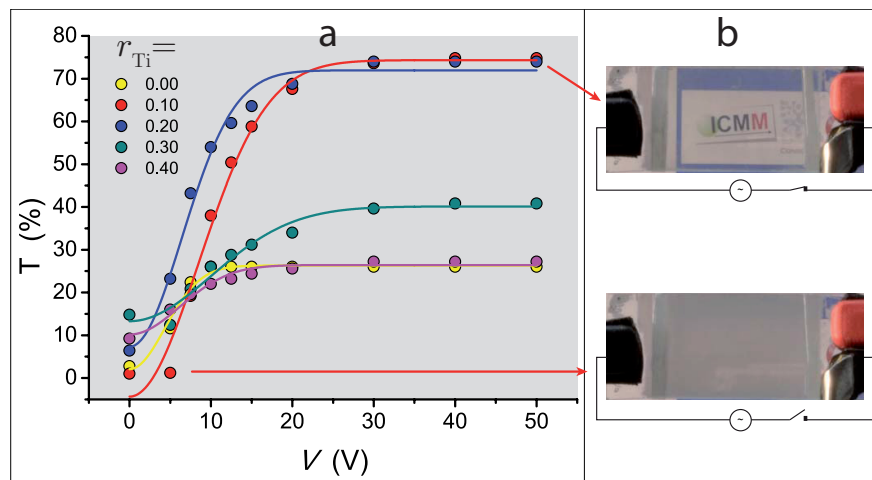


Figura 5.7 – (a) Variación de la transmitancia a 293 K en función del voltaje aplicado para las dispersiones del CL 5CB en matrices de sílice-titania híbridas preparadas mediante la técnica de quelación. (b) Fotografías del dispositivo con $r_{Ti} = 0.10$ en su funcionamiento electro-óptico.

total ⁶, tal como se ilustra en la Figura 5.8. La Figura 5.9 muestra los tiempos de respuesta y relajación obtenidos para los dispositivo de CL (5CB) disperso en las matrices de sílice-titania preparadas mediante la técnica de quelación.

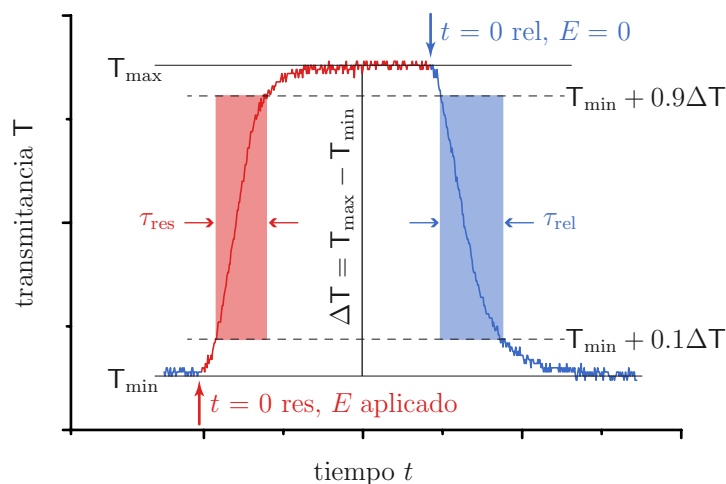


Figura 5.8 – Medición de los tiempos de respuesta y relajación a partir de los cambios de transmitancia.

El tiempo de relajación en este tipo de materiales compuestos de CL disperso puede aproximarse mediante el siguiente modelo: [15]

⁶Los modelos desarrollados en el Capítulo 4, no son aplicables en este caso debido al diferente confinamiento del CL.

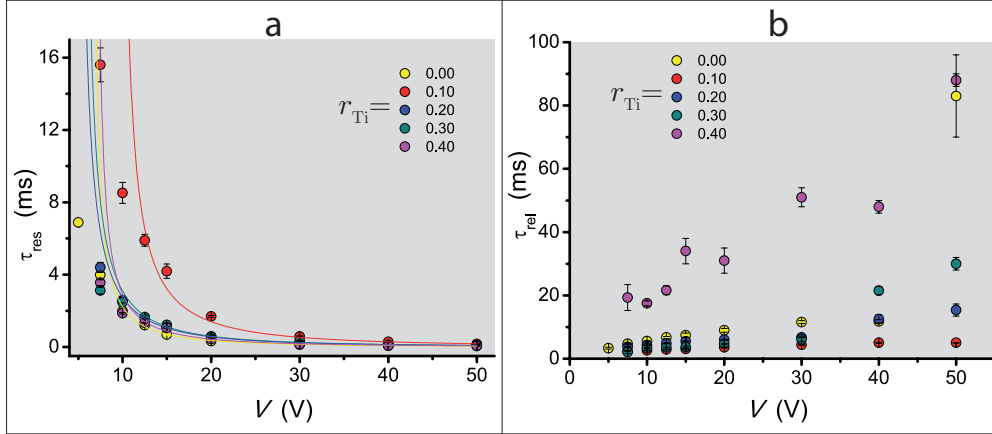


Figura 5.9 – Tiempos de (a) respuesta (res) y (b) relajación (rel) de los dispositivos de CL disperso en matrices de sílice-titanias híbridas obtenidas mediante la técnica de quelación.

$$\tau_{rel} \approx \frac{2\gamma_{rot}}{\epsilon_0 \Delta\epsilon E_{umbral}}, \quad (5.6)$$

donde, γ_{rot} es la viscosidad rotacional del CL, ϵ_0 es la permitividad del vacío, $\Delta\epsilon = \epsilon_e - \epsilon_o$ es la anisotropía dieléctrica del CL (la diferencia entre las constantes dieléctricas *extraordinaria* –e– y *ordinaria* –o–), y E_{umbral} es el campo eléctrico umbral ⁷, el mínimo campo eléctrico necesario para la re-orientación del CL. [15] Dado que todos estos parámetros son constantes, puede decirse que el tiempo de relajación (teórico) es una constante. Por otro lado los tiempos de respuesta pueden correlacionarse mediante el modelo aproximado: [15]

$$\tau_{res} \approx \frac{\gamma_{rot}}{\epsilon_0 \Delta\epsilon (E^2 - E_{umbral}^2)} = \frac{C}{V^2 - V_{umbral}^2}, \quad (5.7)$$

donde, los parámetros son los mismos que para la ecuación 5.6 y se ha sustituido la expresión del campo eléctrico en términos del voltaje aplicado y el espesor de los dispositivos ($E = V/d$), V es el voltaje aplicado, y V_{umbral} es el voltaje umbral, los términos constantes se han agrupado en la constante C .

Puede observarse que la variación de los tiempos de respuesta cumple aproximadamente la variación descrita por el modelo de la ecuación 5.7, sin embargo algunos dispositivos no siguen la variación teórica de los τ_{rel} de acuerdo al modelo de la ecuación 5.6, puesto que muestran un aumento de forma aparentemente lineal con el voltaje aplicado. El valor de los parámetros de la ecuación 5.7 para estos dispositivos se muestran en la Tabla 5.4. De estos resultados puede concluirse que el voltaje umbral necesario para el funcionamiento de los dispositivos es pequeño en todos los casos, lo cual es evidente al observar los moderados voltajes con los que

⁷En inglés: *threshold*.

se hacen funcionar los dispositivos y con los que se consiguen buenos resultados de transparencia en la conmutación electro-óptica.

Tabla 5.4 – Ajuste de los tiempos de respuesta (a la aplicación de voltajes) con el modelo de la ecuación 5.7 para los dispositivos de CL disperso en las matrices de sílice-titania obtenidas mediante la técnica de quelación.

r_{Ti}	C (ms V^2)	V_{umbral} (V)	R^2
0.00	128 ± 3	6.5 ± 0.6	0.9637
0.10	434 ± 3	9.5 ± 0.2	0.9679
0.20	220 ± 10	4.8 ± 0.4	0.9711
0.30	220 ± 10	5.4 ± 0.9	0.9609
0.40	154 ± 2	6.9 ± 0.2	0.9660

5.2. Matrices de sílice-titania mediante un proceso de sol-gel no-hidrolítico

Otro método utilizado para preparar óxidos mixtos, lo constituye el proceso denominado como sol-gel no-hidrolítico (SGNH), llamado así porque también se consigue un grado de polimerización entre los reactivos hasta conseguir la gelificación pero sin mediar hidrólisis alguna, es por esto que este proceso es ideal para utilizar alcóxidos que hidrolizan muy rápidamente (con la menor humedad presente), como los alcóxidos de titanio. Este método es mucho menos utilizado que la ruta hidrolítica, [121] sin embargo se ha utilizado en la preparación de sílice, [122, 123] titania, [124, 123] alúmina, [123] y óxidos mixtos, [125] así como de materiales híbridos orgánico-inorgánicos. [121]

En el proceso SGNH, se hacen reaccionar un haluro con un donador de oxígeno que puede ser un alcóxido, un éter, un alcohol, etc. en condiciones no acuosas para producir un óxido inorgánico. [121]

En los resultados que aquí se presentan, el método se utilizó como un paso intermedio para controlar la reactividad del precursor tetraisopropóxido de titanio (TiPO) en las síntesis de óxidos mixtos de sílice-titania híbridos (con el grupo funcional etilo). Preparaciones realizadas con el objetivo de sintetizar matrices con índices de refracción óptimos para la obtención de dispositivos funcionales de CL disperso.

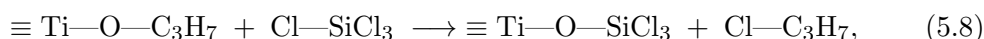
5.2.1. Preparación de las matrices

Los parámetros de las preparaciones realizadas se definen en la Sección 2.1.2.2 y los respectivos valores de tales parámetros se brindan con detalle en la Tabla 5.5.

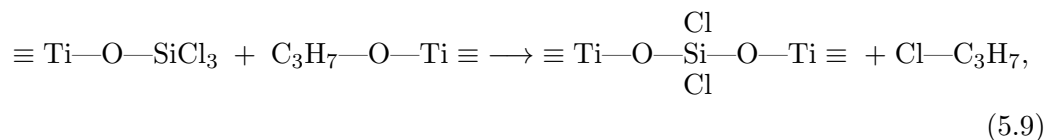
Tabla 5.5 – Parámetros de preparación utilizados en la obtención de los soles de sílice-titanita híbridas funcionalizadas con etilo, mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico.

parámetro	definición	valor utilizado
r_{Ti}	$\frac{n_{\text{TiPO}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}$	0.00–0.40
r_{etil}	$\frac{n_{\text{etilTES}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}$	0.25
r_{SiCl_4}	$\frac{n_{\text{SiCl}_4}}{n_{\text{TiPO}}}$	0.5
r_{EtOH}	$\frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}$	3.5
$r_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}} + n_{\text{SiCl}_4}}$	2.0
C_{HNO_3}	$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{total}}}$	$\sim 0.25 \text{ mol L}^{-1}$
t_{rxn}	tiempo de reacción	24 h
T_{rxn}	temperatura de reacción	20 °C (293 K)

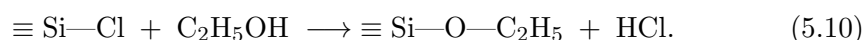
El primer paso de síntesis de óxidos mixtos mediante este método consiste en hacer reaccionar el alcóxido de titanio (el TiPO) con el tetraclorosilano (SiCl_4). En este paso algunos de los enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ de los alcóxidos son transformados en enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$, con liberación de un halogenuro de alquilo, que en este caso es el cloruro de isopropilo:



el producto intermediario así formado, puede reaccionar con otro alcóxido de Ti:



y así sucesivamente. El resultado neto es que se sustituyen los altamente reactivos (a la hidrólisis) enlaces alcóxidos del precursor de titanio por otros con menor reactividad ($\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$). Una vez realizado este paso de “pasivación” mediante estas reacciones de condensación no-hidrolíticas, se adicionan los otros alcóxidos (etilTES y TEOS), que también pueden reaccionar con los enlaces $\text{Si}-\text{Cl}$ residuales, también se adiciona el disolvente etanol. El etanol (EtOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) también reacciona con estos $\text{Si}-\text{Cl}$ residuales, transformando estos en alcóxidos:



Posteriormente se agrega el agua y el catalizador ácido, y a partir de este momento el proceso transcurre mediante las reacciones de hidrólisis y condensación del método sol-gel hidrolítico convencional.

Las reacciones de hidrólisis y condensación se dejan transcurrir por 24 h a 20 °C, tras lo cual se obtienen soles claros (sin turbidez) transparentes (la Figura 5.10 muestra fotografías de estos soles). Con estos soles se prepararon películas delgadas mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (ver Figura 2.1, en la Sección 2.1.1.1). Después del secado de estas películas transparentes (a 100 °C, 24 h), estas películas delgadas fueron estudiadas para determinar el índice de refracción de estos materiales híbridos de sílice-titania.

$r_{\text{Ti}} =$ 0.00 0.10 0.20 0.30 0.40



Figura 5.10 – Soles de las sílice-titanias híbridas preparadas mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico.

5.2.2. Medición de índices de refracción

Los índices de refracción se calcularon a partir de los espectros de transmisión de luz (transmitancia T versus longitud de onda λ) en el intervalo de longitudes de onda λ de 400 nm a 800 nm, utilizando el método descrito en la Sección 2.10. Los resultados de los índices de refracción obtenidos a las diferentes longitudes de onda se ajustaron con la ecuación de Sellmeier (ecuación 5.4), utilizando un término de la sumatoria de esta ecuación para el ajuste de los datos de $n(\lambda)$ ($= \sqrt{1 + \frac{b_1 \lambda^2}{\lambda^2 - c_1}}$). Los parámetros (b_1 y c_1) se muestran en la Tabla 5.6.

La Figura 5.11 (a) muestra un ejemplo del ajuste de estos datos de índices de refracción en función de la longitud de onda. Las funciones $n(\lambda)$ obtenidas se utilizan para calcular los valores de $n(589 \text{ nm})$ reportados en la Tabla 5.6. La variación del índice de refracción a $\lambda = 589 \text{ nm}$, para las sílice-titanias sintetizadas mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico se muestra en la Figura 5.11 (b). Se observa que la tendencia es la del esperable aumento del índice de refracción a mayor proporción de titanio en estos materiales. En la siguiente sección se describen los resultados en el funcionamiento de los dispositivos ensamblados con estas matrices de sílice-titania.

Tabla 5.6 – Determinación de índices de refracción mediante análisis de los espectros de transmisión de películas delgadas de las sílice-titania híbridas obtenidas mediante el proceso de sol-gel no-hidrolítico.

r_{Ti}	espesor (nm)		b_1	c_1 (10^3 nm^2)	$n(589 \text{ nm})$
	rugosímetro	espectro			
0.00	725 ± 14	630	1.10 ± 0.03	7 ± 6	1.46 ± 0.02
0.10	780 ± 20	793	1.16 ± 0.04	15 ± 10	1.49 ± 0.03
0.20	891 ± 17	827	1.15 ± 0.06	38 ± 12	1.52 ± 0.04
0.30	955 ± 25	939	1.38 ± 0.07	17 ± 13	1.56 ± 0.04

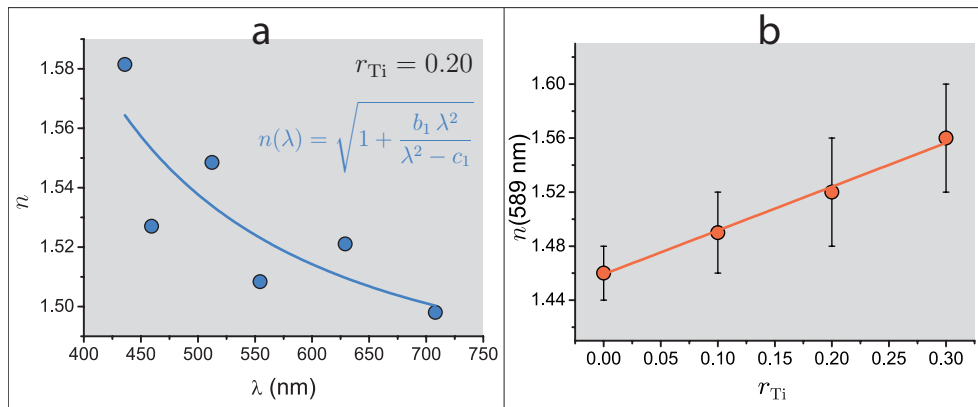


Figura 5.11 – Índices de refracción de las sílice-titania híbridas preparadas mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico. (a) Ajuste con el modelo de Sellmeier de los datos de índices de refracción calculados para la sílice-titania híbrida con $r_{\text{Ti}} = 0.20$. (b) Variación de los índices de refracción en función de la proporción de Ti (r_{Ti}).

5.2.3. Dispersiones de CL, ensamblaje del dispositivo y funcionamiento electro-óptico

Los soles de las matrices de sílice-titania híbridas preparadas mediante el método de sol-gel no-hidrolítico, se mezclaron con el CL 5CB en la siguiente proporción de volúmenes: x de sol + $0.20x$ de 5CB. Con estas mezclas homogéneas se formaron las películas delgadas sobre sustratos de vidrio conductor (ITO), mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) a 2000 rpm (revoluciones por minuto), como se describe en la Sección 2.1.2.3. Después de este proceso la separación de fases entre el gel de la matriz y el CL (al evaporarse el disolvente y producirse la gelificación) producía las películas delgadas (espesores de $1\text{--}2 \mu\text{m}$) de las dispersiones de CL.

Los vidrios conductores recubiertos con las películas delgadas de las dispersiones de CL, se utilizaron para ensamblar los dispositivos según se describe en la

Sección 2.1.2.4, mediante la formación de un “sándwich” de las películas. En este caso también se infiltró CL en el espacio que queda entre las dos películas delgadas del “sándwich” del dispositivo, dados los buenos resultados de conmutación obtenidos y descritos en la Sección 5.1.3 (en la Figura 5.6 se explica la razón de esta mejoría con la infiltración de CL).

Los dispositivos ensamblados se probaron mediante la aplicación de diferentes voltajes⁸. La variación obtenida de la transmitancia para estos dispositivos con matrices de sílice-titania preparadas mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico se reporta en la Tabla 5.7; y se representa gráficamente para la muestra con la mejor variación obtenida (muestra con la matriz de $r_{Ti} = 0.10$) en la Figura 5.12. En esta Figura se muestran también fotografías del dispositivo en funcionamiento: estados opaco (0 V) y transparente (50 V). El hecho de que el dispositivo con la matriz de $r_{Ti} = 0.10$ produce los mejores resultados de conmutación óptica, está relacionado con que esta matriz presenta un índice de refracción de $n(589 \text{ nm}) = 1.49 \pm 0.03$, muy similar al n_o del CL 5CB.

Los datos de transmitancia en función del voltaje se ajustaron (con un algoritmo de ajuste no-lineal) mediante la aplicación de la fórmula de la ecuación (empírica) 5.5.

Tabla 5.7 – Transmitancias de los dispositivos de CL disperso en matrices de sílice-titania obtenidas mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico.

V (V)	$r_{Ti} =$				
	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40
	T (%)				
0.00	0.4	5.2	14.4	8.0	11.2
10.0	12.8	13.2	28.4	31.6	16.0
12.5	14.4	20.0	36.0	32.4	16.0
15.0	10.4	26.8	27.6	34.4	16.8
20.0	10.4	45.6	39.6	41.2	19.2
30.0	14.0	55.6	41.2	46.4	21.2
40.0	14.4	57.2	43.6	48.0	19.6
50.0	14.4	62.0	49.6	48.0	19.6

Los tiempos de re-orientación – tiempo de respuesta al aplicar el campo eléctrico, y de relajación al quitar la aplicación del campo eléctrico – se midieron como los tiempos transcurridos entre los cambios de transmitancia de 10% y 90% del cambio total. La Figura 5.13 muestra los tiempos de respuesta y relajación obtenidos para el dispositivo de CL (5CB) disperso en la matriz de sílice-titania con $r_{Ti} = 0.10$ (el de mejor funcionamiento electro-óptico preparado mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico). La variación de los tiempos de respuesta (a la aplicación de campos eléctricos) es congruente con el modelo de la ecuación 5.7 y los parámetros

⁸Se reportan los voltajes pico de las ondas sinusoidales de frecuencia 25000 Hz.

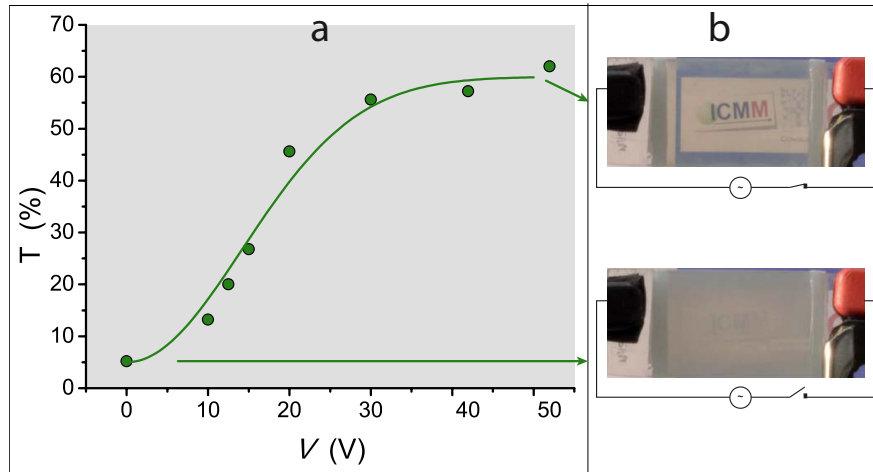


Figura 5.12 – Conmutación electro-óptica en el dispositivo de 5CB disperso en una matriz de sílice-titania obtenida mediante sol-gel no-hidrolítico con $r_{Ti} = 0.10$.

$C = (123 \pm 2) \text{ ms V}^2$ y $V_{\text{umbral}} = (8.93 \pm 0.04) \text{ V}$. El valor del voltaje umbral obtenido está en concordancia con los pequeños voltajes necesarios para hacer funcionar el dispositivo electro-óptico.

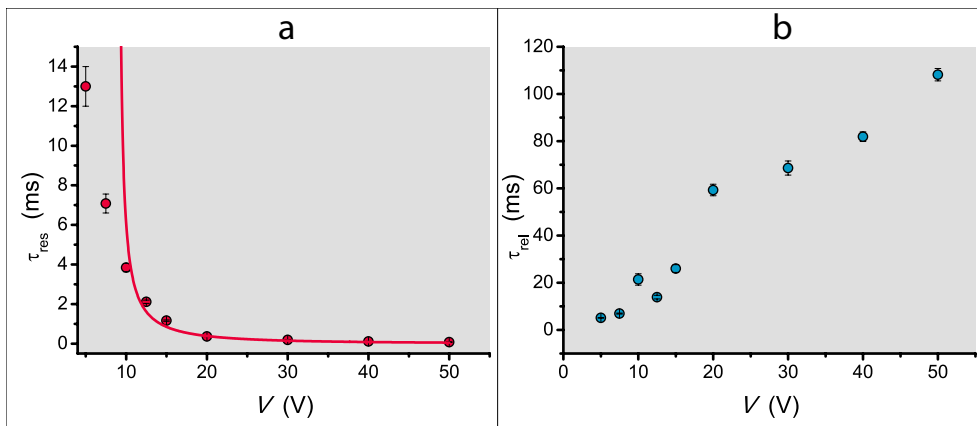


Figura 5.13 – Tiempos de (a) respuesta (res) y (b) relajación (rel) para el dispositivo de CL disperso en la matriz de sílice-titania híbrida obtenida mediante la técnica de sol-gel no-hidrolítico con $r_{Ti} = 0.10$.

5.3. Generación de macroporosidad mediante separación de fases con aceite de ricino

En las secciones anteriores se han discutido buenos resultados debidos a la optimización del índice de refracción de la matriz y a la eliminación de la interfase

matriz | aire mediante la infiltración de CL. En esta sección se discute sobre la implementación de una técnica diferente para generar macroporosidad (con poros de diámetros > 500 nm) en una matriz (con índice de refracción adecuado), para luego infiltrar (embeber) CL en esta macroporosidad, y obtener de esta forma un dispositivo electro-óptico funcional. Esta idea difiere del enfoque utilizado en la Secciones 5.1 y 5.2, en que el “trabajo” de formar la macroporosidad estaría a cargo de otra sustancia que no es el CL. La Figura 5.14 sintetiza la estrategia a emplear.

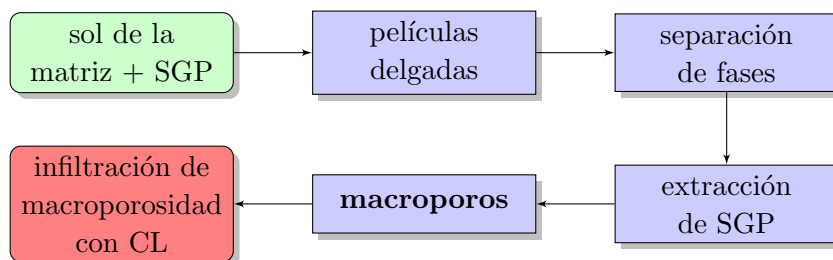


Figura 5.14 – Diagrama de flujo de un proceso para la generación de macroporosidad mediante separación de fases. SGP = sustancia generadora de porosidad.

En una primera instancia, para la implementación de esta estrategia se probó el uso de tolueno, *n*-hexanol y parafinas líquidas (aceite de vaselina). Sin embargo con estas sustancias el resultado fue infructuoso. Con tolueno no se formaron macroporos, lo cual probablemente se deba a su relativamente alta volatilidad (similar a la del metanol a la temperatura de 25 °C), [126] aunada al hecho de que la técnica de recubrimiento por centrifugación promueve la volatilización, debido a la circulación de gases sobre la película en formación inducida por la rotación. Con el *n*-hexanol, los malos resultados en términos de formación de macroporos probablemente se deban a una cierta afinidad de la matriz por este alcohol, lo cual impide la separación de fases. Mientras que lo observado con las parafinas, fue que estas presentaban una solubilidad muy baja en el sol, y por lo tanto a la hora de ocurrir la separación de fases inducida por la evaporación del disolvente (etanol), esta cantidad resultó ser muy insuficiente como para producir una macroporosidad apreciable.⁹

Un análisis como el descrito sobre las posibles razones del fracaso obtenido en la generación de macroporos con tolueno, *n*-hexanol y las parafinas, conduce a la conclusión de que una sustancia ideal para el objetivo planteado, debe ser suficientemente soluble en el sol (con el etanol como disolvente), pero insoluble en la matriz y con una baja volatilidad (para que no sea volatilizado durante la formación de las películas delgadas). Se encontró que el aceite de ricino¹⁰ cumple con estos requisitos, y con este fue posible la obtención de películas delgadas macroporosas.

El aceite de ricino es un aceite de origen vegetal (producido por la planta *Ricinus communis*) [127], en el que los triglicéridos están constituidos principalmente con el

⁹Por lo general, una macroporosidad como la requerida, con diámetros mayores a 500 nm, es apreciable a simple vista debido a la opacidad producida por la dispersión de luz en estos materiales.

¹⁰En inglés: castor oil

ácido ricinoleico (ácido *cis*-12-hidroxi-9-octadecenoico), el cual representa alrededor del 90 % del total de ácidos grasos,[128] siendo entonces el principal componente de este aceite el triricinoleato de glicerilo, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 5.15.

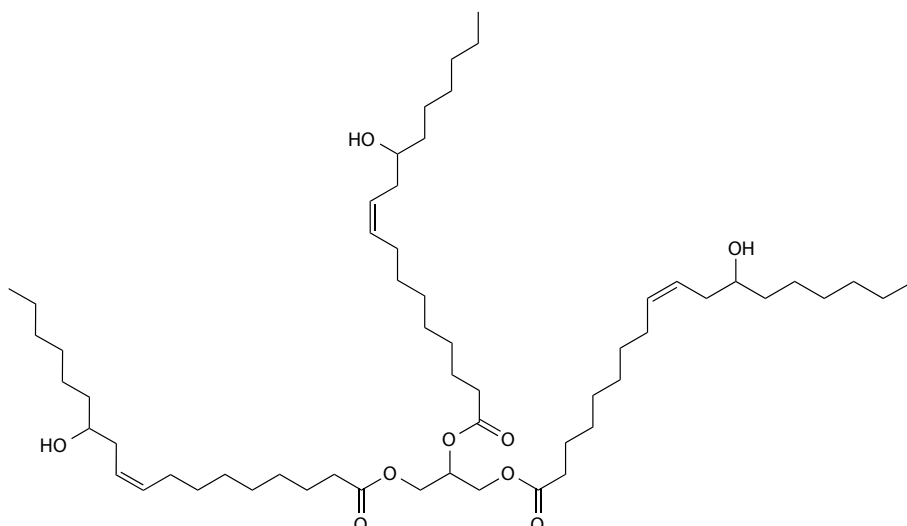


Figura 5.15 – Estructura molecular del triricinoleato de glicerilo, éster del glicerol con el ácido graso principal del aceite de ricino.

Una de las principales diferencias de este aceite en relación con otros aceites de origen vegetal, es el comportamiento diferente de su solubilidad, hecho que se explica por la presencia del grupo hidroxilo en la cadena de carbonos del ácido ricinoleico, que lo hace mucho más soluble en etanol; y por lo tanto soluble también en el sol de las matrices de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por el método sol-gel con la técnica de quelación del titanio (ver Secciones 2.1.2.1 y 5.1). La preparación de películas delgadas con estos soles con aceite de ricino disuelto, sí condujo a la obtención de películas macroporosas.

5.3.1. Preparación de películas macroporosas mediante separación de fases con aceite de ricino

Con el objetivo de preparar matrices de sílice-titania con índice de refracción apropiados para la fabricación de dispositivos con el CL 5CB (y por lo tanto con índices de refracción que cumplan con $n_{\text{matriz}} \sim n_o(5\text{CB})$), se prepararon mediante la técnica de quelación (acomplejamiento) soles de sílice-titania según los procedimientos descritos en las Secciones 2.1.2.1 y 5.1. Los parámetros de las preparaciones (etanol, agua, acacOEt, catalizador ácido, r_{etil}) son similares a los usados en la preparación de las dispersiones de 5CB en sílice-titanias híbridas descritas en el presente capítulo, y se especifican en la Tabla 5.8.

Con la matriz de sílice-titania híbrida con $r_{\text{Ti}} = 0.25$, se estudia con mayor detalle el efecto del aceite de ricino sobre la formación de macroporosidad. Para

Tabla 5.8 – Parámetros de preparación utilizados en la obtención de los soles de sílice-titania híbridas funcionalizadas con etilo, mediante la técnica de quelación para la formación de macroporosidad mediante separación de fases con aceite de ricino.

parámetro	definición	valor utilizado
r_{Ti}	$\frac{n_{\text{TiPO}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	0.15, 0.20, 0.25
r_{etil}	$\frac{n_{\text{etilTES}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	0.25
r_{acacOEt}	$\frac{n_{\text{acacOEt}}}{n_{\text{TiPO}}}$	2.0
r_{EtOH}	$\frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	3.5
$r_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{etilTES}} + n_{\text{TEOS}} + n_{\text{TiPO}}}$	2.0
CHNO_3	$\frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{total}}}$	$\sim 0.25 \text{ mol L}^{-1}$
t_{rxn}	tiempo de reacción	24 h
T_{rxn}	temperatura de reacción	50 °C (323 K)

esto se prepararon mezclas del sol de esta matriz con aceite de ricino en diferentes proporciones: un volumen V_{sol} de sol + un volumen $f_{\text{aceite}} \cdot V_{\text{sol}}$ de aceite de ricino, con $f_{\text{aceite}} = 3.5\%$, 5.2% , 8.0% , 13.5% y 16.5% . Con estas mezclas homogéneas (sol + aceite) se forman películas delgadas mediante recubrimiento por centrifugación sobre sustratos de vidrio, tras lo cual se obtuvo una gradación de opacidad en las películas delgadas (desde películas transparentes a muy opacas, ver fotografías en la Figura 5.16). Estas películas se trataron a 100°C por 30 min para consolidar las matrices sólidas, y posteriormente el aceite de ricino se extrajo mediante lavados por inmersión en etanol y acetona. Con estos lavados se consigue vaciar la macroporosidad de las películas.

Estas películas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (ver Sección 2.8). Las imágenes obtenidas mediante esta técnica se muestran en la Figura 5.17, en donde es claramente apreciable la generación de macroporosidad mediante la técnica de separación de fases con el aceite de ricino. Puede observarse que la adición de aceite de ricino en pequeñas proporciones solamente produce una rugosidad superficial en las películas (Figura 5.17 (a–f)), y al incrementar esta proporción, se producen macroporos también en el seno de la película delgada (Figura 5.17 (i–l)). Es interesante notar también la obtención de unos patrones superficiales bastante regulares (Figura 5.17 (e,g)), los cuales probablemente se deban a inestabilidades superficiales del tipo Benard-Marangoni, [129, 130, 131] causadas por la generación de gradientes de tensión superficial durante la evaporación del

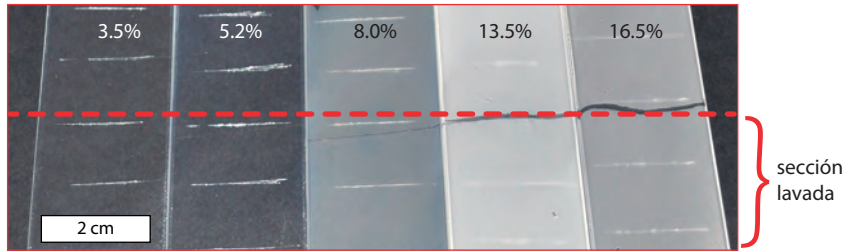


Figura 5.16 – Fotografías de películas delgadas de una matriz de sílice-titania ($r_{Ti} = 0.25$) con diferentes cantidades adicionadas de aceite de ricino como generador de macroporosidad mediante separación de fases. Se indican los valores de f_{aceite} con que se prepara cada película y la zona de las películas lavada con etanol y acetona.

disolvente (etanol) y por lo tanto durante la separación de fases del aceite de ricino.

Este tipo de matrices muy macroporosas (como las obtenidas con las mayores cantidades de aceite de ricino adicionadas), en que los grandes poros producidos incluso pueden apreciarse interconectados, es *a priori* ideal para el ensamblaje de dispositivos electro-ópticos de dispersión de luz mediante su embebimiento con CL; dado que esta gran porosidad induce al CL a la adopción de una variedad de microdominios, y por lo tanto a la exhibición fenoménica de una diversidad de índices de refracción en el CL, produciendo así dispersión de luz cuando no se aplican campos eléctricos.

5.3.2. Ensamblaje de dispositivos electro-ópticos

Los soles preparados con los parámetros de la Tabla 5.8 ($r_{Ti} = 0.15, 0.20, 0.25$) se utilizaron para preparar películas macroporosas mediante separación de fases con el aceite de ricino. El aceite de ricino se agregó en la siguiente proporción: por cada volumen V_{sol} de sol se agregó un volumen igual a $0.15V_{sol}$ del aceite, lo que corresponde a un valor de $f_{aceite} = 15\%$ (intermedio entre las dos mayores proporciones de aceite de ricino utilizadas en el estudio de generación de macroporosidad mediante microscopía electrónica). Las películas se prepararon según el procedimiento descrito anteriormente, con la única diferencia que las películas se formaron sobre sustratos de vidrio conductor ITO. Después de que el aceite de ricino fue extraído completamente de cada película, estos sustratos se ensamblaron formando “sándwiches” de las películas, tal como se ha descrito en resultados anteriores (Sección 5.1.3). Posteriormente, estas películas fueron embebidas con el CL 5CB, mediante un llenado por acción capilar. Las matrices así embebidas (en los dispositivos ensamblados) se calentaron a 100°C durante unos minutos, con el fin de garantizar el completo llenado de la macroporosidad con el CL. La Figura 5.18 muestra imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada, del CL 5CB embebido en una de estas matrices, donde se aprecia que el CL adopta en esta matriz múltiples orientaciones de sus microdominios (lo cual se infiere a partir de la observación de múltiples zonas de diferente color en la imagen obtenida con el retardador óptico

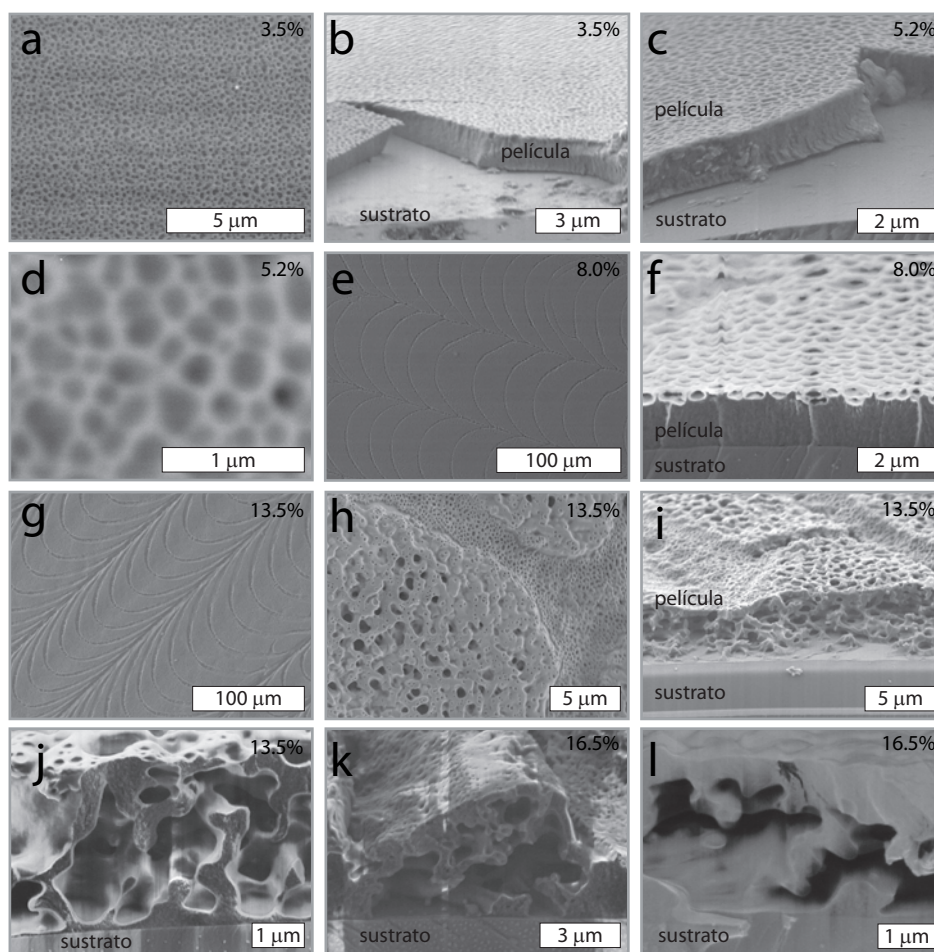


Figura 5.17 – Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de películas de sílice-titania híbridas ($r_{Ti} = 0.25$) con macroporosidad producida mediante separación de fases con aceite de ricino. Se muestra el efecto de la proporción de aceite adicionada en la generación de macroporos. El número mostrado en cada imagen corresponde al factor f_{aceite} que se adiciona en cada mezcla de sol + aceite de ricino. Las imágenes en (a, d, e, g, h) ofrecen vistas superiores de las películas, el resto corresponden a vistas laterales de una sección transversal de las películas.

de onda completa, Figura 5.18 (b)).

Los dispositivos ensamblados fueron probados mediante la aplicación de diferentes voltajes V , y los resultados de las transmitancias T obtenidas se muestran en la Figura 5.19, las funciones de correlación mostradas, corresponden al ajuste no-lineal con el modelo de la ecuación 5.5.

Se encuentra entonces que el mejor funcionamiento electro-óptico (mejor conmutación opaco-transparente a menor voltaje aplicado) se obtiene con la matriz de $r_{Ti} = 0.25$. Aquí debe notarse que en las preparaciones de dispositivos de dispersiones de CL en matrices de sílice-titania híbridas obtenidas mediante la técnica de

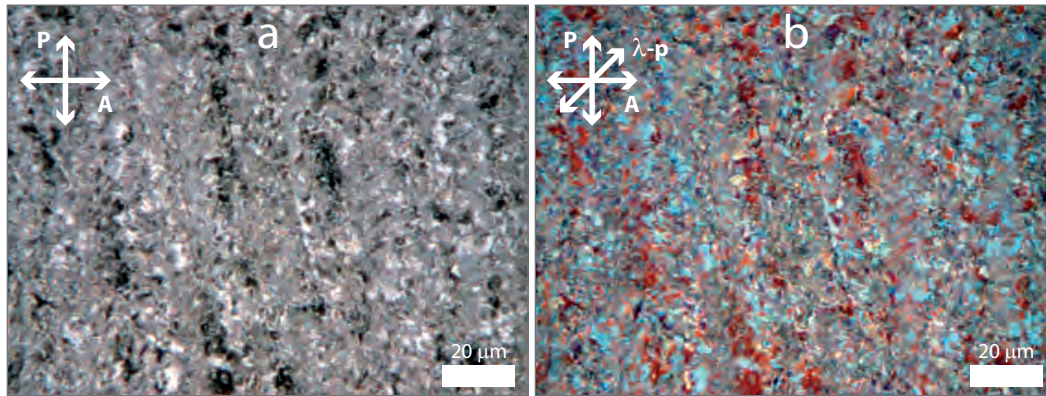


Figura 5.18 – Imágenes de microscopía óptica con luz polarizada del CL 5CB embebido en una matriz de sílice-titania híbrida con macroporosidad generada por separación de fases con aceite de ricino. (a) Polarizador P y analizador A cruzados en ángulo recto. (b) Introducción de un retardador de onda completa λ -p con la orientación mostrada.

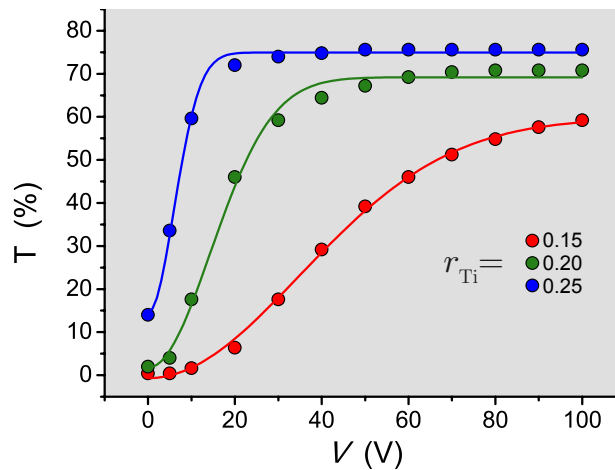


Figura 5.19 – Conmutación electro-óptica de los dispositivos de 5CB embebido en una matrices de sílice-titania obtenidas mediante la técnica de quelación y generación de macroporosidad mediante separación de fases con aceite de ricino.

quelación (Sección 5.1), a las matrices con r_{Ti} en el intervalo 0.10–0.30, se les determinaron índices de refracción similares al $n_o(5CB)$ (y los dispositivos ensamblados con estas matrices mostraron buenos resultados de conmutación electro-óptica), por lo que el resultado reportado aquí de mejor funcionamiento con el valor de $r_{Ti} = 0.25$ para la matriz, no es incongruente con los resultados previos.

Los tiempos de re-orientación –tiempo de respuesta al aplicar el campo eléctrico, y de relajación al quitar la aplicación del campo eléctrico– se midieron para el dispositivo con el mejor funcionamiento ($r_{Ti} = 0.25$) y los resultados se muestran en la Figura 5.20. Los tiempos de respuesta se ajustan con el modelo de la ecuación 5.7

($\tau_{\text{res}} = C/(V^2 - V_{\text{umbral}}^2)$), con los parámetros $C = (341 \pm 5) \text{ ms V}^2$ y $V_{\text{umbral}} = (5.2 \pm 0.3) \text{ V}$. Los tiempos de relajación τ_{rel} están en el intervalo de 16.0–27.0 ms, mostrando una ligera tendencia a aumentar con el voltaje aplicado, sin embargo la variación no es tan pronunciada como en el caso de la variación de los τ_{res} , por lo que puede establecerse que se cumple el modelo teórico de la ecuación 5.6 (que predice un valor constante para este parámetro), con un tiempo de relajación promedio de $(21 \pm 1) \text{ ms}$. El pequeño valor del voltaje umbral V_{umbral} obtenido mediante el ajuste de los τ_{res} , está en concordancia con los bajos voltajes aplicados necesarios para el buen funcionamiento de este dispositivo.

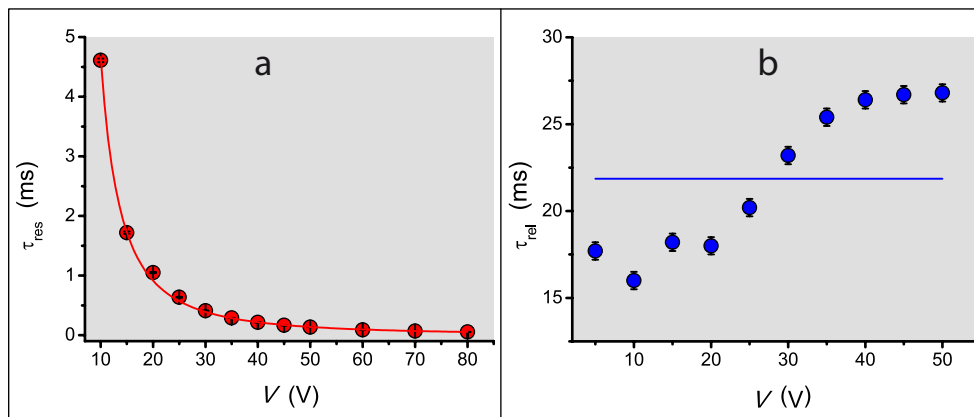


Figura 5.20 – Tiempos de (a) respuesta (res) y (b) relajación (rel) de los dispositivos de CL embebido en una matriz de sílice-titania híbrida ($r_{\text{T1}} = 0.25$) y macroporosidad generada mediante separación de fases con aceite de ricino.

Los dispositivos obtenidos con la técnica descrita, mediante generación de macroporosidad por separación de fases con aceite de ricino en matrices de sílice-titania híbridas (con índices de refracción apropiados) obtenidas mediante el proceso de quelación, producen muy buenos resultados en términos del funcionamiento electro-óptico de conmutación opaco-transparente. Los resultados son mejores que los obtenidos con los dispositivos descritos en las Secciones 5.1 y 5.2. Estos buenos resultados fomentaron la re-dirección de los esfuerzos hacia el escalado de esta clase de dispositivos mediante la implementación de esta técnica.¹¹ En la Figura 5.21, se muestran fotografías de estos dispositivos de mayor tamaño en funcionamiento.

Los conocimientos adquiridos con la técnica descrita de generación de macroporosidad, condujeron hacia un trabajo multidisciplinar para la obtención de matrices macroporosas de origen biológico para ser utilizadas en la obtención de los dispositivos funcionales como los aquí descritos, y los resultados se presentan a continuación.

¹¹Este proceso de escalado se realizó en colaboración con David Almedro, quien ha depurado la técnica para la fabricación de dispositivos de gran tamaño.

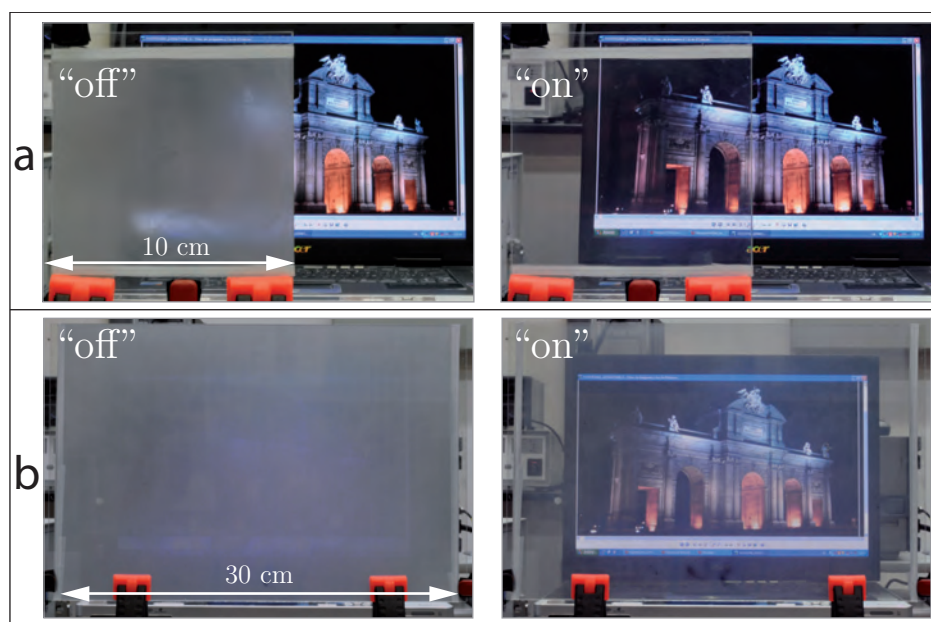


Figura 5.21 – Dispositivos de CL embebido en matrices de sílice-titania híbridas con macroporosidad generada mediante separación de fases con aceite de ricino. (a) Dispositivo de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, “off”: $V = 0 \text{ V}$; “on”: $V = 50 \text{ V}$, frecuencia = 1000 Hz. (b) Dispositivo de $20 \times 30 \text{ cm}^2$, “off”: $V = 0 \text{ V}$; “on”: $V = 75 \text{ V}$, frecuencia = 500 Hz.

5.4. Matrices de obtenidas mediante un cultivo bacteriológico

La interacción interdisciplinar en las ciencias suele constituir un “nutritivo medio de cultivo” para la generación de nuevos conocimientos. Y en el caso de los resultados que se exponen a continuación, el lenguaje metafórico utilizado en la frase anterior, adquiere un sentido literal. Dado que en esta sección se describe la utilización de métodos biotecnológicos (medios de cultivo bacterianos), para la obtención de matrices en las cuales embeber CL y producir dispositivos electro-ópticos funcionales. Las matrices a las que se hace referencia aquí están constituidos por materiales complejos de origen biológico y son conocidas como biopelículas.

Las biopelículas son agregados microbianos formados por bacterias que se adhieren entre sí sobre una superficie mediante la formación de una matriz compuesta de una *sustancia polimérica extracelular*, [132, 133, 134] que excretan las bacterias para este fin (unirse y adherirse a superficies). En otras palabras, las biopelículas son comunidades de bacterias adheridas a superficies.

La morfología de las biopelículas incluye zonas huecas y canales en su interior, de manera que se permita el flujo de nutrientes, enzimas, metabolitos, desechos, etc., a través de estos sistemas bacterianos, [135] y por lo tanto, las biopelículas constituyen estructuras macroporosas. Por otro lado, el material extracelular formado por las bacterias y que mantiene las células unidas, está compuesto principalmente por

polisacáridos, [132] y por ende, su índice de refracción estará en el intervalo de 1.51 a 1.56, que son los valores reportados para la celulosa (un polisacárido, similar al material extracelular) en el intervalo visible de longitudes de onda λ , [136] siendo estos valores similares al del índice de refracción ordinario del CL 5CB ($1.52 \leq n_o \leq 1.55$, a $\lambda = 589$ nm en todo el intervalo de temperaturas en que el 5CB es nemático). Por lo tanto, el conocimiento de estas características de las biopelículas, hizo llamativa la posibilidad de obtener un dispositivo electro-óptico funcional con estas matrices de origen biológico, en unión con un material líquido cristalino.

A continuación se describirán los resultados experimentales observados al utilizar las biopelículas producidas por la bacteria *Pseudomonas putida*-mt2, crecidas sobre sustratos de vidrio conductor (recubiertos con ITO), y su uso como matrices para el CL 5CB en el ensamblaje de un dispositivo electro-óptico biohíbrido.

5.4.1. Pruebas de crecimiento y adherencia de las biopelículas

Los procedimientos generales para la preparación de las biopelículas se describen en la Sección 2.1.3 y el Apéndice A. Dado que para la obtención de un dispositivo electro-óptico (de conmutación óptica, mostrando opacidad variable), es necesario ensamblar los materiales entre sustratos conductores (vidrios ITO), los cultivos bacterianos de *P. putida* se hicieron en presencia de estos sustratos. Pruebas preliminares utilizando vidrios comunes como sustratos (porta-muestras de vidrio), mostraron una buena adherencia y homogeneidad de las biopelículas, sin embargo, al utilizar los vidrios ITO, se obtuvieron malos resultados (Figura 5.22 (ST)), dado que la biopelícula resultó muy poco homogénea. Sobre este hallazgo se razonó que probablemente esto se debía a la diferente estructura de la superficie del sustrato. Así que se probó con la modificación de las superficies de los vidrios ITO mediante tres técnicas descritas en la Sección 2.1.3, que son: la activación de la superficie con KOH etanólico, formación de películas muy delgadas (≈ 50 nm) de sílice (SiO_2) o de titanía (TiO_2). Los resultados sobre la adherencia y homogeneidad se aprecian en la Figura 5.22.

Probablemente la razón de la mala adherencia obtenida en los vidrios ITO (en contraposición a la adherencia obtenida en sustratos de vidrio) se deba a que esta superficie carecía de grupos $-\text{OH}$ superficiales, dado que estos hidroxilos están asociados a los grupos silanol en los materiales silíceos (como el vidrio), y son los responsables de la humidificación de las superficies limpias de vidrio y por lo tanto probablemente también de la buena adherencia de los biofilms sobre estos sustratos. Los tratamientos probados, por lo tanto tienen el objetivo de generar estos hidroxilos superficiales sobre los vidrios ITO, tal como se indica a continuación. En el tratamiento con KOH (disuelto al 1%), se rompen algunos enlaces $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$ de la superficie de óxidos mixtos de indio y estaño, con M y M' siendo átomos de In y/o Sn, y un posterior lavado con agua, sustituye los iones generados en la superficie por grupos hidroxilo:

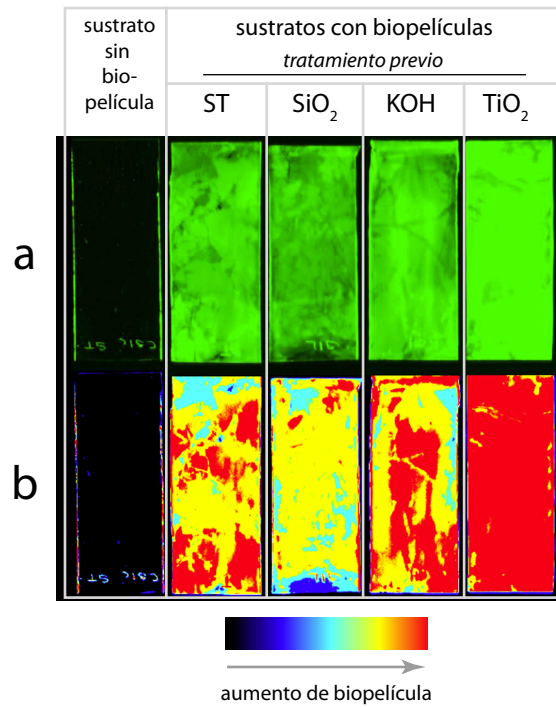
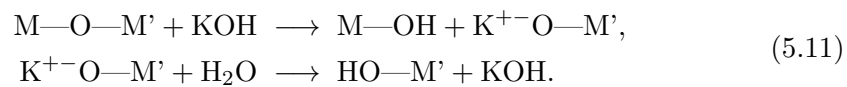
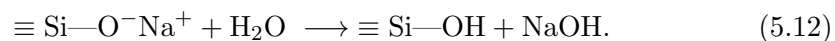


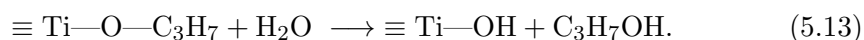
Figura 5.22 – Efecto del tratamiento superficial de los sustratos conductores de vidrio ITO sobre la adherencia y homogeneidad de las biopelículas. (a) Imágenes de las biopelículas obtenidas con una iluminación verde. (b) Mapas de la opacidad de las biopelículas, representando en diferentes colores las diferentes opacidades, a mayor opacidad, mayor cantidad de biopelícula adherida. Diferentes tratamientos superficiales: ST = sin tratamiento, SiO₂ = recubrimiento con sílice, KOH = tratamiento superficial con hidróxido de potasio, TiO₂ = recubrimiento con titania



El recubrimiento con sílice se lleva a cabo mediante la generación (por centrifugación) de una capa delgada de silicato de sodio (con una disolución acuosa de SiO₂·NaOH, al 2.4% de SiO₂), que posteriormente se lava con agua para sustituir los iones superficiales:



La generación de hidroxilos superficiales mediante la formación de una capa delgada de titania, se obtiene mediante el recubrimiento del sustrato por centrifugación con una disolución diluida (al 3.2%) de tetraisopropóxido de titanio en etanol, el cual se hidroliza y condensa al reaccionar con la humedad ambiental durante el proceso de recubrimiento:



Dados los mejores resultados obtenidos con los tratamientos de los vidrios ITO con KOH y la formación de titanía, estos fueron seleccionados para realizar el cultivo de las biopelículas. Con este parámetro (tratamiento superficial previo) optimizado, se estudió el tiempo necesario para obtener una buena cobertura de los sustratos y se determinó que a los 5–7 días de cultivo (con las condiciones especificadas en el Apéndice A) el crecimiento de las biopelículas había alcanzado un máximo.

Una vez crecidas las biopelículas bacterianas, estas se fijaron mediante un tratamiento con AlCl_3 acuoso y posterior secado.

5.4.2. Fijación de las biopelículas y ensamblaje del dispositivo

La Figura 5.23 esquematiza los procesos de fijación y secado de las biopelículas crecidas sobre los sustratos conductores y el ensamblaje de los dispositivos.

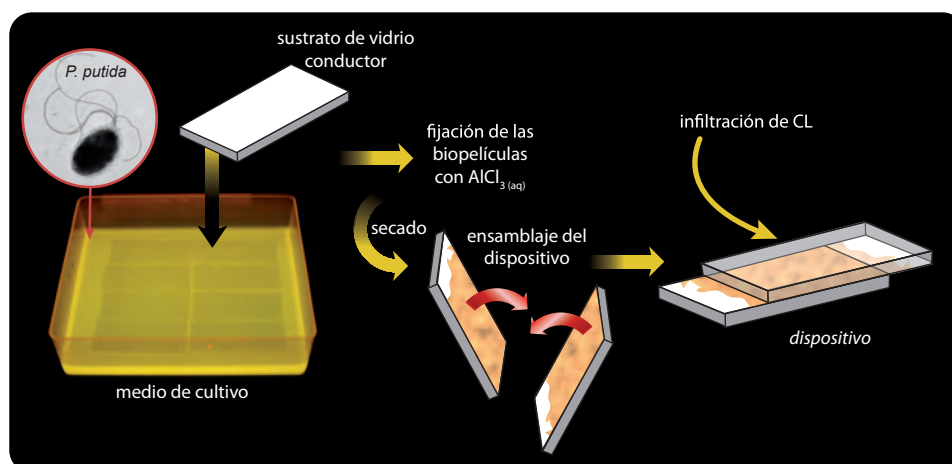


Figura 5.23 – Ensamblaje del dispositivo electro-óptico de biopelículas bacterianas con CL. Se esquematizan también los procedimientos de fijación y secado de las biopelículas.

El proceso de fijación consiste en el tratamiento de las biopelículas crecidas sobre los sustratos, mediante su lavado con una disolución acuosa de Al^{3+} . Este procedimiento fija la matriz de las biopelículas, dado que el material polimérico extracelular –los polisacáridos– tienen en su estructura grupos ácidos (impartiendo a este material un carácter polianiónico), [137] por lo que el Al^{3+} se coordina con estos grupos, entrecruzando la matriz e impartiendo por lo tanto, una mayor rigidez. El proceso de secado posterior, a 100°C , elimina el agua residual y termina de fijar la matriz.

La Figura 5.24 (a,b) muestra imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (Sección 2.8) de una biopelícula crecida sobre un sustrato de vidrio conductor tratado previamente con KOH, y fijada según se ha descrito anteriormen-

te. En estas imágenes se aprecia la macroporosidad de la biopelícula y se muestra además el funcionamiento de los dispositivos ensamblados e infiltrados con el CL.

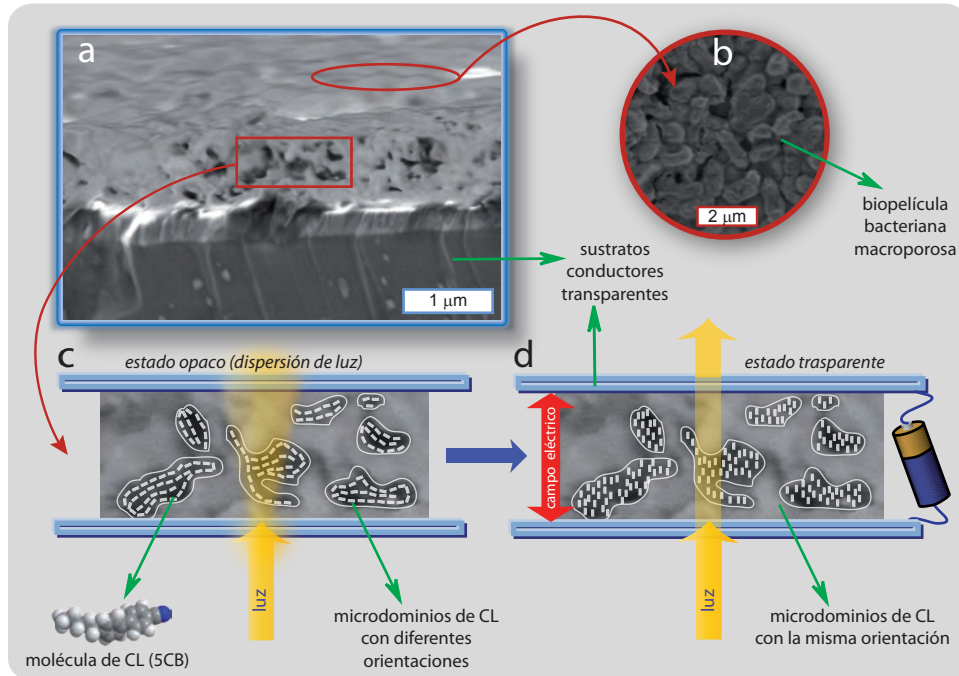


Figura 5.24 – Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM), de una biopelícula producida por la bacteria *Pseudomonas putida* mt-2, crecida sobre un sustrato de vidrio conductor ITO. (a) Corte transversal. (b) Vista superior. (c) Amplificación de la imagen del corte transversal, mostrando la macroporosidad y representando las orientaciones aleatorias de los microdominios del CL, que producen el estado opaco del material compuesto con CL. (d) Los microdominios del CL pueden re-orientarse mediante la aplicación de un campo eléctrico, produciendo un estado transparente en el material compuesto.

El dispositivo se ensambla mediante la confrontación de dos biopelículas crecidas sobre sus respectivos vidrios conductores y la fijación de este “sándwich” en esta posición con algún pegamento. Con esto se obtiene la estructura macroporosa de la biopelícula entre los sustratos conductores. El CL 5CB se infiltra mediante elevación capilar, con lo cual se consigue el llenado de los macroporos de la biopelícula. Un tratamiento térmico posterior a 100°C por unos pocos minutos, garantiza el completo embebimiento del CL en la matriz de origen bacteriano.

La Figura 5.25 muestra imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de luz polarizada (Sección 2.2), de una biopelícula embebida con el CL 5CB. La imagen obtenida utilizando el retardador de onda completa, demuestra la obtención de diversas orientaciones (microdominios) del CL, en virtud de las diferentes manchas de color.

El funcionamiento electro-óptico del dispositivo con el material compuesto biopelícula-CL, se representa en la Figura 5.24 (c,d). En la siguiente sección se descri-

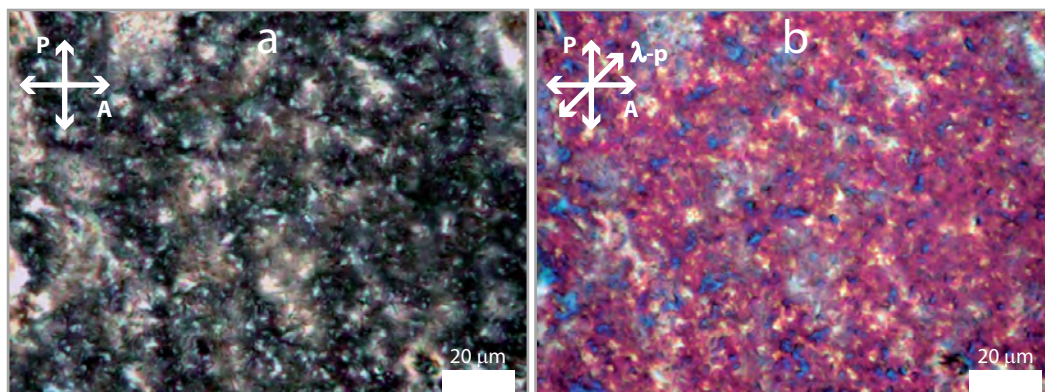


Figura 5.25 – Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de luz polarizada de una matriz de biopelículas de la bacteria *P. putida* mt-2 embebidas con el CL 5CB. (a) Polarizador P y analizador A cruzados. (b) Inserción de un retardador de onda completa.

ben con mayor detalle los parámetros relacionados con el funcionamiento de estos dispositivos electro-ópticos biohíbridos.

5.4.3. Funcionamiento del dispositivo electro-óptico biohíbrido de CL

El funcionamiento de los dispositivos ensamblados se examinó mediante la aplicación de voltajes alternos (a 10^4 Hz), lo cual generaba los campos eléctricos entre los vidrios conductores y a través del material compuesto biopelícula-CL. La conmutación de los estados opaco y transparente se ilustra en la Figura 5.26, donde se muestran las transmitancias (T) de luz (a $\lambda = 632.8$ nm, de un láser de He-Ne, medidas de acuerdo con los procedimientos descritos en la Sección 2.4), al aplicar diferentes voltajes. Se observa que cuando no se aplica voltaje (“off”), se obtiene un estado opaco ($T_{\min} = (6 \pm 3)\%$, promedio de 5 muestras), el cual se ilustra en la Figura 5.26. Al aplicar diferentes voltajes se obtienen transmitancias variables, las cuales pueden ser tan altas como $T_{\max} = (76 \pm 4)\%$, a voltajes aplicados bajos (< 10 V). Por lo tanto estos dispositivos muestran un buen contraste $T_{\max}/T_{\min} \approx 13$ en su funcionamiento electro-óptico. La buena transparencia de estos dispositivos puede apreciarse en la fotografía de la Figura 5.26.

Los tiempos de re-orientación –tiempo de respuesta al aplicar el campo eléctrico, y de relajación al quitar la aplicación del campo eléctrico– se midieron como los tiempos transcurridos entre los cambios de transmitancia de 10% y 90% del cambio total ¹², tal como se ilustra en la Figura 5.8. La Figura 5.27 muestra los tiempos de respuesta y relajación de un dispositivo de CL (5CB) embebido en una matriz de

¹²Los modelos desarrollados en el Capítulo 4, no son aplicables en este caso debido al diferente confinamiento del CL.

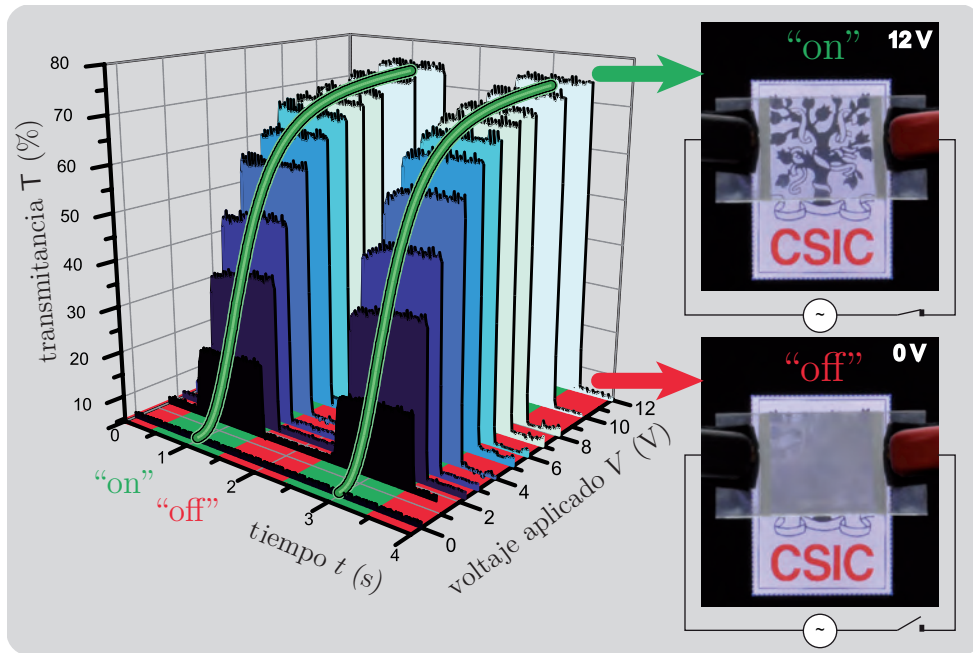


Figura 5.26 – Funcionamiento del dispositivo de CL embebido en una matriz de biopelículas bacterianas. Se muestran también fotografías de la conmutación electro-óptica de este dispositivo.

biopelículas.

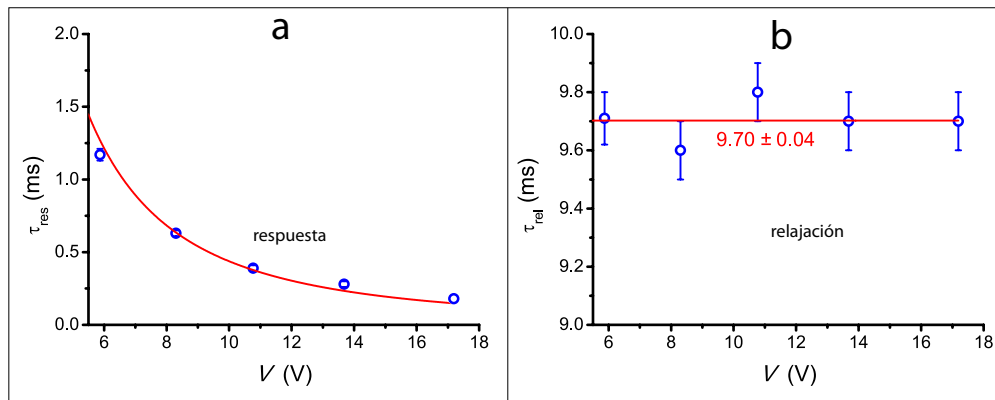


Figura 5.27 – Tiempos de (a) respuesta (res, “on”) y (b) relajación (rel, “off”) de un dispositivo de CL disperso en una matriz de biopelículas bacterianas.

Los tiempos de relajación y respuesta en la conmutación electro-óptica de estos materiales compuestos están dados por las ecuaciones 5.6 y 5.7 respectivamente. Puede observarse que la variación de los tiempos de respuesta y relajación con el voltaje (campo eléctrico) aplicado, son congruentes con los modelos de las ecuaciones 5.6 y 5.7, dado que los τ_{rel} no varían con el voltaje aplicado (valor constante),

y los τ_{res} varían de forma inversamente proporcional al cuadrado de los voltajes aplicados V (el modelo establece que $\tau_{\text{res}} = C/(V^2 - V_{\text{umbral}}^2)$), en donde la variación de los τ_{res} se ajustan con un valor del voltaje umbral de $V_{\text{umbral}} = 0$ V. Lo cual es consecuente con los pequeños voltajes requeridos para hacer funcionar estos dispositivos.

Estos hallazgos experimentales sobre los tiempos de relajación y respuesta se reprodujeron para el funcionamiento del dispositivo de CL–biopelícula, a diferentes temperaturas. La Figura 5.28 muestra los resultados de la constante C (ecuación 5.7, $C = \frac{\gamma d}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}$), a diferentes temperaturas. La variación de $\Delta \epsilon$ con la temperatura es pequeña en el intervalo estudiado, [138] de manera que los valores de C pueden modelizarse bien con una función proporcional a la variación de la viscosidad rotacional del CL 5CB con la temperatura: [139]

$$C \propto \gamma_{\text{rot}} = S(T) e^{A+B/T}, \quad (5.14)$$

donde A y B son constantes, y $S(T)$ es el parámetro de orden del CL:

$$S(T) = S_0 \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)^\beta, \quad (5.15)$$

con $S_0 = 1.13$, $T^* = 309.6$ K y $\beta = 0.19$, para el CL 5CB. [139] El ajuste de los datos en la Figura 5.28 con el modelo de la ecuación 5.14 (por mínimos cuadrados no-lineales), produce una buena correlación de los datos con el valor de $B = (7.3 \pm 0.5) \cdot 10^3$ K.

La variación de la viscosidad γ de un fluido cualquiera (isotrópico) con la temperatura T , está descrito mediante la ecuación empírica de de-Guzmán¹³: [140, 141]

$$\gamma = A_0 e^{E_a/(RT)}, \quad (5.16)$$

donde A_0 es una constante (factor pre-exponencial), $R = 8.314$ J K⁻¹ mol⁻¹ es la constante universal de los gases, y E_a es la energía de activación del flujo viscoso. De acuerdo con la ecuación 5.16, la energía de activación está dada por:

$$E_a = R \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \frac{1}{T}}. \quad (5.17)$$

La aplicación de la anterior ecuación (5.17) a la ecuación 5.14, permite deducir una expresión para la *energía de activación rotacional* del CL:

$$E_{a,\text{rot}} = R \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{\text{rot}}}{\partial \frac{1}{T}} = R \cdot \left(\frac{\beta T^2}{T^* - T} + B \right). \quad (5.18)$$

Utilizando el valor obtenido en la correlación de la Figura 5.28 ($B = (7.3 \pm 0.5) \cdot 10^3$ K), se calcula una energía de activación $E_{a,\text{rot}} = (73 \pm 4)$ kJ mol⁻¹ para el CL 5CB disperso en la matriz de biopelículas a $T = 298$ K, el valor correspondiente para este CL no-disperso es de 59.0 kJ mol⁻¹ (a $T = 298$ K, usando $B = 5617$ K). [139]

¹³Forma de la ecuación Arrhenius aplicada al flujo viscoso

El mayor valor de esta energía de activación para la viscosidad rotacional del CL disperso en la matriz de biopelículas, puede asociarse al efecto del confinamiento del CL en la matriz macroporosa.

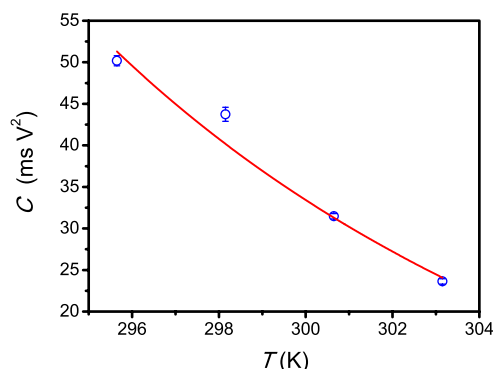


Figura 5.28 – Variación del parámetro C de la ecuación 5.7 con la temperatura, para el dispositivo de CL disperso en una matriz de biopelículas bacterianas.

Se realizaron varios (~ 1000) ciclos de conmutación (“on”–“off”) del dispositivo electro-óptico de CL–biopelículas, y no se observaron cambios en las propiedades ópticas del mismo, con lo cual, puede decirse que el dispositivo es también muy estable.

5.4.4. Algunas perspectivas de futuro

Las buenas características del dispositivo de CL–biopelículas –obtenido mediante un enfoque multidisciplinar aplicando conocimientos de áreas científicas *disímiles*, a saber, cultivos de bacterias (biotecnología) con cristales líquidos (química-física, ciencia de materiales)– dan buenas perspectivas para la investigación sobre la aplicación de estas técnicas biotecnológicas, en el diseño de nuevas rutas de fabricación y de nuevos materiales funcionales utilizando las *maquinarias metabólicas celulares*. Esto constituye un enfoque radicalmente diferente al puramente químico. Es destacable la simplicidad y economía del proceso aplicado, además del hecho de que en los cultivos de bacterias (para producir las biopelículas) se ha utilizado glicerol como fuente de carbono (el “alimento” de las bacterias), el cual es un subproducto industrial (de la fabricación de jabones y biodiesel), lo cual añade un cierto carácter *verde*¹⁴ al proceso descrito para la obtención del dispositivo electro-óptico.

El trabajo futuro sobre la investigación de otros microorganismos, otros métodos de cultivo, y demás condiciones, así como diferentes modificaciones químicas sobre los materiales “cultivados”, abren un promisorio campo de investigación interdisciplinar en esta línea de estudio.

¹⁴En el sentido de la *Química Verde (Green Chemistry)*, un tópico de relevancia actual enfocado en la aplicación de métodos ambientalmente más benignos en la Química. [142]

6

Conclusiones

El trabajo de investigación de esta tesis se ha centrado en el estudio de las interacciones entre moléculas de cristal líquido (CL) y distintas superficies de matrices híbridas sol-gel en dispersiones GDLC (Gel-glass Dispersed Liquid Crystals), que dan origen a las distintas configuraciones moleculares del CL en estas matrices. Este estudio tuvo por finalidad ahondar en el conocimiento de los procesos y mecanismos que rigen el comportamiento electro-óptico y la respuesta dinámica de estos dispositivos y ha permitido el desarrollo de nuevos planteamientos y rutas de preparación necesarias para la obtención de nuevos vidrios GDLCs con mejores propiedades ópticas y electro-ópticas.

- ⊙ Se ha conseguido la síntesis de dispersiones de CL nemático en matrices híbridas con distinta funcionalización y en diferentes proporciones incorporando grupos orgánicos de distinta naturaleza química: alquílicos lineales ramificados y cíclicos, aromáticos, olefínicos y polares.
- ⊙ Se han determinado las distintas configuraciones moleculares del cristal líquido, mediante microscopía óptica de luz polarizada, y su correlación con la funcionalidad de las distintas matrices. La orientación preferente del cristal líquido sobre las diferentes matrices se ha explicado en términos de interacciones moleculares entre las moléculas de cristal líquido y la superficie de las matrices (formación de puentes de hidrógeno e interacciones tipo van der Waals). Estos resultados han sido verificados mediante técnicas espectroscópicas.
- ⊙ En matrices con funcionalización con grupos alquílicos lineales y ramificados o con grupos alquílicos fluorados se observó una transición entre la configuración bipolar del CL a una configuración radial, que sucede a una determinada proporción orgánica, siendo esta menor para grupos de mayor tamaño. El

resto de los grupos funcionales utilizados producen una configuración bipolar del CL encapsulado en todo el rango de proporciones orgánicas.

- ⊙ Se observó asimismo que estas configuraciones dependen de la temperatura, mostrando una transición a una determinada temperatura, por debajo de la cual la configuración preferida es la radial y por encima de ella se obtiene la configuración bipolar.
- ⊙ Se ha desarrollado un modelo empírico que correlaciona los datos de las transiciones de configuración molecular del cristal líquido observadas al variar la temperatura, mostrando un buen ajuste con los datos experimentales observados.
- ⊙ Con respecto a la dinámica de los procesos de reorientación del CL en función de los campos eléctricos aplicados, se han desarrollado modelos matemáticos que correlacionan los datos experimentales de dispersión de luz en función del tiempo, cuya aplicación produjo buenos ajustes de los datos experimentales.

Con respecto a la parte aplicada de las investigaciones se han desarrollado nuevas rutas de preparación de materiales funcionales de cristal líquido en matrices híbridas, para mejorar las propiedades de los dispositivos electro-ópticos y su funcionamiento, en concreto:

- ⊙ Se han mejorado las prestaciones de los dispositivos electro-ópticos de cristal líquido disperso en matrices híbridas, mediante la incorporación de alcóxidos de titanio a su formulación. Este material consigue elevar el índice de refracción de las matrices hasta igualar prácticamente su índice con el índice ordinario del CL, consiguiendo así una mayor transparencia del dispositivo durante la aplicación del campo eléctrico.
- ⊙ Se ha desarrollado una técnica novedosa para la generación de macroporosidad, utilizando aceite de ricino como agente de separación de fases cuya aplicación en la obtención de dispositivos electro-ópticos con cristal líquido permitió mejorar la transparencia de los dispositivos durante la aplicación del campo eléctrico así como reducir los voltajes necesarios para su funcionamiento.
- ⊙ En una investigación interdisciplinar, que aúna los campos de la biotecnología y ciencia de materiales, se ha logrado preparar un dispositivo electro-óptico de conmutación de luz, en el que el CL se encuentra disperso en una biopelícula producida mediante cultivos bacteriológicos, que reúne las condiciones de porosidad e índice de refracción necesarios para el funcionamiento del dispositivo. Este desarrollo supone la primera utilización de biopelículas bacterianas para la obtención de un dispositivo funcional avanzado.

A modo de conclusión final, el trabajo desarrollado en esta tesis abre nuevas perspectivas para la investigación tanto básica como aplicada, orientada al estudio

de las interesantes interacciones moleculares CL-superficies, así como para el desarrollo de nuevos materiales para su aplicación en nuevos dispositivos compuestos de cristal líquido.

Contribuciones científicas

Artículos publicados

- ▷ Castellón, E.; Zayat, M.; Levy, D.
Molecular configuration transitions of a nematic liquid crystal encapsulated in organically modified silicas.
Physical Chemistry Chemical Physics **2009**, *11*, 6234–6241.
- ▷ Castellón, E.; Zayat, M.; Levy, D.
A model for the study of the optical transmission dynamics of liquid crystals dispersions under the influence of an electric field.
The European Physical Journal E **2010**, *32*, 81–87.
- ▷ Castellón, E.; Chavarría, M.; de Lorenzo, V.; Zayat, M.; Levy, D.
An Electro-optical Device from a Biofilm Structure Created by Bacterial Activity.
Advanced Materials **2010**, *22*, 4846–4850.

Artículos en preparación

- ▷ Castellón, E.; Zayat, M.; Levy, D.
Molecular configurations of a nematic liquid crystal encapsulated in alkyl, alkenyl, and aromatic hybridized silicas.
- ▷ Castellón, E.; Zayat, M.; Levy, D.
Wetting behavior of a nematic liquid crystal on hybrid silicas.

Patentes

- ▷ Erick Castellón, Max Chavarría, Victor de Lorenzo, Marcos Zayat, David Levy
“Combinación de biopelícula bacteriana y cristal líquido para la preparación de un dispositivo electro-óptico”
Número de solicitud: **201030295**. Oficina Española de Patentes y Marcas.

Congresos

- ▷ **XV International Sol-Gel Conference**
23–27/08/2009
Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil
Presentación de poster:
“Molecular configurations of a nematic liquid crystal encapsulated in hybrid matrices obtained by the sol-gel method”
Erick Castellón, **Marcos Zayat**, David Levy.

▷ **23rd International Liquid Crystal Conference**

11–16/07/2010

Cracovia, Polonia

Presentación de poster:

“Surface anchoring transitions of a nematic liquid crystal encapsulated in hybrid silica matrices”

Erick Castellón, Marcos Zayat, David Levy.

▷ **Fourth International Workshop Photonic and Electronic Materials**

5–7/07/2010

Donostia (San Sebastián), País Vasco, España

Conferencia:

“Molecular configuration transitions of a nematic liquid crystal encapsulated in hybrid silicas”

Erick Castellón, Marcos Zayat, **David Levy**.

A

Cultivo de biopelículas

Los procedimientos aquí descritos se realizaron en el Laboratorio de Microbiología Ambiental Molecular del Centro Nacional de Biotecnología (CNB-CSIC).

A.1. Medio de cultivo

Se hizo crecer un pre-inóculo de la cepa *P. putida* mt-2 en matraces de 250 mL con 50 mL de un medio de cultivo mínimo M9 con 0.2% de glicerol como fuente de carbono (ver composición completa en la Tabla A.1) a 30 °C en un agitador giratorio a 170 rpm.

Tabla A.1 – Composición del medio de cultivo empleado.

sustancia	concentración
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28 mmol·L ⁻¹
KH_2PO_4	22 mmol·L ⁻¹
NaCl	19 mmol·L ⁻¹
MgSO_4	2 mmol·L ⁻¹
glicerol	0.2%

A.2. Monitorización del crecimiento celular y de las biopelículas

Para la formación de biopelículas, las células se hicieron crecer a 30 °C en cajas de plástico esterilizadas con las dimensiones $12 \times 10 \times 3 \text{ cm}^3$ a las cuales se agregaron 35 mL del medio de cultivo mínimo M9 con 0.2 % de glicerol. Este montaje experimental estático (ver Figura A.1) con el medio de cultivo se inoculó con el pre-inóculo para obtener un valor inicial de la densidad óptica (medida espectrofotométricamente a 600 nm) $D_{\text{opt}}(600 \text{ nm})$ de 0.1. A partir de este punto el crecimiento celular se monitorizó midiendo $D_{\text{opt}}(600 \text{ nm})$ a diferentes instantes. La formación de biopelícula se monitorizó utilizando el método del colorante cristal violeta, que consiste en medir la cantidad del colorante que se adhiere a la biopelícula, esta medición integra tanto la superficie de recubrimiento como el espesor de la biopelícula.[143]

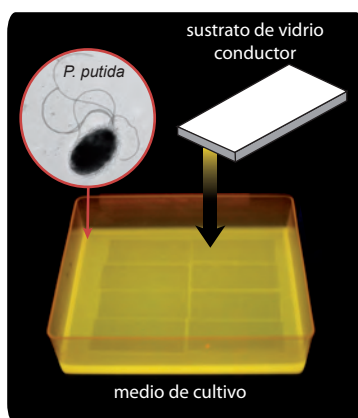


Figura A.1 – Montaje experimental para el cultivo de biopelículas.

El método del cristal violeta también se utilizó para la caracterización de la adherencia de las biopelículas sobre los sustratos modificados superficialmente con los diferentes tratamientos (sección 2.1.3) de los vidrios ITO, utilizando sustratos con áreas superficiales iguales.

B

Modelo de Swanepoel para la modelización de espectros de transmisión de películas delgadas

Los espectros de transmisión de luz (transmitancia T en función de la longitud de onda λ) de recubrimientos en forma de películas delgadas sobre sustratos, manifiestan una serie de picos originados por la interferencia entre los haces de luz reflejados en las diferentes superficies que se establecen en el sistema del recubrimiento: las interfases aire | película, película | sustrato y sustrato | aire. En la Sección 2.10, se ha dado una descripción aproximada del fenómeno con la que se permite entender el origen de los máximos y mínimos en los espectros de películas delgadas. Una descripción rigurosa del problema ha sido desarrollada por R. Swanepoel, [59] y la ecuación de este desarrollo (que permite modelizar espectros de películas delgadas con propiedades ópticas hipotéticas) se expone a continuación.

Si se tiene un material con índice de refracción $\mathbf{n} = n + ik$, donde n y k son las partes real e imaginaria del índice ($i = \sqrt{-1}$ es la base imaginaria), formando una película delgada de espesor d , sobre un sustrato transparente con índice de refracción s (= la parte real del índice de refracción, y con la parte imaginaria = 0); se tiene entonces que la transmitancia de luz T en función de la longitud de onda λ estará descrita por la expresión: [59]

$$T = \frac{Aw}{B - Cw + Dw^2}, \quad (\text{B.1})$$

donde:

$$A = 16 s (n^2 + k^2), \quad (\text{B.2a})$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2] [(n + 1) (n + s^2) + k^2], \quad (\text{B.2b})$$

$$C = 2 [(n^2 - 1 + k^2) (n^2 - s^2 + k^2) - 2 k^2 (s^2 + 1)] \cos \phi - 2 k [2 n^2 - 2 s^2 + 2 k^2 + (s^2 + 1) (n^2 - 1 + k^2)] \sin \phi, \quad (\text{B.2c})$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2] [(n - 1) (n - s^2) + k^2], \quad (\text{B.2d})$$

$$\phi = 4 \frac{\pi n d}{\lambda}, \quad (\text{B.2e})$$

$$w = e^{-\alpha d}, \quad (\text{B.2f})$$

$$\alpha = 4 \frac{\pi k}{\lambda}. \quad (\text{B.2g})$$

Para la modelización de los espectros de películas delgadas sobre un sustrato de vidrio BK7, se utiliza la siguiente variación para el índice de refracción del sustrato (ecuación de Sellmeier):

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{b_i \lambda^2}{\lambda^2 - c_i}, \quad (\text{B.3})$$

con una expansión de la sumatoria hasta $i = 3$, con los parámetros:

$$\begin{aligned} b_1 &= 1.03961212, \\ b_2 &= 0.231792344, \\ b_3 &= 1.01046945, \\ c_1 &= 0.00600069867 \mu\text{m}^2, \\ c_2 &= 0.0200179144 \mu\text{m}^2, \\ c_3 &= 103.560653 \mu\text{m}^2. \end{aligned}$$

C

Síntesis del CL 5CB marcado con ^{15}N

La síntesis del 4-*n*-pentil-4'- ^{15}N]cianobifenilo (5CB- ^{15}N , 5CB marcado con ^{15}N), se llevó a cabo a partir del 4-*n*-pentil-4'-bromobifenilo (5B-Br) y el ^{15}N]cianuro de potasio, utilizando un método similar al reportado por Scruggs. [144]

Las reacciones de síntesis son sensibles al agua y oxígeno, por lo que requieren el uso de técnicas de síntesis en atmósfera inerte. La reacción se llevó a cabo en un tubo Pyrex[®] de pared gruesa (que soporta presiones de hasta 10 atm). Este tubo provisto de un cierre hermético (tapón-rosca de Teflon[®] con junta toroidal¹), permitió simplificar el proceso de síntesis, ya que una vez cerrado el tubo, la presión podía incrementarse incluso por encima de la temperatura de ebullición del disolvente sin riesgo de explosión. Los recipientes utilizados fueron calentados previamente en estufa a 120°C durante 24 h, para eliminar el agua y oxígeno adsorbidos sobre la superficie de los mismos.

La formación del enlace C—C (sustitución del Br por el CN) se cataliza con el complejo de paladio (II) *bis*(acetato)*bis*(trifenilfosfina)paladio(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{TFF})_2$), el cual se sintetiza en un paso previo a partir de acetato de Pd(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) y trifenilfosfina (TFF), ver Figura C.1. Para esto se mezclan 121.0 mg de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ con 250.4 mg de TFF en un matraz de 50 mL (desgasificado previamente), se coloca un septum y se purga con nitrógeno, luego se añaden ~8 mL de tolueno de alta pureza a través de una cánula. La mezcla se deja reaccionar a 50°C en un baño con agitación constante hasta la obtención de un color rojo oscuro.

Por otro lado, en el tubo de pared gruesa se mezclan 911.5 mg del bromuro 5B-Br y 256.0 mg de KC^{15}N , se coloca un septum en el tubo y se purgan los reactivos con nitrógeno; posteriormente se añaden 100 μL de *N,N,N,N*-tetrametiletildiamina de alta pureza a través del septum con una jeringa Hamilton[®], esta amina aumenta

¹*O-ring*

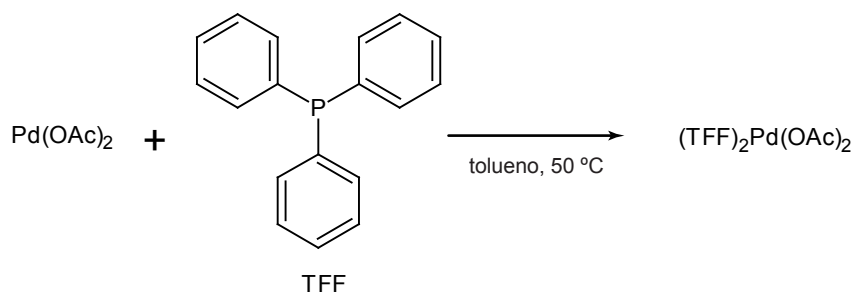


Figura C.1 – Síntesis del catalizador de Pd(II).

la solubilidad del KC^{15}N en el tolueno. [145] El siguiente paso fue añadir a esta mezcla de reactivos, la disolución del catalizador de Pd(II) a través del septum por medio de una cánula. El septum se reemplaza por el tapón-rosca en una caja seca², y la mezcla de reacción se calienta con agitación constante en un baño a 100°C por 24 h. La reacción se muestra en la Figura C.2.

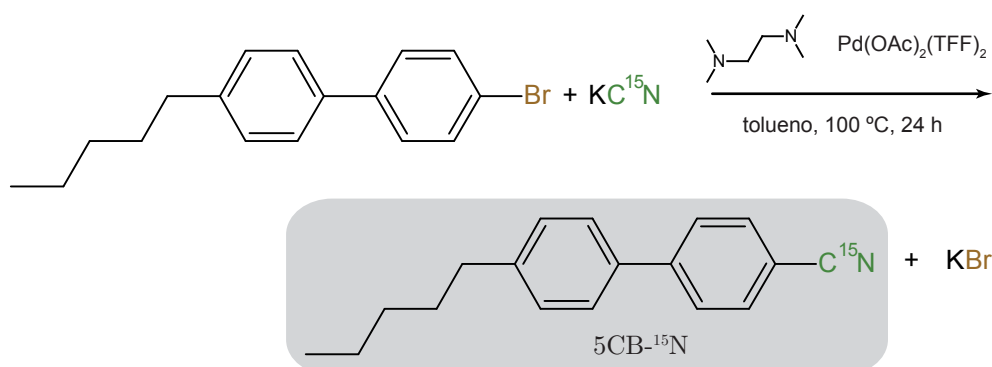


Figura C.2 – WWW.

Después de la reacción el producto final ($5\text{CB-}^{15}\text{N}$) se purifica mediante cromatografía de columna rápida³ utilizando sílice de 240–400 mesh como fase estacionaria y un eluyente de acetato de etilo al 5% en ciclohexano. La separación del producto se verifica mediante cromatografía de capa fina y las fracciones de eluyente con $5\text{CB-}^{15}\text{N}$ se separan en rotavapor. El rendimiento global obtenido fue del 30%. Se determinó una temperatura de isotropización de $35.3\text{--}35.5^\circ\text{C}$.

²Glove-box

³Flash chromatography.

Bibliografía

- [1] Reinitzer, F. *Monatshefte für Chemie (Wien)* **1888**, 9, 421–441. (Citado en página 1.)
- [2] Sluckin, T. J.; Dunmur, D. A.; Stegemeyer, H. *Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*; CRC Press: 1 ed.; 2004. (Citado en página 1.)
- [3] Lehmann, O. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4, 462–472. (Citado en página 1.)
- [4] Pikin, S.; Blinov, L. *Cristales Líquidos*; Editorial Mir: 1985. (Citado en páginas 2 y 3.)
- [5] Goodby, J. W.; Gray, G. W. *Physical Properties of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: 1999. (Citado en página 2.)
- [6] Chen, K.; Kaplan, T.; Mostoller, M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4019–4022. (Citado en página 2.)
- [7] Kleman, M.; Lavrentovich, O. D. *Soft Matter Physics: An Introduction*; Springer: 1 ed.; 2002. (Citado en páginas 2, 3 y 90.)
- [8] de Gennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals (International Series of Monographs on Physics)*; Oxford University Press, USA: 2 ed.; 1995. (Citado en páginas 4, 66 y 67.)
- [9] Khoo, I.-C. *Liquid Crystals (Wiley Series in Pure and Applied Optics)*; Wiley-Interscience: 2 ed.; 2007. (Citado en página 5.)
- [10] Stewart, I. W.; Atkin, R. J. Torsional elasticity for mesophases. En *Physical Properties of Liquid Crystals: nematics*; Dunmur, D.; Fukuda, A.; Luckhurst, G. R., Eds.; IEE: 2000. (Citado en página 5.)
- [11] Kondrat, S.; Poniewierski, A.; Harnau, L. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 10, 163–170. (Citado en página 5.)
- [12] Barbero, G.; Evangelista, L. R. *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals (Liquid Crystals Book Series)*; CRC Press: 2005. (Citado en página 5.)

- [13] Rapini, A.; Papoular, M. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **1969**, *30*, C4-54. (Citado en página 5.)
- [14] Wu, S.-T.; Yang, D.-K. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*; Wiley: 2006. (Citado en página 6.)
- [15] Drzaic, P. *Liquid Crystal Dispersions*; World Scientific: Singapore, 1995. (Citado en páginas 6, 32, 90, 92, 99, 115 y 116.)
- [16] Zayat, M.; Levy, D. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY* **2005**, *15*, 3769-3775. (Citado en página 6.)
- [17] Zayat, M.; Levy, D. *CHEMISTRY OF MATERIALS* **2003**, *15*, 2122-2128. (Citado en página 6.)
- [18] Levy, D.; DelMonte, F.; Quintana, X.; Oton, J. *JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY* **1997**, *8*, 1063-1066 8th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, ALGARVE, PORTUGAL, SEP 18-22, 1995. (Citado en página 6.)
- [19] LEVY, D.; ESQUIVIAS, L. *ADVANCED MATERIALS* **1995**, *7*, 120-129. (Citado en página 6.)
- [20] OTON, J.; PENA, J.; SERRANO, A.; LEVY, D. *APPLIED PHYSICS LETTERS* **1995**, *66*, 929-931. (Citado en página 6.)
- [21] LEVY, D.; PENA, J.; SERNA, C.; OTON, J. *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS* **1992**, *147*, 646-651 6TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON GLASSES AND CERAMICS FROM GELS, SEVILLE, SPAIN, OCT 06-11, 1991. (Citado en página 6.)
- [22] OTON, J.; SERRANO, A.; SERNA, C.; LEVY, D. *LIQUID CRYSTALS* **1991**, *10*, 733-739. (Citado en página 6.)
- [23] LEVY, D.; SERNA, C.; OTON, J. *MATERIALS LETTERS* **1991**, *10*, 470-476. (Citado en página 6.)
- [24] Okada, K. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. En ; Hubbard, A., Ed.; Marcel Dekker: 2002. (Citado en páginas 8 y 12.)
- [25] Sorensen, C. M.; Chakrabarti, A. *Soft Matter* **2011**, *7*, 2284-2296. (Citado en página 8.)
- [26] Avnir, D. *Accounts of Chemical Research* **1995**, *28*, 328-334. (Citado en páginas 8 y 9.)
- [27] Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 5956-5959. (Citado en página 9.)

- [28] Gómez-Romero, P.; Sanchez, C. Functional Hybrid Materials. En ; Gómez-Romero, P.; Sanchez, C., Eds.; Wiley-VCH: 2004. (Citado en página 9.)
- [29] Brinker, J. C.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: 1990. (Citado en páginas 10, 12 y 107.)
- [30] Benvenutti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. *Quimica Nova* **2009**, *32*, 1926–1933. (Citado en página 12.)
- [31] Hench, L. L.; West, J. K. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33-72. (Citado en página 12.)
- [32] Aegerter, M. A.; Menning, M. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; Springer: 1 ed.; 2004. (Citado en página 12.)
- [33] Avnir, D.; Blum, J.; Lev, O. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. En ; Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J.; Mahajan, S.; Veyssiére, P., Eds.; Elsevier: 2001. (Citado en página 13.)
- [34] Lebeau, B.; Innocenzi, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 886-906. (Citado en página 13.)
- [35] Du, W.; Wang, H.; Zhong, W.; Shen, L.; Du, Q. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2005**, *34*, 227–231. (Citado en página 13.)
- [36] Wang, F.; Luo, Z.; Qing, S.; Qiu, Q.; Li, R. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *486*, 521 - 526. (Citado en página 13.)
- [37] Schottner, G. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3422-3435. (Citado en página 13.)
- [38] Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 672-687. (Citado en página 13.)
- [39] Reinfeld, R.; Brusilovsky, D.; Eyal, M.; Miron, E.; Burstein, Z.; Ivri, J. *Chemical Physics Letters* **1989**, *160*, 43 - 44. (Citado en página 13.)
- [40] Ovsianikov, A.; Viertl, J.; Chichkov, B.; Oubaha, M.; MacCraith, B.; Sakeillari, I.; Giakoumaki, A.; Gray, D.; Vamvakaki, M.; Farsari, M.; Fotakis, C. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2257–2262. (Citado en página 13.)
- [41] Kribich, K.; Copperwhite, R.; Barry, H.; Kolodziejczyk, B.; Sabbatié, J.-M.; O'Dwyer, K.; MacCraith, B. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *107*, 188 - 192. (Citado en página 13.)
- [42] Enami, Y.; Derose, C. T.; Mathine, D.; Loychik, C.; Greenlee, C.; Norwood, R. A.; Kim, T. D.; Luo, J.; Tian, Y.; JenA.; Peyghambarian, N. *Nature Photonics* **2007**, *1*, 180–185. (Citado en página 13.)

- [43] Rosenfeld, A.; Avnir, D.; Blum, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 583-584. (Citado en página 13.)
- [44] Ciriminna, R.; Cará, P. D.; Sciortino, M.; Pagliaro, M. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2011**, *353*, 677-687. (Citado en página 13.)
- [45] Kanamori, K.; Nakanishi, K. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 754-770. (Citado en página 13.)
- [46] Corriu, R.; Anh, N. T. *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*; Wiley: 2009. (Citado en página 13.)
- [47] Lee, M.-Y.; Park, C. B.; Dordick, J. S.; Clark, D. S. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 983-987. (Citado en página 13.)
- [48] Brennan, J. D. *Nature Materials* **2005**, *4*, 189-190. (Citado en página 13.)
- [49] Carturan, G.; Dal Toso, R.; Boninsegna, S.; Dal Monte, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2087-2098. (Citado en página 13.)
- [50] Ciriminna, R.; Sciortino, M.; Alonzo, G.; Schrijver, A. d.; Pagliaro, M. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 765-789. (Citado en página 13.)
- [51] Hird, M. Physical Properties of Liquid Crystals: nematics. En ; Dunmur, D.; Fukuda, A.; Luckhurst, G. R., Eds.; IEE: 2000. (Citado en página 16.)
- [52] Scharf, T. *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers*; Wiley-Interscience: 2006. (Citado en páginas 26, 29 y 30.)
- [53] Yun, J.; Kuboyama, K.; Ougizawa, T. *Polymer* **2006**, *47*, 1715-1721. (Citado en páginas 29 y 30.)
- [54] Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*; Wiley-VCH: 2 ed.; 2006. (Citado en páginas 32 y 84.)
- [55] Martucci, A.; Buso, D.; Guglielmi, M.; Zbronic, L.; Koshizaki, N.; Post, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *32*, 243-246. (Citado en páginas 33, 43 y 75.)
- [56] Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y.; Peng, S. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2005**, *33*, 19-24. (Citado en página 33.)
- [57] Donald,; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A. *Introduction to Spectroscopy*; Brooks Cole: 004 ed.; 2008. (Citado en páginas 33, 75 y 81.)
- [58] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319. (Citado en página 34.)

- [59] Swanepoel, R. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1983**, *16*, 1214–1222. (Citado en páginas [35](#), [111](#) y [147](#).)
- [60] Ondris-Crawford, R.; Boyko, E. P.; Wagner, B. G.; Erdmann, J. H.; Žumer, S.; Doane, W. J. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 6380–6386. (Citado en página [45](#).)
- [61] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451. (Citado en páginas [48](#), [53](#), [54](#), [56](#), [58](#) y [70](#).)
- [62] Price, A. D.; Schwartz, D. K. *Langmuir* **2006**, *22*, 9753–9759. (Citado en página [50](#).)
- [63] Malone, S. M.; Schwartz, D. K. *Langmuir* **2008**, *24*, 9790–9794. (Citado en página [51](#).)
- [64] Crawford, G. P.; Ondris-Crawford, R. J.; Doane, J. W.; Žumer, S. *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 3647–3661. (Citado en página [51](#).)
- [65] Amundson, K. R.; Srinivasarao, M. *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, R1211–R1214. (Citado en página [52](#).)
- [66] Laatikainen, R.; Ratilainen, J.; Sebastian, R.; Santa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11006–11010. (Citado en página [55](#).)
- [67] Milano, G.; Muller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7415–7423. (Citado en página [55](#).)
- [68] Kryger, G.; Silman, I.; Sussman, J. *J. Physiol.-Paris* **1998**, *92*, 191–194. (Citado en página [55](#).)
- [69] Kryger, G.; Silman, I.; Sussman, J. *Structure* **1999**, *7*, 297–307. (Citado en página [55](#).)
- [70] McGaughey, G. B.; Gagné, M.; Rappé, A. K. *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 15458–15463. (Citado en página [55](#).)
- [71] Lüning, J.; Samant, M. G. Liquid Crystal Alignment on Surfaces with Orientational Molecular Order. En *Surfaces and Interfaces of Liquid Crystals*; Rasing, T.; Mušević, I., Eds.; Springer: 2004. (Citado en página [55](#).)
- [72] Kasahara, Y.; Suzuki, Y.; Kabasawa, A.; Minami, H.; Matsuzawa, H.; Iwahashi, M. *J. Oleo. Sci.* **2010**, *59*, 21–29. (Citado en página [57](#).)
- [73] Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*; John Wiley & Sons: 1 ed.; 2004. (Citado en página [60](#).)
- [74] Broniatowski, M.; Dynarowicz-Łątka, P. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *138*, 63–83. (Citado en página [61](#).)

- [75] KiRyong, H.; Hee-Jun, A.; CheolSoo, S. *Liquid Crystals* **2006**, *33*, 935 - 940. (Citado en página 61.)
- [76] Ha, K.; Ahn, H.-J. *Liquid Crystals* **2004**, *31*, 1525 - 1530. (Citado en página 61.)
- [77] Erdmann, J. H.; Žumer, S.; Doane, W. J. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1907. (Citado en páginas 65, 66 y 67.)
- [78] Sharlow, M. F.; Gelbart, W. M. *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 25–30. (Citado en página 65.)
- [79] Crawford, G. P.; Allender, D. W.; Doane, J. W. *Phys. Rev. A* **1992**, *45*, 8693. (Citado en página 66.)
- [80] Okano, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, L343–L344. (Citado en página 67.)
- [81] Haller, I. *Prog. Solid State Chem.* **1975**, *10*, 103–118. (Citado en página 67.)
- [82] Roussel, F.; Fung, B. M. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 041709. (Citado en páginas 67 y 69.)
- [83] Dunmur, D. Measurement of bulk elastic constant of nematics. En *Physical Properties of Liquid Crystals: nematics*; Dunmur, D.; Fukuda, A.; Luckhurst, G. R., Eds.; IEE: 2000. (Citado en páginas 68 y 93.)
- [84] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1739-1758. (Citado en página 72.)
- [85] Schneider, P.; Hudec, P.; Solcova, O. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *115*, 491 - 496. (Citado en página 72.)
- [86] Schneider, P. *Applied Catalysis A, General* **1995**, *129*, 157-165 cited By (since 1996) 47. (Citado en página 72.)
- [87] Aschaffenburg, D. J.; Moog, R. S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 12736–12743. (Citado en páginas 75 y 76.)
- [88] Reimers, J. R.; Hall, L. E. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3730–3744. (Citado en página 75.)
- [89] Mukherjee, S.; Chowdhury, P.; DeGrado, W. F.; Gai, F. *Langmuir* **2007**, *23*, 11174–11179. (Citado en página 75.)
- [90] Schultz, K. C.; Supekova, L.; Ryu, Y.; Xie, J.; Perera, R.; Schultz, P. G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13984–13985. (Citado en página 76.)

- [91] Getahun, Z.; Huang, C.-Y.; Wang, T.; De León, B.; DeGrado, W. F.; Gai, F. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 405–411. (Citado en página 76.)
- [92] Choi, J. H.; Oh, K. I.; Lee, H.; Lee, C.; Cho, M. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 134506+. (Citado en página 76.)
- [93] Witanowski, M. *Pure and Applied Chemistry* **1974**, *37*, 225–233. (Citado en página 80.)
- [94] Kanamori, K.; Roberts, J. D. *Accounts of Chemical Research* **1983**, *16*, 35-41. (Citado en página 80.)
- [95] Gillies, A. T.; Gai, X. S.; Buckwalter, B. L.; Fenlon, E. E.; Brewer, S. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 17136-17141. (Citado en páginas 80 y 82.)
- [96] Bocharov, V. N.; Bureiko, S. F.; Golubev, N. S.; Shajakhmedov, S. S. *Journal of Molecular Structure* **1998**, *444*, 57 - 62. (Citado en páginas 80 y 82.)
- [97] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*; Academic Press: 3rd ed.; 2010. (Citado en página 85.)
- [98] Drzaic, P. *LIQUID CRYSTALS* **2006**, *33*,. (Citado en página 89.)
- [99] Doane, J. W. *LIQUID CRYSTALS* **2006**, *33*,. (Citado en página 89.)
- [100] Wu, B. G.; Erdmann, J. H.; Doane, J. W. *LIQUID CRYSTALS* **1989**, *5*,. (Citado en página 92.)
- [101] Drzaic, P. S. *LIQUID CRYSTALS* **1988**, *3*,. (Citado en página 92.)
- [102] Harris, J. W.; Stocker, H. *Handbook of Mathematics and Computational Science*; Springer: 1 ed.; 1998. (Citado en página 95.)
- [103] Berberan-Santos, M. N.; Bodunov, E. N.; Valeur, B. *Chemical Physics* **2005**, *315*,. (Citado en página 95.)
- [104] Berberan-Santos, M. N.; Bodunov, E. N.; Valeur, B. *CHEMICAL PHYSICS* **2005**, *317*,. (Citado en página 95.)
- [105] Istratov, A. A.; Vyvenko, O. F. *Review of Scientific Instruments* **1999**, *70*, 1233–1257. (Citado en página 95.)
- [106] “Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc. <http://www.maplesoft.com>”, . (Citado en página 96.)
- [107] Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*; Dover: New York, 1972. (Citado en página 97.)

- [108] Buscaglia, M.; Bellini, T.; Degiorgio, V.; Mantegazza, F.; Simoni, F. *EUROPHYSICS LETTERS* **1999**, *48*,. (Citado en página 99.)
- [109] Abramoff, M. D.; Magelhaes, P. J.; Ram, S. J. *Biophotonics International* **2004**, *11*, 36+. (Citado en página 101.)
- [110] Benenson, W.; Harris, J. W.; Stocker, H.; Lutz, H. *Handbook of Physics*; Springer: 1 ed.; 2006. (Citado en página 106.)
- [111] Taylor, D.; Fleig, P.; Hietala, S. *Thin Solid Films* **1998**, *332*, 257 - 261. (Citado en página 106.)
- [112] Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*; Cambridge University Press: 7th ed.; 1999. (Citado en página 106.)
- [113] Atkins, G. R.; Krolikowska, R. M.; Samoc, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *265*, 210 - 220. (Citado en página 107.)
- [114] Lide, D. R. *CRC handbook of Chemistry and Physics (Online Edition)*; 2006. (Citado en página 107.)
- [115] F., B.; S., D.; L., B.-C.; J., L. Sol-Gel Synthesis of Heterometallic Oxopolymers. En (Citado en página 107.)
- [116] Schubert, U. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701-3715. (Citado en página 107.)
- [117] *Dictionary of Inorganic Compounds (v. 1-5)*; Chapman and Hall/CRC: 1 ed.; 1992. (Citado en página 108.)
- [118] Zayat, M.; Levy, D. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2122-2128. (Citado en página 109.)
- [119] Fox, M. *Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Physics)*; Oxford University Press, USA: 1 ed.; 2002. (Citado en página 110.)
- [120] Scherschener, E.; Perciante, C. D.; Dalchiale, E. A.; Frins, E. M.; Korn, M.; Ferrari, J. A. *Appl. Opt.* **2006**, *45*, 3482-3488. (Citado en páginas 113 y 114.)
- [121] Hay, J. N.; Raval, H. M. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3396-3403. (Citado en página 117.)
- [122] Bourget, L.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *242*, 81 - 91. (Citado en página 117.)
- [123] Hay, J. N.; Raval, H. M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 109-112 10.1023/A:1008615708489. (Citado en página 117.)
- [124] Arnal, P.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 694-698. (Citado en página 117.)

- [125] Andrianainarivelo, M.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1665-1671. (Citado en página 117.)
- [126] Siegwerk, “Evaporation Rates of Solvents”, http://www.siegwerk.com/fileadmin/user_upload/cc/Data_Sheets/TM/Verdunstungsgeschwindigkeit_e.pdf, 2008. (Citado en página 123.)
- [127] Rajan, S. S. *Modern Practical Botany*; Anmol Publications Pvt Ltd: 2002. (Citado en página 123.)
- [128] Cvengroš, J.; Paligová, J.; Cvengrošová, Z. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2006**, *108*, 629–635. (Citado en página 124.)
- [129] Malkin, A. Y. *Colloid Journal* **2008**, *70*, 673–689. (Citado en página 125.)
- [130] Bormashenko, E.; Malkin, A.; Musin, A.; Bormashenko, Y.; Whyman, G.; Litvak, N.; Barkay, Z.; Machavariani, V. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 567–576. (Citado en página 125.)
- [131] Touazi, O.; Chénier, E.; Doumenc, F.; Guerrier, B. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2010**, *53*, 656 - 664. (Citado en página 125.)
- [132] Auerbach, I. D.; Sorensen, C.; Hansma, H. G.; Holden, P. A. *J. Bacteriol.* **2000**, *182*, 3809–3815. (Citado en páginas 130 y 131.)
- [133] Hall-Stoodley, L.; Costerton, J. W.; Stoodley, P. *Nature reviews. Microbiology* **2004**, *2*, 95–108. (Citado en página 130.)
- [134] Branda, S. S.; Vik, S.; Friedman, L.; Kolter, R. *Trends in microbiology* **2005**, *13*, 20–26. (Citado en página 130.)
- [135] Sutherland, I. W. *Trends in Microbiology* **2001**, *9*, 222 - 227. (Citado en página 130.)
- [136] Bergström, L.; Stemme, S.; Dahlfors, T.; Arwin, H.; Ödberg, L. *Cellulose* **1999**, *6*, 1–13. (Citado en página 131.)
- [137] Sutherland, I. W. *Microbiology* **2001**, *147*, 3–9. (Citado en página 133.)
- [138] Zakharov, A. V.; Dong, R. Y. *Physical Review E* **2001**, *64*, 031701+. (Citado en página 137.)
- [139] Belyaev, V. V. Measurement of bulk elastic constant of nematics. En *Physical Properties of Liquid Crystals: nematics*; Dunmur, D.; Fukuda, A.; Luckhurst, G. R., Eds.; IEE: 2000. (Citado en páginas 137 y 138.)
- [140] de Guzmán, J. *Anales de la Sociedad Española de Física y Química* **1913**, *11*, 353. (Citado en página 137.)

-
- [141] Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *Theory of Rate Processes*; McGraw Hill: First Edition ed.; 1941. (Citado en página [137](#).)
- [142] Warner, J. *Environmental Impact Assessment Review* **2004**, *24*, 775-799. (Citado en página [138](#).)
- [143] O'Toole, G. A.; Pratt, L. A.; Watnick, P. I.; Newman, D. K.; Weaver, V. B.; Kolter, R. *Methods in Enzymology*. En ; Doyle, R. J., Ed.; Academic Press: 1999. (Citado en página [146](#).)
- [144] Scruggs, N. R. *Coupling Polymer Thermodynamics and Viscoelasticity to Liquid Crystalline Order: Self-Assembly and Relaxation Dynamics of Block Copolymers in a Nematic Solvent*; Tesis de Doctorado—California Institute of Technology: 2007. (Citado en página [149](#).)
- [145] Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 3513–3526. (Citado en página [150](#).)