

21  
13



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMA DE FASES DE CRISTALES LIQUIDOS  
TERMOTROPICOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Q U I M I C O**

**P R E S E N T A ;**

**JUAN CARLOS LOPEZ FLORES**

1988



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN.

Se presenta el diagrama de fases binario para la mezcla de cristales líquidos termotrópicos: MBBA (N-(4 - metoxibencilideno)- 4-butilanilina) / EBBA (N-(4 - etoxibencilideno)- 4-butilanilina), obtenido al emplear la técnica de microscopía óptica en conjunción con la calorimetría diferencial de barrido. Se realiza la comparación con un sistema obtenido utilizando solo la técnica de DSC. El conocer el diagrama de fases facilitará que el sistema se emplee en la construcción de despliegues ópticos.

INDICE.

	Página
I. INTRODUCCION.	1
II. GENERALIDADES.	
Definición de cristal líquido	7
Tipos de cristal líquido	8
Propiedades de los cristales líquidos	28
III. TERMODINAMICA DE LAS TRANSICIONES DE FASE.	50
IV. PARTE EXPERIMENTAL.	
Material y métodos	63
Resultados	69
Discusión de resultados	74
Recomendaciones futuras	76
V. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.	77
VI. BIBLIOGRAFIA.	79
VII. FOTOGRAFIAS.	82

## I. -INTRODUCCION

Existe un libro llamado "El Señor de los Anillos", en el cual el autor relata las aventuras de los habitantes de la Tercera Edad de la Tierra Media. En algunos de los pasajes, el autor, J.R.R. Tolkien, relata...

"...El Anillo se hizo de pronto muy pesado, como si él mismo o Frodo no quisiesen que Gandalf lo tocara. Gandalf lo sostuvo. Parecía de oro puro y sólido.

- ¿Puedes ver alguna inscripción? -preguntó a Frodo.

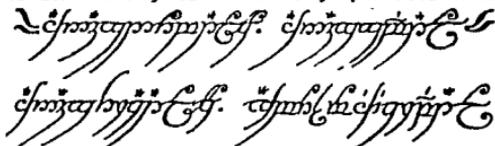
-No -dijo Frodo-, no hay ninguna...

Ante la sorpresa de Frodo el mago arrojó el Anillo al fuego. Frodo gritó y buscó con la tenazas, pero Gandalf lo retuvo...

No hubo en el Anillo ningún cambio aparente...El mago se quedó unos minutos mirando el fuego;luego se inclinó, sacó el Anillo con las tenazas...

-¡Alzaló! ordenó Gandalf-, y míralo muy de cerca.

Frodo lo alzó y miró y vio líneas finas, más finas que los más finos rasgos de plumas y que corrían a lo largo del Anillo en el interior y el exterior y que decían...



"Los elfos abrieron luego los paquetes de ropas y las repartieron entre los miembros de la Compañía. Habían preparado para cada uno y en las medidas correspondientes, una capucha y una capa, de esa tela sedosa, liviana y abrigada que tejían los Galadrim. Era difícil saber de qué color eran: parecían grises, con los tonos del crepúsculo bajo los árboles; pero si se les movía, o se les ponía en otra luz, eran verdes como las hojas a la sombra, o pardas como los campos en barbecho al anochecer, o de plata oscura com el agua a la luz de las estrellas. Las capas se cerraban al cuello con un broche que parecía una hoja verde de nervaduras de plata.

- ¿Son mantos mágicos ? -preguntó Pippin mirándolos con asombro.  
- No sé a qué te refieres -dijo el jefe de los elfos-. Son vestiduras hermosas y la tela es buena, pues ha sido tejida en este país. Son por cierto ropas élficas, si eso querías decir. Hoja y rama, agua y piedra: tienen el color y la belleza de todas esas cosas que amamos..."

"Galadriel llenó el pilón de agua hasta el borde con agua del arroyo y sopió encima, y cuando el agua se serenó otra vez les habló a los hobbits.

-He aquí el espejo de Galadriel -dijo-. Os he traído aquí para que miréis si queréis hacerlo.

El aire estaba muy tranquilo y el valle oscuro, y la dama era alta y pálida.

-¿Qué buscaremos y qué veremos? -preguntó Frodo con un temor reverente.

-Puedo ordenarle al espejo que revele muchas cosas -respondió ella- y a algunos puedo mostrarles lo que desean ver. Pero el espejo muestra también cosas que no les piden y éstas son a menudo más extrañas y más provechosas que aquellas que deseamos ver. Lo que verás, si dejas en libertad al espejo, no puedo decirlo. Pues muestra cosas que fueron y cosas que son y cosas que quizás serán. Pero lo que ve, ni siquiera el más sabio puede decirlo. ¿Deseas mirar?..."

Es muy probable que ni Frodo, ni Pippin, ni siquiera Gandalf o la Diosa Galadriel supieran que tanto la escritura del anillo como las capas y las mantas élficas estaban hechas con cristales líquidos, además de que probablemente el Espejo Galadriel fuese una pantalla o despliegue óptico, construido también con cristales líquidos. Y es que los cristales líquidos no tuvieron suerte. Aunque su descubrimiento coincidió con el momento en que se formaban los cimientos del edificio de la física moderna, sólo ahora, levantando este edificio por un rincón, intentan poner a los cristales líquidos en su verdadero sitio: precisamente el fundamento es su lugar adecuado. Todo esto es debido a que durante toda la historia, desde la remota antigüedad hasta nuestros días, el hombre no consiguió salir más

allá de las tres nociones que describen, según parecía, todos los estados de la materia: gas, líquido y sólido.

Al hombre, por su naturaleza, le es difícil discernir las contradicciones internas en una u otra noción. Para él es más fácil tomar una decisión del tipo "o aquello u otro", que "y aquello y esto". El mérito del gran filósofo alemán Hegel consistió precisamente en que él percibió el principio general de desarrollo en la unidad y la lucha de los contrarios. Pero también al cabo de un siglo el hombre, con gran dificultad, reconoció que el electrón es una partícula y una onda al mismo tiempo, que la masa y la energía son un todo único y que las propiedades del cristal y del líquido pueden coincidir en una sustancia: el cristal líquido.

Pasaron unos veinte años desde 1888, cuando el botánico austriaco F. Reinitzer y el cristalógrafo alemán F. Lejman describieron las propiedades insólitas de los cristales líquidos, antes de que los científicos empezaran a darse cuenta de que se había descubierto un nuevo estado de la materia. Realmente, estas sustancias poseían fluidez como los líquidos ordinarios, y al mismo tiempo sus propiedades ópticas se parecían de un modo asombroso a las de los cristales. Resultó que el orden de la disposición de las moléculas, característico para los cristales, puede ser incompleto y que, en general, pueden poseer orden de diferentes formas (por ejemplo, un orden en la orientación de las moléculas y otro en la posición de sus centros de masa). Esto significa que puede haber no uno, sino varios tipos de estados intermedios. Ahora seguramente nadie se asombrará si se descubre un estado intermedio entre el gas y el líquido. En todo caso se recurre a la noción de "película gaseosa" al discutir las propiedades de las capas líquidas de el espesor del tamaño de una molécula.

A principios de siglo, D. Vorländer en Halle, Alemania, preparó varios cristales líquidos. J. Friedel, en Francia, propuso la primera clasificación de los cristales líquidos; el holandés S. Oseen y el checoslovaco J. Zocher fundaron una teoría de elasticidad y V. K. Frederiks y V. N. Tsvetkov en la URSS, en los años treinta, investigaron por primera vez sus propiedades

eléctricas y ópticas tan singulares.

Los éxitos en la física atómica, la física de los semiconductores y la química de los polímeros eclipsaron por un tiempo las investigaciones de los cristales líquidos que parecían sencillas y académicas. Hasta los años sesentas sólo los entusiastas aislados estudiaban los cristales líquidos. Mientras tanto se desarrollaba rápidamente la electrónica. Transcurre el proceso de microminiaturización de los dispositivos: desde los tubos electrónicos, los transistores, los circuitos integrados hasta los grandes circuitos integrados. Disminuyen las potencias consumidas y se reducen las fuentes de alimentación, pero entonces resulta que hay todo, menos un dispositivo económico, de pequeñas dimensiones, capaz de transmitir la información del circuito electrónico al hombre: el tubo de televisión es demasiado grande y los diodos semiconductores que emiten la luz consumen grandes corrientes.

Entonces es cuando se acuerdan de los cristales líquidos. En los E.E.U.U. de nuevo descubren los efectos revelados antes por Frederiks y Tsvetkov. Al aparecer dispositivos electrónicos con cuadros y cuadrantes a base de cristales líquidos (relojes, calculadoras, diccionarios - traductores electrónicos, pantallas planas de televisión, etc.) empezó el "renacimiento" en la física y química de los cristales líquidos. Se investiga activamente su estructura, se estudia en todos los aspectos su fluidez, se crean nuevas sustancias, en las cuales se descubren numerosos fenómenos insólitos, provocados por la acción de influencias exteriores (campo eléctrico, temperatura, etc.).

Mediante las obras de los científicos de diferentes especialidades y países (sobre todo de la URSS, Francia, E.E.U.U., Gran Bretaña) la ciencia sobre los cristales líquidos se desarrolló rápidamente, pero aún así en los cursos modernos de biología no se dice ni una palabra sobre los cristales líquidos. Mientras tanto, en las mentes de personas más "clarividentes" poco a poco se "cristaliza" la idea de que la esencia de todo lo vivo está inseparablemente unida con la estructura ordenada de las células de los organismos vivos. Pero el componente principal

del organismo vivo es el agua y las soluciones ordenadas son precisamente los cristales líquidos. Ya están haciéndose pruebas para explicar los procesos fundamentales, que transcurren en el organismo vivo precisamente con la ayuda de tales enfoques, que elaboró la física de los cristales líquidos. La transferencia selectiva de distintas sustancias a través de la frontera de la célula viva, es decir, de la membrana, la propagación de la excitación por los tejidos nerviosos, la enfermedad y el envejecimiento de las células y por consecuencia del organismo entero, el mecanismo de la síntesis de las moléculas autoreproductoras son algunos de los problemas biológicos a cuya resolución pueden ayudar las investigaciones de los cristales líquidos. Se ha propuesto además que el papel del estado líquido cristalino en la evolución de la vida en la Tierra, es esencial.

Existe una profunda convicción de que tanto en la ciencia de los cristales líquidos, como en los aspectos técnicos relacionados con su aplicación, estamos sólo en el principio del camino. Y el ladrillo casualmente caído de los cimientos de la física, será puesto en su sitio.

En la tabla 1.1 presentamos una muestra de las aplicaciones de los cristales líquidos. En el apartado de campo electromagnético se puede ver que una aplicación es la construcción de las pantallas electroópticas. Y ese es uno de los objetivos del proyecto del cual esta tesis es parte. En colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales, se investiga cómo y con qué se construye una pantalla electroóptica.

No es el objetivo de esta tesis construir un despliegue óptico, más sí lo es el crear un texto de consulta rápida, que permita al lector conocer en forma sencilla el comportamiento de estos materiales. También lo es el construir el diagrama de fases que permite conocer las mejores condiciones de una mezcla de cristales líquidos y como se utiliza para construir un dispositivo de los ya mencionados.

TABLA 1.1

TABLA DEL EMPLEO DE LOS CRISTALES LIQUIDOS

Acciones exteriores	Campo de empleo	Tipo de cristal líquido
Temperatura	Indicadores de temperatura Registro térmico con el rayo láser Filtros ópticos Visualización de emisiones y holografía Autoenfoco térmico de la luz Artículos decorativos y de joyería	Colestérico Colestérico y esméctico A Colestérico y nemático Colestérico y nemático Nemático Colestérico
Presión y otras acciones mecánicas	Optica acústica (visualización de emisiones acústicas, etc) Visualización de corrientes Control de calidad de artículos sin destrucción Captadores de presión	Nemático Nemático y colestérico Nemático Esméctico C (ferroeléctrico)
Impurezas químicas	Análisis de mezclas de gases Criminología	Colestérico Colestérico
Campo electromagnético	Pantallas electro-ópticas Moduladores y filtros ópticos dirigidos Materiales para la óptica no lineal Control de los circuitos eléctricos no destructivo Electrofotografía Registro fotoquímico de la imagen	Nemático, colestérico y esméctico Nemático Esméctico C Nemático Colestérico Colestérico
Emisión corpuscular	Dosímetros de radiación	Colestérico y esméctico

## CAPITULO II.

### 1.-DEFINICION DE CRISTAL LIQUIDO.

El nombre de "Cristal Líquido" puede parecer por sí mismo contradictorio. Una sustancia es líquida si fluye y toma la forma del recipiente que la contiene. Un cristal, en general, se identifica como un sólido rígido. Las moléculas del líquido, aunque no están tan aleatoriamente distribuidas como en el gas, no tienen ningún tipo de orden que se extienda más allá del que existe con unas pocas moléculas aledañas. Por otra parte, las moléculas del cristal se encuentran colocadas en un arreglo tridimensional regular. En la mayoría de los casos, se considera a un cristal como lo opuesto a un líquido. Sin embargo, los cristales líquidos -sustancias que comparten algunas de las propiedades de líquidos y cristales - existen. Lo que es más, no pueden ser considerados como rarezas, ya que son al menos uno de cada 200 compuestos orgánicos nuevos sintetizados en el laboratorio. Mecánicamente, estas sustancias semejan líquidos con viscosidades que van desde la del pegamento líquido hasta la del vidrio "sólido". Ópticamente, exhiben muchas de las propiedades de los cristales; por ejemplo, una sustancia que es un cristal líquido típico dispersa la luz en patrones simétricos y refracta diferentes colores dependiendo del ángulo desde el cuál es observado. En cuanto a las características termodinámicas y estructurales se pueden considerar como estados intermedios de las sustancias entre las fases líquida y sólida: fluyen como los líquidos ordinarios, pero les es propia la anisotropía típica para los sólidos cristalinos. Por ejemplo, en un cristal varían de modo diferente la elasticidad, la conductividad eléctrica y la térmica en distintas direcciones. Los cristales líquidos sólo pueden existir en un determinado intervalo de temperaturas, por encima de la cual se funden convirtiéndose en un líquido ordinario (isotrópico) mientras que por debajo de ese intervalo se cristalizan. Esta dualidad se explica por la especificidad de la forma y posición de las moléculas en los cristales líquidos y es la que engendra la diversidad de sus propiedades. Hay que tener en cuenta que no todas las sustancias pueden pasar al estado de cristal líquido; este es inherente sólo a ciertas

sustancias orgánicas.

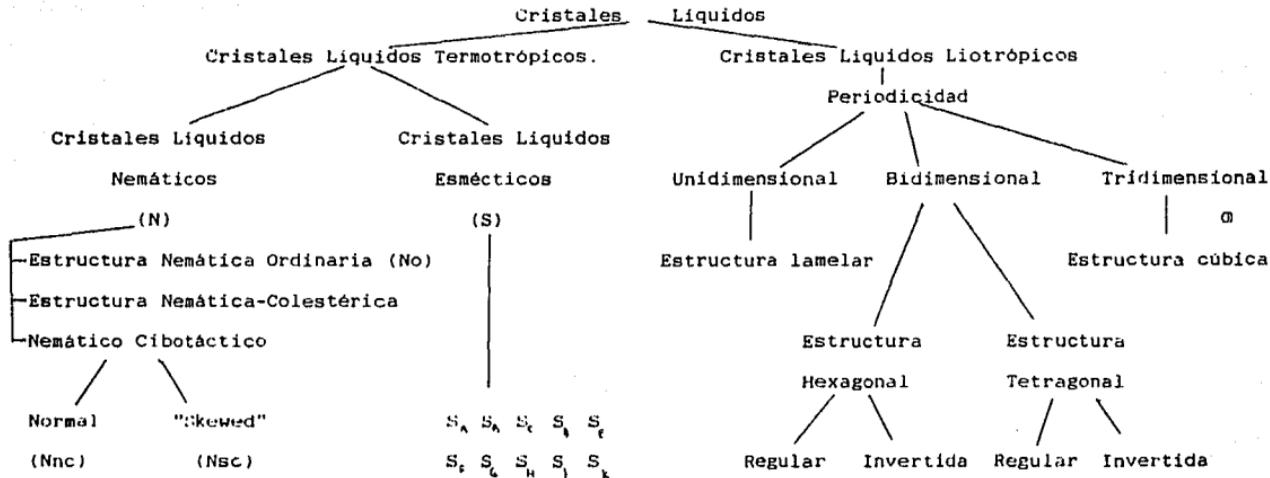
## 2.-TIPOS DE CRISTAL LIQUIDO

Los cristales líquidos pueden dividirse en dos categorías principales, con base en las formas en que se rompe el orden del estado sólido: Cristal Líquido Liotrópico y Cristal Líquido Termotrópico. Para los materiales termotrópicos, como su nombre lo indica, la temperatura determina la fase, mientras que los Cristales Líquidos Liotrópicos resultan de la acción de un disolvente, y por ello son sistemas multicomponentes. En mezclas de jabón y agua, las propiedades especiales de las moléculas de jabón provocan la formación de aglomerados de moléculas o aglomerados de aglomerados en una gran variedad de formas geométricas. Algunos de esos aglomerados son cristales líquidos. Un Cristal Líquido Liotrópico puede ser destruido o convertido a un fluido isotrópico a temperaturas suficientemente altas. Los Cristales Líquidos Termotrópicos, que pueden ser también mezclas de compuestos, resultan de la fusión de sólidos mesogénicos y, por ello, son mesofases activadas térmicamente.

Dentro de cada categoría se han identificado tres distintas clases estructurales de cristales líquidos: la Esméctica, la Nemática y la Colestérica. Estas estructuras están relacionadas con los aspectos de empaqueo y dimensionalidad del orden molecular residual. Todas las moléculas son elongadas, relativamente rígidas y con forma de bastón. La tabla 2.1 muestra la principal clasificación, subcategorías y estructuras que se encuentran en los cristales líquidos.

TABLA 2.1.

CLASIFICACION DE ESTRUCTURAS DE CRISTAL - LIQUIDO.



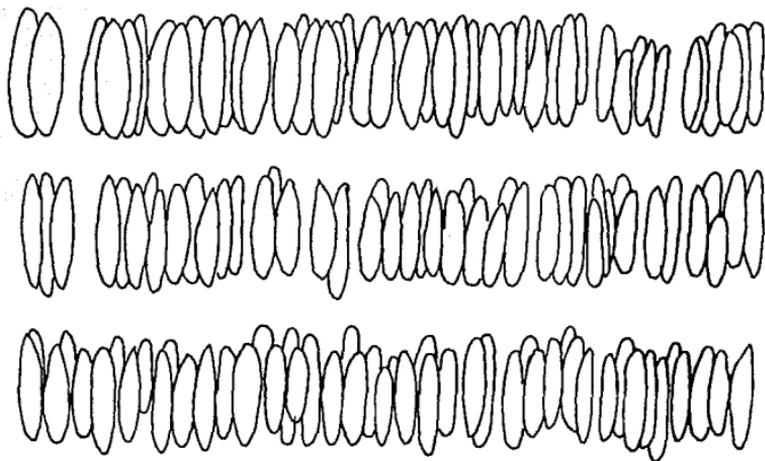
## 2.1.-CRISTALES LIQUIDOS ESMECTICOS.

Los cristales líquidos esmécticos se distinguen no sólo por el paralelismo de los ejes moleculares, sino porque los centros de gravedad moleculares están agrupados en planos u hojas bidimensionales (Fig. 2.1). El acomodo de las capas esmécticas es similar al que hay en las películas de jabón. Existen desviaciones en la planaridad y los planos pueden ser combos. La movilidad dentro de las capas esmécticas puede ser alta, aunque en algunos casos, los centros de gravedad están estructurados. En algunas fases esmécticas, las moléculas pueden moverse dentro y fuera de las capas como resultado de las traslaciones a lo largo de los ejes principales, involucrando moléculas o columnas de moléculas. Las correlaciones entre las capas esmécticas son también posibles. Cuando existen acoplamientos traslacionales o rotacionales que son pequeños o no interplanares, la fluidez del cristal líquido se mantiene, porque las capas pueden deslizarse con relativa facilidad. Un movimiento grande en cualquier otra dirección que no sea tangencial a la superficie de las capas es difícil, de modo que, en general, las mesofases esmécticas son viscosas. La mesofase esméctica es la más parecida a un sólido. Si el acoplamiento entre capas es fuerte, se produce un arreglo tridimensional y esto puede provocar una gran restricción de la movilidad. Existe la duda en cada tipo de esméctico acerca de si es un cristal líquido o un sólido dúctil.

## 2.2.-CRISTAL LIQUIDO ESMECTICO TERMOTROPICO

Los cristales líquidos esmécticos termotrópicos se forman a partir de sólidos orgánicos estratificados. El proceso de fusión evidentemente rompe algunas cohesiones moleculares, pero la temperatura a la cual la mesofase es estable no es suficiente para romper las asociaciones laterales y las capas continúan esencialmente intactas. Los Cristales Líquidos Esmécticos retienen una buena porción del orden sólido bidimensional.

Los sólidos esmetogénicos al fundir sobre una capa de vidrio muy limpia, producen una textura rugosa. El movimiento de



**Figura 2.1 La Estructura de Cristal Líquido Esméctico.**

la parte superior demuestra que las placas moleculares fácilmente se deslizan una sobre otra pero el desplazamiento en cualquier otra dirección es difícil. La hipótesis generalmente aceptada es que las moléculas largas se ubican en capas bidimensionales con los ejes principales paralelos unos a otros y perpendiculares al plano de las rugosidades. La evidencia experimental indica que esa suposición es correcta, al menos para la estructura interna que se muestra en la figura 2. 1 (la estructura esméctica A). Ópticamente, este arreglo de las moléculas puede dar la apariencia de un cristal uniaxial birrefringente cuando es visto a través de un microscopio polarizado. La dependencia de la temperatura de esta birrefringencia indica que ocurren cambios pequeños del orden interno en el intervalo esméctico. Cuando el cristal líquido es observado entre polarizadores cruzados, aparece oscuro y de aquí que presente un campo pseudoisotrópico al observador.

El arreglo mostrado en la figura 2.1 es la más simple de las fases esmécticas que se han podido identificar. Se han etiquetado ocho estructuras esmécticas con las letras del alfabeto desde la A hasta la H y se han descrito en la literatura. El orden de las letras indica el orden en que fueron descubiertas las fases esmécticas; la letra I ha sido excluida para evitar confusión con la fase Isotrópica. Los aspectos organizacionales de las estructuras esmécticas y la apariencia óptica de cada una se da en la Tabla 2.2. En la Tabla 2.3 se muestra un código de nomenclatura por letras para estructuras esmécticas termotrópicas.

#### a) CRISTALES LIQUIDOS ESMECTICOS QUIRALES

Una situación especial ocurre cuando un Cristal Líquido Esméctico se forma a partir de compuestos ópticamente activos o impurificado con pequeñas cantidades de una molécula quiral. Se puede suponer que en cada capa existe una textura planar enroscada (twisted) a través de un pequeño ángulo con respecto a la próxima. El efecto de torsión (del cuál se hablará en un apartado posterior) es acumulativo y puede trasladarse a todo el medio, resultando en un material ópticamente activo similar al obtenido con Cristales Líquidos Colestéricos. Los Cristales

TABLA 2.2. -CARACTERISTICAS DE CRISTALES LIQUIDOS ESMECTICOS  
 TERMOTROPICOS A - G

	ORGANIZACION MOLECULAR	PROPIEDADES OPTICAS	
		FIGURA OPTICA EN EL MICROSCOPIO POLARIZADO	TEXTURA
ESMECTICOS NO ESTRUCTURADOS			
ESMECTICO A	ESTRUCTURA EN CAPAS. EJE MO- LECULAR ORTO- GONAL A LAS CAPAS, ACOMODO ALEATORIO DEN TRO DE LAS CA PAS	UNIAXIALMENTE POSITIVO	CONICAMENTE FOCAL; GOTAS ESCALONADAS HOMOGENEO ; PSEUDOISO-- ISOTROPICO
ESMECTICO C	ESTRUCTURA EN CAPAS, EJES MO- LECULARES IN- CLINADOS A LAS CAPAS; ARREGLO ALEATORIO DEN- TRO DE ELLAS	BIAXIALMENTE POSITIVO	FOCO CONICO ROTO, HOMOGEO- NEO
ESMECTICO D	ESTRUCTURA CU- BICA	ISOTROPICO	ISOTROPICO, MOSAICO
ESMECTICO F	ESTRUCTURA EN CAPAS	UNIAXIALMENTE POSITIVO	FOCO CONICO ROTO CON EJES CONCEN- TRICOS

ESMECTICO  
ESTRUCTURADO

ESMECTICO B	ESTRUCTURA EN CAPAS, EJES ORTOGONALES A LAS CAPAS CON UN ORDEN DENTRO DE LAS CAPAS	UNIAXIAL O BIAXIALMENTE POSITIVO	MOSAICO, GOTAS ESCALONADAS, PSEUDOISOTROPICO HOMOGENEO.
ESMECTICO E	ESTRUCTURA EN CAPAS, EJES MOLECULARES ORTOGONALES A LAS CAPAS, CON UN ORDEN DENTRO DE ELLAS.	UNIAXIALMENTE POSITIVO	MOSAICO, PSEUDOISOTROPICO.
ESMECTICO G	ESTRUCTURA EN CAPAS, CON ORDEN DENTRO DE LAS CAPAS,	UNIAXIALMENTE POSITIVO	MOSAICO

TABLA 2.3. -CODIGO DE CLASIFICACION POR OTRAS LETRAS DE CRISTALES  
LIQUIDOS ESMECTICOS

ESTRUCTURAS DE CAPAS

ESMECTICAS

ARREGLO DE EMPACADO	DISPOSICION MOLECULAR	CODIGO DE LETRA UTI LIZADO	CODIGO DE LETRA RECO MENDADO
AL AZAR CUBICO	ORTOGONAL MICELAS O BASTONES	SA	SA
AL AZAR PSEUDOHXAGONAL	INCLINADOS INCLINADOS	Sb Sc	Sb Sc
EMPACADO HEXA- GONALMENTE ESTRECHO	ORTOGONAL	Sb, Sba	Sb
EMPACADO HEXA- GONALMENTE ESTRECHO	INCLINADO	Sb, Sbc Sd, Sh	Sh
ORTORROMBICO	ORTOGONAL	Se, Sea	Se
ORTORROMBICO	INCLINADO	Sec, So, Sh	So

Líquidos Esmécticos con torsión son muy raros.

#### b) CRISTAL LIQUIDO ESMECTICO A

Las fases esmécticas A son las menos ordenadas de todas las estructuras esmécticas. Las moléculas están colocadas en capas igualmente espaciadas y esto define una distancia repetitiva, que puede ser medida por métodos de difracción de rayos X. En la fase esméctica A, el eje principal de las moléculas generalmente es perpendicular al plano de las capas. Dentro de cada capa, los centros de gravedad están dispersos aleatoriamente y con ello hay libertad translacional y la rotación sobre los ejes principales es relativamente libre. Las fases esmécticas A son ópticamente uniaxiales y frecuentemente muestran una textura pseudoisotrópica u homeotrópica cuando se observan al microscopio polarizado. Hay evidencia de que en algunas fases esmécticas A, las moléculas están inclinadas con respecto a la normal de las capas. En esos casos el espesor de la capa es menor que la longitud de la molécula. De cualquier forma, las fases esmécticas A inclinadas son ópticamente uniaxiales, indicando que el inclinamiento molecular no está hecho de molécula a molécula, al menos no en un intervalo amplio; esto es, no hay un alto grado de orden en la dirección de inclinación.

#### c) CRISTAL LIQUIDO ESMECTICO C.

La estructura de Cristal Líquido Esméctico C es similar a la que hay en el esméctico A, excepto porque la molécula en las capas está inclinada en un ángulo uniforme con respecto a la normal y la estructura es ópticamente biaxial. Las moléculas dentro del esméctico C están desorganizadas posicionalmente y se mueven con relativa libertad. Las capas son flexibles y se deslizan fácilmente unas sobre otras. En algunas modificaciones del esméctico C, el ángulo de inclinación varía significativamente con la temperatura; en otros, se mantiene constante.

#### **d) CRISTALES LIQUIDOS ESMECTICOS B, G y H.**

Las fases B y H difieren de la A y G respectivamente en que sus moléculas en las capas se hallan ordenadas. Un fotografía de difracción de rayos X de un Cristal Líquido Esméctico B indica un arreglo hexagonal de las moléculas en un plano que son perpendiculares al plano principal. El arreglo de orden dentro de las capas hace a las fases B y H mucho más rígidas que las fases A y G. Esto hace parecer al esméctico B como un sólido dúctil con un ordenamiento tridimensional en un rango finito. La última propiedad hace que esas sustancias se clasifiquen como Cristales Líquidos.

#### **e) CRISTAL LIQUIDO ESMECTICO D.**

Sólo unos cuantos compuestos muestran una fase esméctica D. Esta fase es ópticamente isotrópica y aparece como un arreglo cúbico de unidades esféricas (micelas) de muchas moléculas. La estructura D no se ordena en capas y aún no se sabe si se le debe clasificar como un esméctico.

#### **f) CRISTAL LIQUIDO ESMECTICO E**

El análisis de rayos X indica un alto grado de orden dentro de las capas del esmécticos E y un entrecruzamiento no hexagonal. Las moléculas son perpendiculares a las capas con un ordenamiento tridimensional y es una fase rígida.

#### **g) CRISTAL LIQUIDO ESMECTICO F.**

El esméctico F es similar al esméctico C; ambos tienen estructuras inclinadas pero se observa un empaqueo pseudohexagonal en la fase F, que tiene un mayor orden.

#### **2.- CRISTALES LIQUIDOS ESMECTICOS LIOTROPICOS.**

Las películas de jabón son sistemas liotrópicos multicomponentes. Las moléculas anfifílicas se arreglan en una bicapa en solución acuosa de modo que existe el mínimo contacto

entre las cadenas parafinicas y las moléculas de agua. Hay también arreglos cúbicos o hexagonales de moléculas anfifílicas en agua. Esas moléculas largas consisten de dos distintas

- a) Monocapa en la interfase agua - aire.
- b) Partícula esférica.
- c) Fase lamelar en agua.
- d) Fase lamelar, sección transversal de la micela.
- e) Fase hexagonal I (aceite en agua).
- f) Fase hexagonal II (agua en aceite).
- g) Sección de cruce del cilindro con un empaquetado de bicapa.

Los círculos representan la parte polar de las cadenas lipídicas.

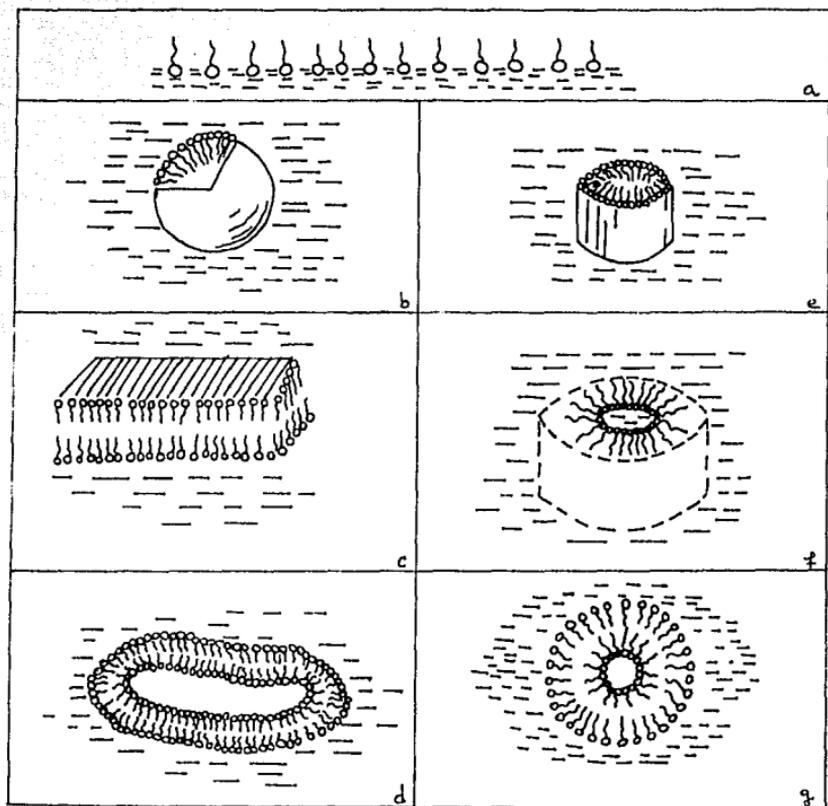


Figura 2.2 Arreglos Esmeéticos en mesomorfismo esmeético de molécula anfifílicos.

regiones: una sección lipofílica con dos cadenas hidrocarbonadas, de 14 a 18 átomos de carbono de largo y un grupo hidrofílico que tiene átomos de fósforo y nitrógeno. Los arreglos esmécticos en mesoformismo liotrópico de moléculas anfifílicas se ilustran en la figura 2.2. La adición de agua al cristal compuesto de moléculas anfifílicas resulta en una estructura lamelar similar a la fase esméctica A de los Cristales Líquidos Termotrópicos. El empaqueo molecular es tal que se forman capas dobles con las cadenas hidrofóbicas disueltas una en la otra y la sección iónica de cara al agua intersticial. La fase lamelar es uniaxial y adicionalmente puede ser ópticamente positiva o negativa. La característica común de esta fase es la conicidad focal y la textura de abanico. La adición de agua en la estructura lamelar puede resultar en una fase ópticamente isotrópica con moléculas empaçadas dentro de esferas, las cuales forman un patrón cúbico. Un tipo de empaqueo esférico tiene las porciones iónicas de la molécula en la superficie con las cadenas hidrocarbonadas disueltas una en otra y dirigido al centro de la esfera. Las unidades iónicas en la superficie interactúan con el agua y generan un arreglo cúbico con la misma energía. A altas concentraciones de agua, existe una estructura hexagonal con moléculas en forma de bastones cilíndricos que se acomodan paralelamente en mallas hexagonales.

#### CRISTAL LIQUIDO NEMATICO

El segundo grupo más grande de Cristales Líquidos son los llamados Cristales Líquidos Nemáticos. Es la fase más simple, ya que sólo contiene ordenamiento de orientación molecular. La palabra "nemático" se deriva del griego *νημα*, que significa hilo, filamento; esto se refiere a ciertos efectos observados en la transición que semejan hilos. Las moléculas de la figura 2.3 exhiben fases nemáticas. En esta estructura los ejes principales de las moléculas permanecen sustancialmente paralelos en la estructura nemática pero la posición de los centros de gravedad están más desorganizados que en los Cristales Líquidos Esmécticos (figura 2.3). En ausencia de influencias externas de orientación i.e., interfases y campos, el director  $\mathbf{N}(r)$ , que es el vector que indica la dirección preferencial de los ejes

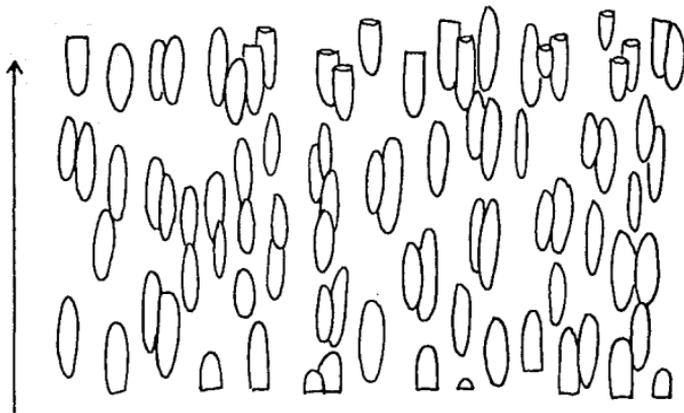


Figura 2.3 La estructura de Cristal Liquido Nematico.

principales de las moléculas, varía en forma continua; solo el paralelismo de estos ejes persiste. Este concepto simplificado de paralelismo molecular, como se define al cristal líquido nemático, no es absoluto. En muchas fases nemáticas existe, en pequeña proporción, algún orden pseudoesmético. Estudios con rayos X indican que, en esos casos hay cúmulos de aproximadamente 100 moléculas asociadas en un arreglo en capas.

El concepto de grupos cibotáticos fué propuesto para explicar la relativa facilidad de orientación del bulto del cristal líquido por el efecto de campos eléctricos. Cuando los ejes moleculares principales son normales en un pequeño rango a los planos esméticos, la estructura se representa por el símbolo Ncn: Nemático Cibotático Normal. Cuando no hay evidencia de que existe, es considerada ordinaria (No o N). Aunque haya o no ordenamiento esmético, la mesofase nemática es considerablemente más móvil que las estructuras esméticas.

El considerable movimiento dentro del seno del Cristal Líquido Nemático se comprueba por el curso aleatorio de las partículas. La energía térmica también causa fluctuaciones en la orientación de las moléculas nemáticas alrededor del director. Esas fluctuaciones cambian el índice de refracción del material y llevan a una gran dispersión de la luz, la cual da a la mesofase nemática turbidez y una apariencia nebulosa.

Cuando el Cristal Líquido Nemático se observa a través de prismas polarizadores cruzados, aparece una textura brillante. Los hilos oscuros característicos aparecen como líneas de discontinuidad óptica. Las moléculas del Cristal Líquido Nemático pueden orientarse y ver su movilidad reducida por la adhesión a superficies de soporte. Por ejemplo, las moléculas en una fase nemática tienden a colocarse paralelamente a las superficies ásperas de un cristal bruñido. Si la superficie se bruñe uniformemente en una dirección, una unión paralela resulta en una textura homogéneamente alineada. En secciones delgadas, el patrón de orden que se establece debido a la superficie puede extenderse a todas las formas de entrecruzamiento de la muestra desde la base del cristal. Si se construye un dispositivo óptico se puede ver que el material puede hacerse ópticamente activo haciendo

girar la parte superior del dispositivo óptico, haciendo con esto una estructura helicoidal ó de tornillo dentro del fluido. Con el uso de tensoactivos apropiados, las moléculas nemáticas pueden ser inducidas a permanecer uniformemente perpendiculares a la superficie. Esta textura homeotrópica tiene apariencia pseudoisotrópica si se observa a través de un microscopio polarizado.

La orientación de los Cristales Líquidos Nemáticos puede alcanzarse fácilmente con campos magnéticos o eléctricos. Dependiendo del signo de la anisotropía dieléctrica del material se obtienen orientaciones nemáticas paralelas ( $\parallel$ ) o perpendiculares ( $\perp$ ) a la dirección del campo aplicado. Comunmente sólo se requieren unos pocos volts para que la difusión ocurra. La anisotropía diamagnética usualmente es positiva, de allí que se permita un alineamiento paralelo al campo magnético impuesto. Las moléculas de los Cristales Líquidos Nemáticos pueden también estar alineadas en disolventes, lo cual resulta en una viscosidad menor que la del líquido isotrópico; las moléculas fácilmente fluyen de uno a otro campo en la orientación impuesta. El flujo puede ser impedido si se aplica un campo magnético o eléctrico contrario a la orientación de flujo, entonces, la viscosidad se torna una propiedad anisotrópica. Todas las distorsiones de la fase nemática pueden ser descompuestas en tres curvaturas básicas del director molecular, como se muestra en la figura 2.3. Los Cristales Líquidos son fluidos no comunes, ya que cada curvatura elástica no representa un cambio drástico en la estructura del cristal. Las moléculas de un líquido real pueden reorientarse inmediatamente al flujo fuera del movimiento mecánico impuesto.

#### CRISTAL LIQUIDO COLESTERICO

El tercer tipo de Cristal Líquido es la estructura colestérica, llamada así porque muchos de los compuestos que muestran esta mesofase son derivados del colesterol.

Los Cristales Líquidos Colestéricos son extremadamente activos ópticamente. Esta fase tiene una estructura natural helicoidal. La molécula elongada del ester del colesterol es

esencialmente plana, excepto en los grupos laterales que se proyectan fuera del plano de los anillos fusionados.

Se piensa que esas moléculas tienen un arreglo donde las capas son paralelas y es similar al que hay en los Cristales Líquidos Nemáticos. Los planos están unos sobre otros y son potencialmente capaces de deslizarse uno sobre otro.

De cualquier forma, cada capa debe estar ligeramente distorsionada con respecto a la siguiente para permitir que los grupos funcionales se extiendan hacia afuera del plano molecular. Este efecto, que tiene un promedio de  $0.25^\circ$  por capa, es acumulativo y da como resultado una arquitectura helicoidal en todo el intervalo, como se muestra en la figura 2.4. Ya en gran escala, el director  $\vec{n}$  traza una hélice. La torsión helicoidal de la estructura caracterizada por un declive de 0.2 a 100 mm, rota el vector eléctrico de la luz polarizada, cuando esta última pasa a través del fluido.

Los Cristales Líquidos Colestéricos con declives pequeños transforman la luz blanca en un espectro de colores iridiscentes. Cuando el período espacial es del orden de la longitud de onda de la luz, se observa una imagen iridiscente. El color que se observa depende del ángulo de iluminación, la naturaleza del material colestérico y la temperatura. Esta última afecta el espaciamiento del deslizamiento, y de ahí, la longitud de onda de la luz bajo la difracción de Bragg a un ángulo de observación dado. El color es afectado también por perturbaciones mecánicas como presión, agitación y por trazas de vapores de impurezas. Los Cristales Líquidos Colestéricos más sensibles al ser observados con luz monocromática muestran un cambio visible en la luz reflejada como resultado de un pequeño cambio en la temperatura; tan pequeño como  $0.001^\circ\text{C}$ . Con luz natural se detecta un cambio de  $0.01^\circ\text{C}$ .

Los Cristales Líquidos Colestéricos son también llamados Cristales Líquidos Nemáticos con torsión espontánea; de aquí que se diga que son un caso especial de los nemáticos ( $N_{eh}$ ). El requerimiento esencial para una estructura nemática es un centro quiral que actúa para sesgar el director del cristal líquido con una torsión acumulativa que no es impuesta

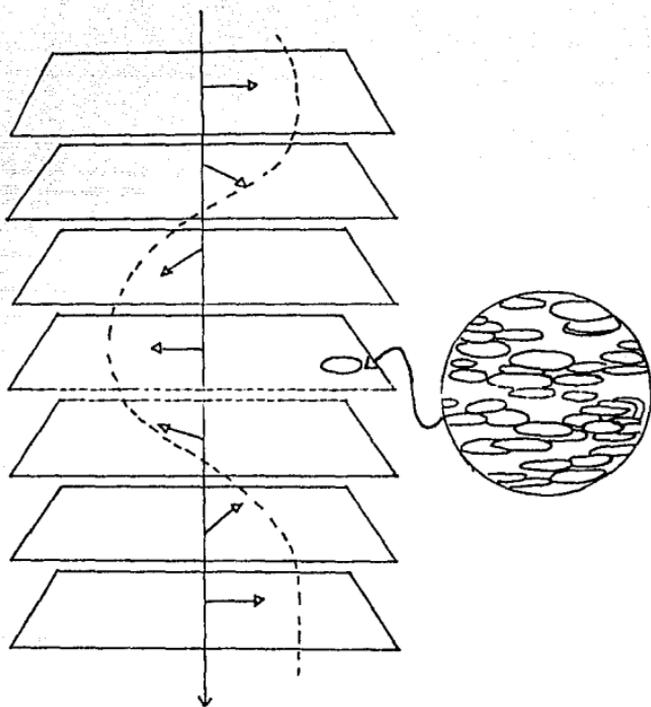


Figura 2.4 La Estructura de Cristal Líquido Colesterico.

El director (flecha) traza una trayectoria helicoidal dentro del medio.

artificialmente. Si se añade un compuesto ópticamente activo a un Cristal Líquido Nemático o a un Esmético C, se obtiene un Cristal Líquido Colestérico. También puede ocurrir a la inversa la transformación; puede obtenerse un Nemático con mezclas racémicas. Debido al efecto de torsión, los Cristales Líquidos Colestéricos son, en general, más viscosos que los Nemáticos, pero no tanto como los Esméticos.

Hay tres tipos de fases de este cristal líquido: la fase azul, la fase azul-gris o la fase verde (el color es observado sólo en la luz reflejada). Estas fases existen en un intervalo pequeño de temperatura, esto es, unos pocos grados Celsius por debajo del punto de transición Cristal Líquido Colestérico - Líquido Isotrópico. Cada fase es estable; ópticamente activa, pero no birrefringente (de esta propiedad se hablará posteriormente). No todos los colestéricos exhiben la fase azul y los que lo hacen, sólo es durante el enfriamiento del isotrópico, como el miristato de colestero; en otros, ocurre como resultado, ya sea del calentamiento o del enfriamiento, como ocurre en el propionato de colestero.

A temperatura alta, el Colestérico en estado líquido ordinario es incoloro. A la temperatura de la transición el Colestérico se torna azul y al seguir enfriándolo adquiere todos los colores del espectro desde el violeta y el azul hasta el rojo y el amarillo. Esto significa que a medida que se enfría más y más, el tamaño de la espiral aumenta, y al calentarlo, disminuye.

Se sabe que al calentarse, los cuerpos se dilatan, mientras que al enfriarse, se comprimen. Por lo tanto, al aumentar la temperatura en cualquier cuerpo, aumenta la distancia media entre los átomos o moléculas. Pero el cristal sólido permanece en este estado hasta llegar al punto de fusión, es decir, en promedio todos los átomos ocupan en la red cristalina un lugar determinado y aumenta sólo el período de la red. ¿Por qué sucede esto? Al aumentar la temperatura, crece el número de las desviaciones aleatorias de las posiciones de equilibrio de los átomos bajo la influencia de los choques térmicos. Puesto que esas desviaciones son totalmente caóticas y siguen cualquiera de las direcciones, su valor medio es igual a cero, y los átomos en

promedio, quedan en sus sitios. En cambio las distancias a las que se apartan los átomos de sus posiciones de equilibrio en una u otra dirección, aumentan con la temperatura. Pero bien sabemos que los átomos no pueden acercarse uno al otro a distancias tan pequeñas como se desee, no pueden penetrar uno en otro; les estorba una fuerte repulsión de las nubes electrónicas. Surge, a su manera, una incompatibilidad de las propiedades de los átomos y de la red con una distancia media invariante entre los átomos. Esto nos lleva a una contradicción: por una parte, las desviaciones casuales se hacen cada vez mayores; es decir, los átomos deben acercarse mutuamente cada vez más durante los choques térmicos caóticos; pero, por otra parte, a los átomos les cuesta mucho hacerlo. El cristal se libra de esta contradicción de un modo muy sencillo a saber: aumenta el período de su red, que es igual a la distancia entre las posiciones de equilibrio de los átomos; vale decir que por regla general, este aumento es insignificante: al aumentar la temperatura un grado, las dimensiones del cuerpo aumentan en una millonésima de su valor inicial.

La respuesta de los Cristales Líquidos Colestéricos a los vapores, cambia la respuesta con respecto a la temperatura, aunque ordinariamente esos efectos no están relacionados. La adición de cantidades muy pequeñas de sustancias químicas en fase vapor puede cambiar la estructura molecular básica de los cristales líquidos y afecta sus propiedades reflejantes. Si el cristal líquido solo sirve de disolvente para el vapor el cambio de color puede ser reversible. En cambio, si el vapor reacciona químicamente con el cristal líquido o funciona como un catalizador para alguna otra reacción, las moléculas de cristal líquido reactivas son capaces de difundirse muy rápido a través de la sustancia, de modo que la adición de unas pocas partes por millón del vapor puede producir un cambio de color inmediato en la sustancia. Para un indicador de la temperatura, se pueden mezclar diferentes especies colestéricas y producir el color deseado (ver la tabla 2.4).

TABLA 2.4.

MEZCLA ORIGINAL	%	COLOR ORIGINAL	DISOLV. AÑADIDO	COLOR FINAL
CLORURO DE COLESTERILO	15		ACETONA	AZUL
NOVONONATO DE COLESTERILO	80	ROJO	BENCENO CLOROFORMO TRICLOROETILENO	AZUL AZUL AZUL
OLEATO DE COLESTERILO	5		CLORURO DE METILENO ETER DE PETROLEO	AZUL AZUL AZUL AZUL
CLORURO DE COLESTERILO	20		BENCENO CLOROFORMO	AZUL ROJO
NOVONONATO DE COLESTERILO	80	VERDE	TRICLOROETILENO CLORURO DE METILENO ETER DE PETROLEO	NARANJA ROJO AZUL
MISMOS	25 75	AMARILLO- ROJO	BENCENO CLOROFORMO TRICLOROETANOL CLORURO DE METILENO ETER DE PETROLEO	ROJO OBSCURO ROJO NARANJA ROJO AZUL
MISMOS	30 20	ROJO	CLOROFORMO CLORURO DE METILENO ETER DE PETROLEO	ROJO OBSCURO ROJO OBSCURO AZUL

### 3.-PROPIEDADES DE LOS CRISTALES LIQUIDOS.

#### 3.1.Efecto de torsión.

¿Qué es lo que introduce la forma de espiral de las moléculas en la orientación del eje óptico del cristal líquido? Ante todo, examinando la forma elongada de las moléculas, es razonable suponer que se les puede disponer paralelamente una a otra, por lo menos en una capa fina (fig 2.5). Entonces, existe la posibilidad de ajustar fácilmente una molécula a la otra, lo que corresponde (como ya sabemos) al balance de las fuerzas que actúan entre ellas. Así pues, la capa separada de moléculas tiene un eje óptico L. Pero aquí es preciso hacer una restricción: no es obligatorio que todas las moléculas tengan en semejante capa nemática la misma orientación a la vez de todas las partes de las moléculas. Por ejemplo, las moléculas pueden girar alrededor de sus ejes longitudinales de modo que en diferentes lugares las secciones principales (planas) de las moléculas se encuentran, o bien de cara o de bien de canto a la capa. Todo lo anterior tiene lugar en un nemático real.

Ahora, queremos añadirle a esa primera capa otra capa nemática de moléculas con su eje óptico L. Claro está que en este caso también tiene que obrar el principio del equilibrio de las fuerzas; no están prohibidos los giros de las moléculas alrededor de sus ejes longitudinales. Estos giros se denominan choques térmicos. Las moléculas de la capa 2 pueden ser paralelas a las moléculas de la capa 1 (se trata de las secciones principales -planas- de las moléculas), si las capas se encuentran a una distancia aproximadamente igual a la suma del grosor de la sección principal de la molécula A y la altura de la espiral B. En este caso las salientes no impiden a las moléculas girar alrededor de sus ejes, pero las fuerzas de atracción de las secciones planas hacen que las moléculas se acerquen. Esto está relacionado con la condición de que la distancia entre ambas capas aumenta de hecho con la altura de la saliente B (fig. 2.6a).

Pero existe otra posibilidad de la orientación mutua de los ejes ópticos  $L_1$  y  $L_2$ . Si las distancias entre las capas finas es inferior que en el caso mostrado en la figura 2.6a, los

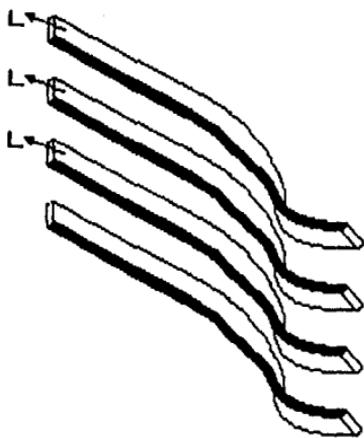
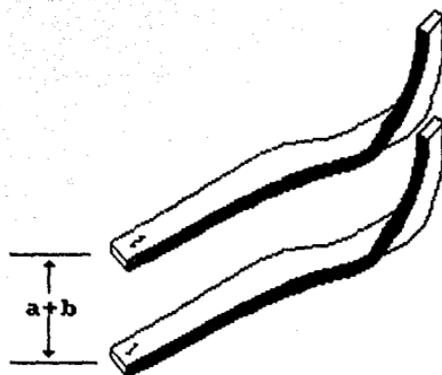
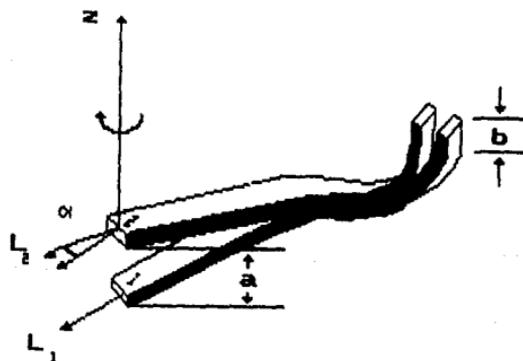


Figura 2.5. Arreglo de las moléculas con sus ejes directores.

Figura 2.6.



a)



b)

vectores  $L_1$  y  $L_2$  no pueden ser estrictamente paralelos. Esto se debe a que ahora las moléculas no pueden girar libremente alrededor de los ejes longitudinales, ya que se lo impiden las salientes. Pero sabemos que los choques térmicos no permiten a las moléculas retener en una misma posición todos los elementos de su estructura. Solo la orientación de los ejes longitudinales permanece constante, ya que a lo largo de estos se sitúa la masa principal de los átomos. De esta manera, llegamos a la conclusión de que los vectores  $L_1$  y  $L_2$  deben formar entre sí un ángulo  $\alpha$  pequeño (fig.2.6.b). Entonces se logra el equilibrio de las fuerzas, puesto que las secciones planas de las moléculas se encuentran más cerca, y al mismo tiempo las moléculas obtienen una libertad determinada por los giros alrededor de los ejes largos.

Estos razonamientos, a pesar de ser aproximados, dan una idea de como las moléculas con salientes pueden situarse en las capas vecinas y, por lo tanto, también en las pilas de capas. En este caso, es importante saber que tipo de tornillo forman las moléculas del colestérico, el derecho o el izquierdo. Conforme a lo dicho, pasando de una capa a la otra por una perpendicular que coincide con los ejes de los tornillos, los ejes ópticos giran de modo levógiro. Entonces las secciones de las moléculas tanto espirales como planas 1 y 2 pueden acercarse a una distancia, la mínima posible, con la cual existe el balance de fuerzas. Por lo tanto, las moléculas izquierdas, forman en las pilas de capas una espiral izquierda de ejes ópticos.

Las moléculas derechas forman en el espacio, del mismo modo, una espiral derecha del colestérico. Dicha espiral se denomina Orientación de Torsión que resulta de no coincidir con su reflejo especular.

Una circunstancia notable es que la estructura laminar del colestérico, con una u otra espiral de los ejes ópticos aparece en la sustancia por sí misma sin que haga falta algún otro tipo de influencia ni defecto. Por esta característica el colestérico se diferencia de muchos cristales sólidos en los cuales, la estructura peculiar de capas y el tornillo observados se relacionan frecuentemente con la existencia de defectos de la

red cristalina.

En nuestros razonamientos podemos ir más allá e interesarnos por el valor que tienen el ángulo  $\alpha$  y el paso de la espiral  $h$  en el colestérico. Por supuesto, estas magnitudes son los parámetros de la sustancia que consta de moléculas concretas. Pero se les puede evaluar aproximadamente. Por ejemplo, es natural considerar que el ángulo es tanto menor cuanto menor es la energía de la interacción del saliente de una molécula con la vecina. Al mismo tiempo, el ángulo debe disminuir al aumentar la interacción de las partes principales de las moléculas. Por tanto, en términos generales, el saliente contiene aproximadamente un átomo, y la parte plana, unos 100 átomos, la relación de estas energías de interacción es cerca de 0.02. Por eso, el ángulo  $\alpha$  constituye la centésima parte de una revolución completa ( $360^\circ$ ), esto es, cerca de  $1^\circ$ . A su vez, el paso de la espiral  $h = (360^\circ/\alpha)a$  para el valor típico de  $a = 1$  nm debe ser de algunos centenares de nm. Esto significa que es comparable con la longitud de onda de la luz en la parte visible del espectro (desde el color rojo hasta el violeta), lo que determina los efectos ópticos pintorescos a observar en los colestéricos.

La misma estimación del ángulo entre los ejes ópticos en las capas nemáticas vecinas se puede obtener si examinásemos la esencia geométrica del problema. En efecto, el ángulo  $\alpha$  es igual a la relación entre el sector del arco en el que se sitúa el saliente espiral de la molécula y el radio de este arco, que es igual aproximadamente a la longitud total de la molécula. En realidad, esta parte del arco es de centésimas de nanómetro y la longitud de la molécula es de varios nanómetros. De aquí se deduce también el valor pequeño del ángulo  $\alpha$  y el valor grande del paso de la orientación de torsión.

Nuestras conclusiones sobre las energías características de la interacción de las moléculas y los parámetros de la espiral colestérica permiten hacer otras deducciones muy importantes. Por ejemplo, es fácil comprender el porqué la estructura de capas del colestérico depende de una manera tan fuerte de diversas radiaciones, de la presencia de impurezas, etc. En efecto, si la existencia de la espiral depende

de un saliente insignificante en la molécula plana larga, no será tan difícil poner en peligro semejante existencia, destrozando esta saliente. Son precisamente estas las consecuencias de la radiación del colestérico, por ejemplo, por la luz U. V. . Esta destruye los sectores espirales débiles de las moléculas, derribando los átomos de los salientes en los planos principales, o transformando las moléculas derechas en izquierdas y viceversa.

De esta manera, los sectores espirales de las moléculas bajo la radiación, pueden recuperarse. Cuanto mayor es la energía de algunas que caen en el saliente espiral, mayor es la destrucción que sufre, incluso hasta la desaparición total del tornillo. Cuanto más intensa es la radiación o cuanto más tiempo actúa, tanto mayor es el número de moléculas del colestérico que pierden sus propiedades espirales. Por ello, bajo las influencias de todas estas causas, o en otras palabras, bajo las reacciones fotoquímicas, el ángulo  $\alpha$  se hace cada vez menor, mientras que el paso de la espiral, mayor. A fin de cuentas, el paso puede volverse infinito, es decir, el colestérico se transforma en un simple nemático.

La radiación es tan capaz de ejercer mayor influencia si la estructura de la molécula es tan débil, que bajo la acción de la luz se destruyen los enlaces entre los átomos incluso en el esqueleto principal de las moléculas. En este caso se debilita intensamente la atracción mutua de los esqueletos: de los sectores largos y planos. Por ello resulta imposible aún la existencia del nemático, es decir, el colestérico se convierte en un líquido ordinario. Claro está que lo dicho ocurre cuando a causa de la radiación se acumula una cantidad grande de moléculas "defectuosas". La mezcla del colestérico con un líquido corriente ó cualquier nemático así como con otro colestérico que tiene un tornillo contrario, conduce a semejantes consecuencias. En este caso se debilita el papel de los sectores espirales que poseen las moléculas del colestérico a diluir. El paso de la espiral inicial del colestérico aumenta y, siendo la dilución aún mayor, se forma simplemente un nemático.

### 3.2 Birrefringencia.

Los líquidos, así como las sustancias sólidas amorfas como vidrio y plástico, son usualmente isotrópicas debido a la distribución aleatoria de las moléculas. Sin embargo, en los cristales líquidos, como en muchos otros cristales, la óptica y muchas otras propiedades físicas, son diferentes en distintas direcciones. Esta anisotropía óptica, frecuentemente llamada refracción doble o birrefringencia, es consecuencia del arreglo particular de los átomos en la red cristalina.

Comenzaremos con un experimento sencillo. Un par de rayos de luz monocromática, paralelos entre sí, y se hacen incidir a través de un polaroscopio construido por ejemplo, con dos placas polarizadas, para después incidir en una pantalla. Entonces rotamos el analizador hasta que el punto luminoso desaparece.

El eje de transmisión del analizador es entonces perpendicular al del polarizador (esto es, el polarizador y el analizador están cruzados). Entre el analizador y el polarizador insertamos ahora una placa delgada de un cristal birrefringente. La luz en la pantalla, en general, reaparece. A medida que rotamos el analizador, la intensidad de la luz puede cambiar periódicamente entre un máximo y un mínimo, más no anularse en ninguna posición del analizador. De aquí concluimos que la luz que emerge de la placa no está linealmente polarizada (fig. 2.7).

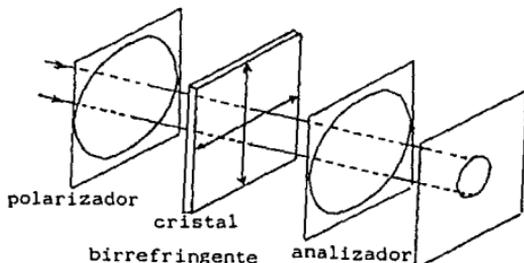


Figura 2.7. Un cristal birrefringente entre un polarizador y un analizador.

Ahora, retiramos la placa, y de nuevo colocamos el analizador y el polarizador cruzados, uno respecto al otro, reinsertamos la placa birrefringente y lo rotamos en su propio plano. Para cada vuelta completa encontramos 4 posiciones a  $90^\circ$  cada una de la anterior, para las cuales el punto luminoso de la luz desaparece. Podemos decir que la luz que emerge ahora de la placa tiene la misma polarización lineal que la luz que incide en la placa.

Si trazamos en la placa dos líneas, mutuamente perpendiculares a la onda de la luz linealmente polarizada, vibrando en la dirección paralela a cada línea, atravesando la placa y sin cambio en su estado de polarización, representaremos a los ejes directores de la placa.

Haciendo una generalización de lo anterior, podemos describir la propiedad fundamental de un medio ópticamente anisotrópico de la manera siguiente: para cada dirección de propagación, solo hay dos ondas, vibrando en cualquiera de los dos planos perpendiculares, que preservan su estado de polarización mientras viajan a través del medio.

Consideremos ahora una onda, la cual, una vez que ha atravesado la placa, no vibra en ninguna de las dos direcciones preferenciales. Podemos observar la onda incidente como la superposición de dos ondas linealmente polarizadas vibrando en las dos direcciones preferenciales. Si la velocidad de propagación fuese la misma una vez que atraviesan la placa, las dos ondas podrían recombinarse en una onda linealmente polarizada con el mismo plano de vibración de la onda incidente. Como sabemos, por el diseño del experimento, que eso no es posible ya que el estado de polarización de la onda cambia al atravesar la placa, concluimos que las velocidades de propagación de las ondas vibrando en las dos direcciones preferenciales son diferentes, si están en un medio anisotrópico. Lo anterior se puede corroborar, con la ayuda de un interferómetro, midiendo directamente las velocidades de propagación de dos ondas al pasar por un cristal birrefringente, y cuyos planos de vibración contengan uno u otro de los dos ejes del cristal.

Ahora bien, esas dos direcciones, la de estrechamiento

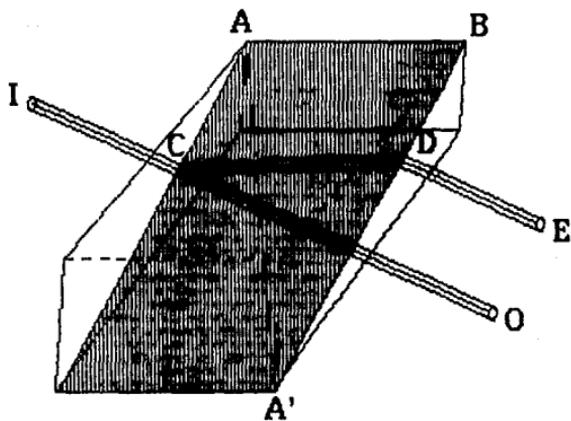


Figura 2.8 El fenómeno de doble refracción o birrefringencia.

y la perpendicular a ésta, se conocen como los ejes ópticos. El eje que proporciona el índice de refracción mayor es el llamado eje lento (índices de refracción grandes, corresponden a velocidades de fase lentas). A este eje lo podemos denominar  $n_i$ . El otro eje es llamado el eje rápido, y lo denotamos  $n_r$ , con  $n_i > n_r$ .

Observando ahora la figura 2.8, vemos que el rayo I incide normalmente en el lado izquierdo, en el punto C. Al pasar por el cristal se divide en dos rayos, uno de los cuales, O, atraviesa el cristal sin ser desviado; el otro, E, es refractado inicialmente en la dirección CD y emerge paralelamente al primer rayo. El rayo O, cuyo comportamiento no cambia al atravesar el cristal se comporta como si estuviese en un medio isotrópico. Por eso se le llama el rayo ordinario y es el que obedece la ley de Snell, que establece que un rayo de luz de un color dado es refractado cada vez que encuentre una superficie donde la velocidad de fase tome un nuevo valor, esto es, donde el índice de refracción  $n$  cambia. La refracción depende de la relación  $n_1/n_2$ , donde  $n_1$  es el índice de refracción del medio 1 (a partir del cual incide el rayo), y  $n_2$  el índice de refracción del medio 2 (que es por el cual el rayo atraviesa).

La refracción depende también del ángulo de incidencia, el cual se define como el ángulo formado por el rayo refractado y la normal a la superficie.

Podemos definir la relación existente entre  $n_1/n_2$ ,  $e_1$  y  $e_2$  de la manera siguiente: la cresta de la onda del rayo de luz, o el frente de onda, que es como se denomina en una onda tridimensional, son perpendiculares a la dirección en la que viaja el rayo de luz. Cuando algún frente de onda alcanza la frontera donde el índice crece (como sucede al ir del aire al vidrio), un extremo del frente de onda alcanza la frontera antes que el otro. Entonces la velocidad de fase decrece en un extremo antes que en el otro. De ahí que el ángulo del frente de onda cambie. La relación geométrica se muestra en la figura 2.9.

Consideremos dos triángulos rectángulos que tengan una hipotenusa X común a ambos, tal como se muestra en la figura 2.9.

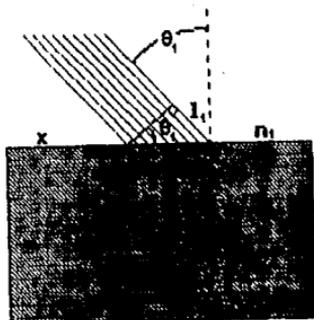


Figura 2.9. Refracción. Si  $n_2$  es más grande que  $n_1$  el final del frente de onda de la derecha (observado a lo largo de la dirección por la cual viaja el rayo de luz) viaja una distancia  $l_2$ , la cual es menor que la distancia  $l_1$ , viajando por el lado izquierdo. De ahí que la luz se dirige en la dirección de la normal.

De ahí, podemos observar que

$$l_1 = X \operatorname{sen} \theta_1, \quad l_2 = X \operatorname{sen} \theta_2 \quad (1)$$

Sea  $t$  el tiempo que toma la onda para viajar una distancia  $l_1$  en el medio 1, o una distancia  $l_2$  en el medio 2. Entonces

$$l_1 = \frac{ct}{n_1} \qquad l_2 = \frac{ct}{n_2} \quad (2)$$

Entonces

$$ct = n_1 l_1 = n_2 l_2 \quad (3)$$

y utilizando (1), obtenemos

$$n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} \theta_2 \quad (4)$$

donde la ecuación (4) es llamada la Ley de Snell.

Cuando la luz no incide normalmente en la superficie, su velocidad  $v_o$  está dada por

$$v_o = \frac{c}{n_o} \quad (5)$$

donde  $n_o$  es el índice de refracción y  $c$  es la velocidad de la luz, y es independiente de la velocidad de propagación. Por otra parte, el rayo E, evidentemente no sigue la ley de Snell como se esperaría para una incidencia normal. A esto se le llama el rayo extraordinario y su velocidad puede tomar cualquier valor entre  $v_o$  y  $v_e$ , la primera dada por la ecuación (5) y la segunda por

$$v_e = \frac{c}{n_e}$$

donde  $n_e$  es el índice de refracción principal.

Para saber en cual dirección se refracta el rayo extraordinario, podemos observar que si el cristal de la figura 2.7 es rotado en el eje ICO, la posición del rayo ordinario O no va a cambiar, pero el rayo CDE rota alrededor de este eje. De aquí que CD se cambia al plano sombreado que contiene al eje óptico y al rayo incidente. Este plano es llamado la sección principal del cristal.

### 3.3 Construcción de dispositivos ópticos.

Las propiedades eléctricas y ópticas de los cristales líquidos han interesado a muchos investigadores, y han sido discutidas en los encuentros internacionales de Alemania en 1931 y en Inglaterra, en 1933 y 1958. En esos encuentros se presentaron un gran número de ponencias respecto a las propiedades fundamentales de estos compuestos, pero muy pocas se refirieron acerca de su posible aplicación comercial. Una excepción a lo anterior fué la patente Británica No. 441274 de enero de 1936, la cual describe el uso de compuestos orgánicos nemáticos como un obturador de luz para remplazar la celda Kerr. Aunque por cuestiones tecnológicas, el dispositivo planteado no funcionó como se esperaba, la idea de modular la luz utilizando cristales líquidos se estableció, y esta patente fué la que inició el camino para otras ideas posteriores.

La siguiente sugerencia de alguna posible aplicación provino de un reporte de la Universidad de Cincinnati para la Fuerza Aérea Norteamericana en julio de 1955. En él se describía el uso del 4, 4'-di-n-octilazobenceno como medio dispersante de la luz, cuando se aplica un campo de 1800 V/cm a una capa delgada colocada entre dos electrodos de vidrio.

En 1958, Ferguson, en la Westinghouse, investigó las propiedades tecnológicas de los cristales líquidos, y en 1962 Heilmair y Williams en la RCA, comenzaron investigaciones similares. En 1963, G. Elliot terminó sus investigaciones en sistemas electro-ópticos de encendido, los cuales incluían algunas observaciones del comportamiento de los cristales líquidos como obturadores de la luz. Este programa fué

desarrollado en el Instituto de Investigaciones Radley, y el reporte final contiene algunas recomendaciones sobre el posible uso de estos compuestos para aplicaciones y encendido de baja velocidad. Desafortunadamente, fué difícil encontrar algún interés comercial, y no hubo estudios de aplicación práctica en Inglaterra sino hasta 1968, cuando la Marconi Co. comenzó un pequeño programa de exploración para evaluar el potencial de despliegues ópticos con cristales líquidos. Este programa ha sido expandido con la idea de producir un rango de caracteres numéricos y alfanuméricos y otro tipo de despliegues ópticos.

El resurgimiento del interés académico y comercial en los cristales líquidos data de la primera conferencia internacional en Kent, Ohio, en 1965, seguida por una segunda conferencia en 1968 ahí mismo, y una tercera en 1970, en Berlín Occidental. En 1971, la Sociedad Faraday, organizó un simposio de cristales líquidos en este país, y una cuarta conferencia internacional se realizó en Kent, Ohio, en agosto de 1972. En 1982 se estimaba que había al menos 50 organizaciones interesadas en el desarrollo de dispositivos ópticos con cristales líquidos en E.U., Europa y Japón.

La primera generación de despliegues ópticos, en las cuales sólo existe una terminal eléctrica conectada a cada elemento de pintura, es muy utilizada para dispositivos numéricos de siete segmentos, como los que hay en los relojes electrónicos. La segunda generación de dispositivos utilizan una multiplicidad para manejar cuatro elementos de dibujo por terminal eléctrica, y son utilizados para producir números y caracteres alfanuméricos en calculadoras de bolsillo. Existen además, versiones experimentales de la tercera generación de despliegues ópticos, capaces de producir imágenes de televisión, y que están siendo probadas en varios laboratorios.

Un dispositivo óptico consta, esencialmente, de una película delgada de cristal líquido colocada entre dos sustratos con electrodos conductores. De ellos, al menos uno debe ser transparente y deben tener ambos un recubrimiento para alinear a las moléculas.

De los tres tipos de cristal líquido, los nemáticos son

los menos ordenados, tienen los menores impedimentos estéricos y de simetría en la reorientación molecular, y tienen las viscosidades más bajas, lo que hace que respondan más fácilmente a los campos magnéticos y eléctricos aplicados. Los colestéricos poseen propiedades y respuestas intermedias, y los esmécticos son los más ordenados y que responden con menor facilidad que los dos anteriores. Los cristales líquidos liotrópicos generalmente incorporan disolventes polares, como el agua, y por ello tienden a descomponerse con los campos eléctricos aplicados.

Actualmente, los cristales líquidos más utilizados son aquellos que presentan una mesofase nemática, aunque algunas veces se les adicionan pequeñas cantidades de material colestérico para proporcionar efectos de memoria. Los despliegues ópticos más comunes pueden ser clasificados en tres tipos: (i) aquellos que tienen "dispersión dinámica", (ii) aquellos que tienen efecto de memoria, y (iii) los que dependen del alineamiento inducido.

#### (i) Despliegues ópticos con dispersión dinámica.

Estos dispositivos fueron inicialmente descritos por Heilmeyer en 1968. En el estado basal, las moléculas del cristal líquido nemático se encuentran en un alineamiento paralelo en áreas localizadas de la película de la muestra. El líquido en ese estado es más o menos transparente por secciones arriba de unos pocos cientos de micrómetros de espesor. Si la muestra está bien ordenada, las moléculas de cristal líquido elongadas están orientadas, en promedio, con su eje molecular paralelo al director. Los cristales líquidos son óptica y electrónicamente anisotrópicos, esto es, tanto el índice de refracción como la constante dieléctrica tienen diferentes valores en orientaciones paralelas o perpendiculares al director, una película del cristal líquido ordenada se comporta como un cristal ópticamente uniaxial, con su eje óptico paralelo al director. En este tipo de dispositivos, el cristal líquido debe tener una anisotropía dieléctrica negativa. En cada molécula, el dipolo neto es inclinado hacia el ángulo mayor del eje molecular.

Con una preparación cuidadosa de la superficie, se puede inducir un alineamiento homeotrópico, en la cual los ejes moleculares se encuentran perpendiculares a las paredes de la celda.

Cuando se aplica un campo eléctrico através de una película delgada, el dipolo rota en un alineamiento tal que los ejes son paralelos al campo. Este comportamiento se muestra en la figura 2.10, y el movimiento produce un pequeño pulso de luz dispersada. La aplicación continua de campos eléctricos provoca iones que son inyectados y trasladados a través del medio. La naturaleza exacta de esos iones y su modo de operación es aún desconocido, pero el resultado práctico es el de producir una fuerte turbulencia en el cristal líquido, el cual, debido a su naturaleza isotrópica, forma un gran número de centros ópticos dispersantes. Esto provoca que la apariencia del material cambie de una transparencia hacia un carácter semiopaco.

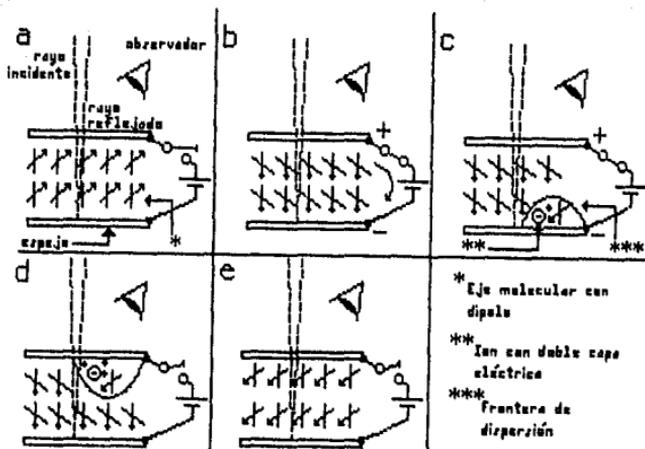
La figura 2.11 muestra una celda sencilla actuando como obturador de luz: en la segunda fotografía la imagen se oscurece por el proceso de dispersión dinámica.

#### ⓄDespliegues ópticos con efecto de memoria.

Estos dispositivos pueden ser obtenidos añadiendo una pequeña cantidad de cristal líquido colestérico al material arriba mencionado. Es muy común utilizar una concentración del 10% de un compuesto como erucato de colesteroil. Cuando se aplica un campo eléctrico, se produce una dispersión dinámica, convirtiendo la fase colestérica en una estructura focal - cónica, produciendo un estado semipermanente de dispersión óptica. Esta condición puede persistir por un largo período - que puede ser de varias semanas - después de que la fuente de voltaje ha sido retirada. Lo anterior puede ser eliminado si se aplica un campo de corriente alterna de  $5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  a una frecuencia de varios kilohertz. La operación solo toma de 0.5 a 5 segundos.

#### ⓄDespliegues ópticos con alineamiento inducido.

Este tipo de dispositivo utiliza moléculas de cristales líquidos que contienen grupos terminales fuertemente polares, como por ejemplo -CN. Estos compuestos tienen una anisotropía dieléctrica fuertemente positiva, y las moléculas se alinean por



2.10. Secuencia de eventos que ocurren al conectar una celda de cristal líquido con dispersión dinámica.

- Las moléculas se encuentran en un alineamiento homeotrópico.
- Si se aplica un campo eléctrico, hay un realineamiento de acuerdo al dipolo.
- Existe una inyección de especies cargadas negativamente en el cátodo con reordenamiento local y formación de fronteras de dispersión debida a la anisotropía del índice de refracción.
- Al retirar el campo impuesto, decae la dispersión.
- Se retorna a la posición de equilibrio.

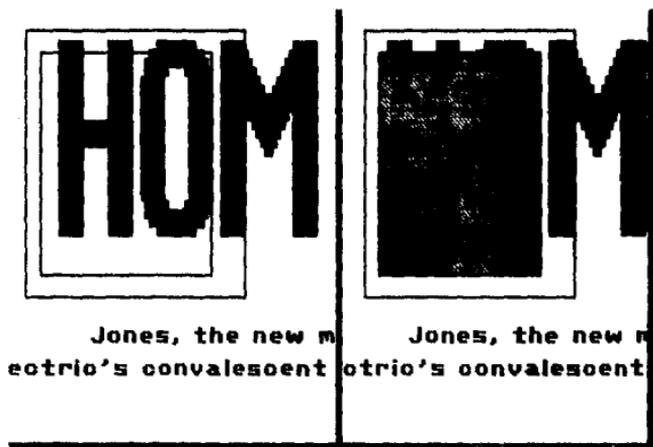


Figura 2.11 Una celda de cristal líquido actuando como obturador de luz

sí mismas con el director virtualmente paralelo al campo eléctrico. El alineamiento paralelo al director a lo largo del campo asegura que haya muy poca dispersión dinámica, y en la práctica, el voltaje requerido para el alineamiento es menor que el normalmente requerido para la dispersión dinámica. En este estado estacionario puede haber una orientación molecular semialeatoria, y si una película de cristal líquido se coloca entre polarizadores cruzados, pudiese ocurrir alguna transmisión de luz debido a los efectos de despolarización aleatoria. Un campo eléctrico de menos de  $2 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  produce un alineamiento paralelo al campo y el líquido se torna homeotrópico, comportándose como un cristal uniaxial visto a lo largo del eje óptico. En esta condición, la transmisión entre los polarizadores cruzados se extingue. Un alineamiento parcial se puede obtener con campos de baja fuerza, de modo que la película de líquido exhibe una birrefringencia variable.

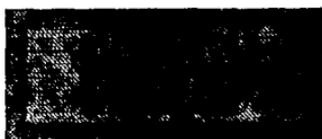
Una aplicación especial del alineamiento inducido es empleada en la rotación óptica o despliegue óptico de "nemático-torsionado". En este dispositivo, las moléculas de cristal líquido son inducidas a alinearse a lo largo de la superficie de los electrodos de vidrio conductores en un alineamiento unidireccional homogéneo. Para lograr esto, las superficies se bruñen vigorosamente en una dirección. Esto promueve una fuerte orientación de las moléculas en la dirección del bruñido. Si la celda se ensambla con la orientación de los dos electrodos de vidrio en los ángulos correctos, una onda plana polarizada que atraviese la celda es rotada  $90^\circ$  durante la transmisión. Cuando se aplica un campo eléctrico entre las placas, las moléculas se alinean paralelas al campo, y la rotación óptica se elimina. Entonces, si la celda es vista entre un polarizador y un analizador situados uno a  $90^\circ$  del otro, existirá una transmisión en el estado pasivo, pero cuando se aplica un campo de  $0.5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ , la luz se extingue. Existe un umbral definido alrededor de  $0.3 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  por debajo del cual no se presenta este efecto; esto es muy utilizado en la construcción de despliegues ópticos matriciales para impedir la aparición de señales no deseadas.

Un dispositivo de cuatro números que utilizan el efecto de nemático-torsionado, se muestra en la Figura 2.12. Este dispositivo presenta un fondo verde pálido cuando no está energizado; este color es el característico del polarizador. Cuando los segmentos requeridos son energizados por un potencial de alrededor de 6V de corriente alterna o directa, se tornan negros contra el color del fondo. La fuerza requerida es tan baja como  $1 \mu W$  por caracter.

Actualmente, la vida de estos dispositivos está limitada por efectos electrolíticos, particularmente por operar con una corriente directa. Las reacciones electroquímicas en la celda pueden producir alguna descomposición del material, lo cual se revela usualmente por la decoloración o la presencia de burbujas en el dispositivo. Sin embargo, no todos los cristales líquidos son igualmente sensibles a la electrólisis, y su descomposición puede deberse también a la naturaleza de los electrodos. En general, los despliegues ópticos realizados con cristales líquidos tienen una vida de 3000 a 5000 horas con corriente directa y de 10000 horas con corriente alterna, pero se puede esperar la presencia de figuras inesperadas.

Aunque las propiedades electroquímicas de los cristales líquidos eran ya conocidas desde mucho tiempo atrás, su explotación comercial en los despliegues ópticos tuvo que esperar el avance tecnológico de los materiales. Los primeros experimentos en dispositivos ópticos con cristales líquidos fueron hechos a temperaturas superiores a los  $100^{\circ}C$  debido a que no existían compuestos con temperaturas bajas de transición. Por ejemplo, muchos de los primeros trabajos realizados en la RCA utilizaron acetato de p-aminofenil anisilideno, el cual tiene un intervalo de temperatura nemática de  $81-110^{\circ}C$ .

En general, una molécula de cristal líquido debe tener forma de bastón, con grupos laterales que aumenten su ancho o enlaces que produzcan una tendencia a la no linealidad. Las atracciones intermoleculares son muy importantes, ya que producen el arreglo de ordenamiento de las moléculas; un compuesto potencialmente mesomórfico debe contener grupos con momento dipolar permanente y la molécula como un todo debe ser altamente



**Figura 2.12 Despliegue óptico numérico basado en el efecto de nemático - torsionado.**

polarizable. Esta polarizabilidad es provocada por uno a más de los anillos aromáticos y los enlaces como  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$  ó  $-\text{N}=\text{N}-$ . De aquí que la mayoría de los cristales líquidos nemáticos sean compuestos derivados de benzalanilina, estilbena, difenilacetileno o azobenceno.

Los compuestos en los cuales las atracciones intermoleculares laterales son relativamente más fuertes comparadas con las tracciones terminales, tienden a formar mesofases esmécticas. Esta situación se puede modificar si se tiene una cadena alquílica grande enlazada a los grupos terminales polares, como sucede en el 4-n-heptiloxibencilideno-4'-n-butilanilina. Por otra parte, si se incrementa el largo de la cadena alquílica se obtiene, por lo general, un decremento en la temperatura de fusión. Si se desean obtener compuestos que pasen directamente de la fase cristalina a la fase nemática, las moléculas no deben tener más de una cadena alquílica larga, ni muchos grupos con dipolo transversal.

Recientemente se han obtenido cristales líquidos que presentan una mesofase nemática a temperatura ambiente. El más popular de ellos es el 4-metoxibencilideno-4'-n-butilanilina (MBBA), que es una base de Schiff con un intervalo nemático de  $21-47^{\circ}\text{C}$ ; éste se ha utilizado mezclado con su etoxihomólogo EBBA, con un intervalo nemático de  $36-80^{\circ}\text{C}$ , para dar un sistema con una temperatura de solidificación mucho más baja que los dos compuestos puros. Sin embargo, los enlaces  $-\text{CH}=\text{N}-$  en el MBBA y EBBA son sensibles a la oxidación y a la hidrólisis, por lo que se ha continuado la búsqueda de compuestos más estables.

### III.-TERMODINAMICA DE LAS TRANSICIONES DE FASE.

Al igual que todos los compuestos sufren una disminución en sus temperaturas de fusión por la adición de otras sustancias, los cristales líquidos también sufren la disminución de sus temperaturas de transición por la presencia de otro compuesto, sea o no mesógeno. Cuando un mesógeno es mezclado con otro mesógeno o no mesógeno, la temperatura de transición de sólido-mesofase, mesofase-mesofase y mesofase-líquido isotrópico pueden disminuir; el grado de disminución dependerá de la concentración del componente añadido en la mezcla. Si ambos componentes en la mezcla presentan mesofases enantiotrópicas por sí mismas, la mezcla de ellos presentará también una mesofase enantiotrópica cuyas temperaturas de transición dependerán de los intervalos de temperaturas sobre los cuales las mesofases de los dos componentes por separado son térmicamente estables. La mezcla de un mesógeno con un no mesógeno presentará también mesofases, las cuales pueden ser enantiotrópicas o monotrópicas. Aquellas mezclas que formen un cristal líquido por encima de un cierto intervalo de composición y temperatura, este último dependerá de la naturaleza del componente no mesogénico añadido. De cualquier modo, un compuesto no mesogénico mezclado con un mesogénico puede presentar una mesofase enantiotrópica dentro de un cierto intervalo de composición, aunque éste último sea pequeño. El fenómeno de cristales líquidos mezclados puede ser llamado mesoformismo mezclado. Cada mezcla binaria que exhibe mesomorfismo mezclado puede ser de tres tipos: (1) donde ambos compuestos son mesógenos, (2) donde uno de los compuestos es mesógeno y el otro no, (3) donde individualmente ambos compuestos no son mesógenos.

En las vecindades de las transiciones de fase de los cristales líquidos se puede obtener información cuantitativa y cualitativa a partir de los datos termodinámicos. A menudo, la primera evidencia (y a veces la mejor) de la relación estructura molecular - estabilidad de fase proviene de estudios termodinámicos detallados donde el cuerpo central rígido y/o las cadenas terminales flexibles varían sistemáticamente. Adicionalmente, las teorías sobre los cristales líquidos dependen

de la reproducibilidad de los datos termodinámicos para su aceptación definitiva.

#### 1.- ORDEN DE LAS TRANSICIONES DE FASE.

En general, una transición de  $i$ ésimo orden es aquella en la cual la  $i$ ésima derivada del potencial químico,  $\mu$ , con respecto a la temperatura,  $T$ , y la presión,  $P$ , se vuelve discontinua. Para una transición de fase  $a \rightarrow b$  (o a un punto de coexistencia de las dos fases  $a$  y  $b$ ),

$$\mu_a(T,P) = \mu_b(T,P)$$

la derivada de la función es continua. Las superficies de potencial químico  $\mu(T,P)$  de las fases  $a$  y  $b$  se intersectan (primer orden) o hacen contacto (segundo orden) sobre un intervalo de  $T$  y  $P$ . Para una transición de fase de primer orden, donde  $\partial\mu/\partial T$  y  $\partial\mu/\partial P$  son discontinuas, se observan cambios en la entalpía  $\Delta H$  (o en la entropía  $\Delta s$ ) y el volumen  $\Delta V$ . La proyección de la línea de intersección de las superficies  $\mu$  dentro del plano  $P$ - $T$  provee una relación consistente entre  $dT/dP$  y  $T\Delta V/\Delta H$  por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Para una transición de segundo orden, tanto  $\Delta H$  como  $\Delta V$  son cero, pero hay discontinuidad en  $\partial^2\mu/\partial T^2$ ,  $\partial^2\mu/\partial T\partial P$  y  $\partial^2\mu/\partial P^2$  que conllevan cambios en el  $C_p$ , en el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , y en el coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\kappa$ , respectivamente (fig. 3.1).

Para el caso de los cristales líquidos, la mayoría de las transiciones de mesofases son de primer orden débil porque  $\Delta H$  y  $\Delta V/V$  son pequeños con respecto a aquellos observados en el punto de fusión y como consecuencia de efectos pretransicionales grandes: usualmente se observa un comportamiento reminiscente de segundo orden en la región del punto de transición.

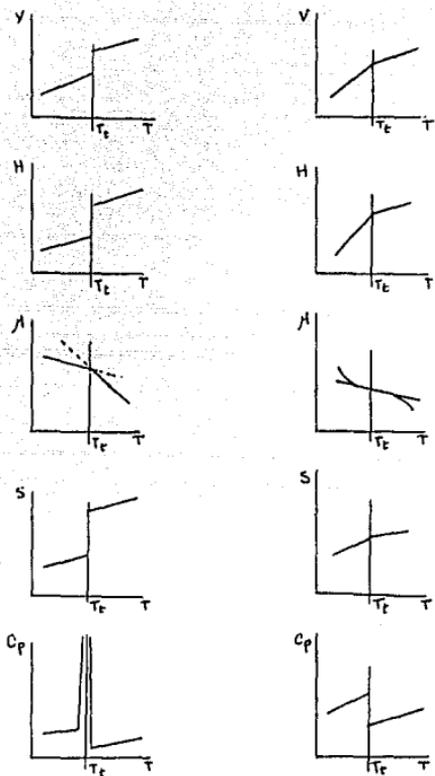


Figura 3.1. Cambios de las propiedades termodinámicas en las transiciones de fase de primer y segundo orden.

## 2. - IMPORTANCIA DE LA GEOMETRIA MOLECULAR EN LA ESTABILIDAD NEMATICA.

Dewar y sus colaboradores [6, 7] emprendieron un estudio sistemático "para dar información adicional concerniente a la importancia relativa de las cuatro características de las moléculas que se piensa contribuyen a la estabilidad de la mesofase, como la rigidez, linealidad, polarizabilidad y el aumento en la polaridad de la conjugación ". En esta investigación, el anillo central de p-fenileno del p-fenil dianisato fué remplazado por otros veinte grupos, causando variaciones en esas cuatro características. Se midieron e interpretaron las temperaturas de transición y se calculó el  $\Delta H$  (y de aquí el  $\Delta S$ ). De esto se puede concluir que los factores predominantes en la estabilidad de la mesofase son geométricos; esto es, el requerimiento esencial para la estabilidad de la fase nemática es "una molécula larga, con forma de bastón y una sección de entrecruzamiento más o menos uniforme". Este hecho refuerza la creencia de que los esfuerzos teóricos deben ser dirigidos hacia obtener una buena ecuación de estado para barras rígidas (hard rods), basados en el conocimiento actual sobre fluidos simples. Esta escuela de pensamiento sostiene que las interacciones repulsivas de corto alcance determinan la estructura de los líquidos, mientras que las interacciones de atracción de largo alcance son responsables de la densidad.

## 3. - FLEXIBILIDAD DE FIN DE CADENA EN CRISTALES LIQUIDOS NEMATICOS.

A menudo, la primera evidencia de una característica molecular estructural no esperada en mesofases se obtiene a partir de mediciones termodinámicas simples. El trabajo de Haller y sus colaboradores [13, 14] es un buen ejemplo de lo anterior. En un estudio de los nitrones homólogos, se observó que la entropía para la transición de mesofase (esméctica o nemática) a isotrópico, se incrementaba regular y linealmente con el largo de la cadena. Para cadenas largas, los incrementos de  $\Delta S/R$  por grupo metileno son de intervalos de 0.04 a 0.15 (Nemático - Isotrópico) y de 0.08 a 0.27 (Esméctico - Isotrópico), ambos intervalos muy

lejanos del incremento asociado a la fusión de todas las cadenas trans, el cual es de aproximadamente 1.10. Esto sugiere una apreciable flexibilidad en la cadena en ambas mesofases (ligeramente mayor en la nemática). En un estudio subsecuente se compararon los incrementos en el volumen molar por grupo metileno en derivados nemáticos de estilbena ( $16.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) con las contribuciones de grupo en líquidos normales isotrópicos ( $16.4 - 17.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) y n-alcenos en estado sólido ( $14.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Esta comparación indica que el empaquetamiento de los grupos n-alquílicos fué mayor como líquido que como sólido, lo que es consistente con la primera deducción.

Una investigación dilatométrica reciente [13] puede ser interesante en cuanto a que se relaciona con la física de las fases esmécticas. Para la serie de homólogos estudiados, los incrementos de volumen por metileno encontrados fueron de  $14.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para la fase de cristal (C) y  $15.6 - 16.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para las tres fases esmécticas (designadas como S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>). Esto, junto con las contribuciones del centro aromático, sugieren que las cadenas alifáticas funden en un solo paso durante la transición C → S<sub>1</sub>, seguida por un paulatino incremento del desorden en las capas esmécticas de S<sub>1</sub> → S<sub>2</sub> y S<sub>2</sub> → S<sub>3</sub>.

#### 4. - DATOS UTILIZADOS PARA PROBAR MODELOS TERMODINAMICOS.

Los datos termodinámicos mas utilizados para probar las teorías de equilibrio molecular de las transiciones de fase son:

1.- Temperaturas de transición, que se obtienen por microscopía óptica o por calorimetría.

2.- Los cambios en la entalpía o entropía de transición, que se pueden obtener por calorimetría adiabática clásica o por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.- Las densidades de transición  $\rho$  y los cambios fraccionales de densidad  $\Delta\rho/\rho$  (o  $\Delta V$  y  $\Delta V/V$ ), que son tradicionalmente obtenidos por dilatometría.

4.- La derivada  $dT/dP$  la cual se relaciona con el inciso precedente y está determinada por la medición directa del efecto de la presión externa en la temperatura de transición.

5.- Los parámetros de orden orientacional que son de particular importancia para el orden orientacional de largo alcance, lo cual distingue a los cristales líquidos de los fluidos simples. Para la transición N - I, e.g., se han medido en la fase nemática P<sub>2</sub> en una transición normal (P = 1 atm) y ( $\delta P_2 / \delta T$ )<sub>P=1atm</sub> por medio de la R.M.N..

6.-  $\Delta C_p$ ,  $\Delta \alpha$  y  $\Delta k$  y  $C_p(T)$ ,  $\alpha(T)$  y  $k(T)$  en ambos lados de la transición; estos son útiles cuando se trata de transiciones de segundo orden, estudios de efectos pretransicionales de primer orden y determinación de exponentes pseudocríticos.

Otra cantidad muy útil es

$$\Gamma = - \rho (\delta P_2 / \delta \rho) \tau / T (\delta P_2 / \delta T) \rho,$$

$$= (\rho/T) (\delta T / \delta \rho)_{P_2};$$

que fué inicialmente propuesta por Alben [1] como una prueba particularmente sensible de relativa importancia de las interacciones repulsivas y atractivas. Las gráficas de  $\ln T$  contra  $\ln \rho$  a P<sub>2</sub> constante son prácticamente lineales y se ha encontrado que tienen una pendiente de  $\Gamma = 4.0 \pm 0.1$  en la fase nemática para el p-azoxianisol (PAA) (1).

##### 5. - EFECTO DE LA PUREZA EN LAS TRANSICIONES DE FASE.

Los materiales que presentan mesofases son extremadamente sensibles a pequeñas cantidades de impurezas. Además, esta sensibilidad puede ser muy específica para ciertos tipos de impurezas. Se han estudiado los efectos de disolventes residuales, reactivos residuales y otras impurezas.

Existen, en forma general, dos métodos para determinar la pureza de la mesofase, que son el método termodinámico y el específico.

El termodinámico aprovecha que la pureza de un compuesto está relacionada con la aplicación de la ecuación de van't Hoff a una curva de DSC en una transición de fase apropiada

(ver capítulo IV). Para poder aplicar esta ecuación, se deben hacer varias consideraciones. Este método está bastante lejos de ser sencillo, ya que están involucradas un gran número de limitaciones instrumentales. De cualquier modo, las determinaciones de pureza por DSC generalmente representan el límite inferior de pureza.

Los métodos de pureza específica son muchos y muy variados. Estos métodos involucran el análisis directo de las impurezas. Generalmente, los métodos espectrofotométricos no son suficientes para detectar 0.01 % en mol de impureza, lo cual es muy importante en el orden termodinámico de un material que presenta alguna mesofase. Los métodos cromatográficos son mucho más sensibles. La cromatografía de gases y la de capa fina han sido aplicadas con buenos resultados. Sin embargo, debe recordarse que estos métodos miden impurezas específicas. Esto nos lleva a que si hay alguna impureza con propiedades similares al compuesto de nuestro interés, no sea detectada.

#### 6. - EFECTOS DE DISOLVENTES RESIDUALES.

Los residuos de disolventes de recristalización pueden ser una de las impurezas más persistentes y serias. Muchos compuestos mesomórficos son altamente retentivos de disolventes específicos. Un estudio realizado en colesteril ésteres ha demostrado que el benceno y el tetracloruro de carbono pueden ser retenidos en un porcentaje de arriba del 8 % en ésteres sólidos expuestos al alto vacío por varios días. El disolvente retenido disminuye las temperaturas y los calores de transición de una manera alarmante. En muchos casos, el comportamiento mesomórfico desaparece. Para los ésteres del colesterol, los disolventes de recristalización deben ser escogidos con mucho cuidado. Una traza de ácido o base resulta usualmente en la ruptura del enlace éster por un prolongado período en la fase sólida a temperatura ambiente. Además, un disolvente puede determinar la morfología de la fase sólida cuando un compuesto exhibe polimorfismo. La técnica de la sublimación al alto vacío ha recibido mucha atención recientemente y parece ser un método excelente para la

purificación.

#### 7.- REACTIVOS INICIALES NO CONSUMIDOS Y OXIDACION.

Se ha estudiado el efecto general de los reactivos no consumidos y la oxidación del colesterol en ésteres colesterílicos [3, 6]. Las figuras 3.2 y 3.3 muestran termogramas típicos en los cuáles se ve el efecto de inhibición de los picos característicos por acción de las impurezas. La oxidación es una fuente de impurezas en muchos materiales mesomórficos. En general, todos los picos están ensanchados. Las transiciones de fase muestran "hombros" si la transición ocurre en dos pasos. El ensanchamiento en todas las transiciones indica en este caso que las impurezas tienen diferentes solubilidades en el sólido y cada mesofase. Lo anterior concuerda con los estudios hechos utilizando materiales mesomórficos como fases estacionarias en cromatografía de gas - líquido.

#### 8.- IMPUREZAS SELECTIVAS.

Estas impurezas inhiben selectivamente una o más transiciones de fase mientras que las transiciones restantes no se perturban. Este efecto se ha estudiado en materiales con los cuales se crea intencionalmente una fase de cristal líquido, en mezclas binarias. La transición sólido + mesofase usualmente se inhibe. Esto resulta en una mesofase que es monotrópica en el material puro, formada ya sea por calentamiento o enfriamiento.

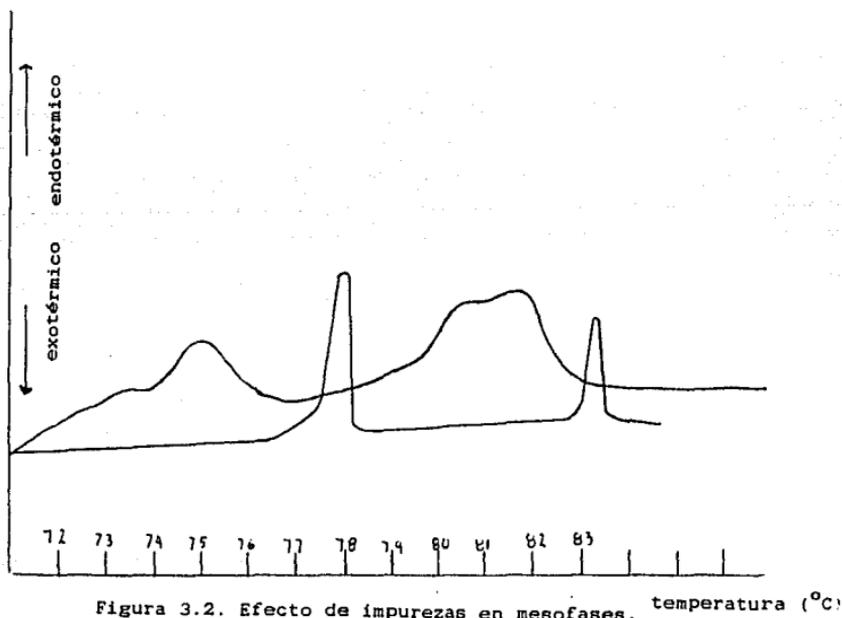
#### 9.- FORMAS DE REPRESENTACION DE LOS DIAGRAMAS DE FASES.

La figura 3.4 indica de manera general las regiones de presión y temperatura donde cada fase es la más estable.

Las fronteras entre regiones corresponden a los valores de  $p$  y  $T$  donde las dos fases coexisten. Como las fases están en equilibrio en las fronteras de los diagramas de fases, sus potenciales químicos son iguales. Por tanto, para que las fases  $\alpha$  y  $\beta$  estén en equilibrio, la presión y la temperatura han de

satisfacer  $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$ . Resolviendo esta ecuación para  $p$  en función de  $T$  obtenemos la ecuación de la curva de coexistencia. En el caso de las fronteras líquido / vapor y sólido /vapor, la curva  $P$  contra la curva  $T$  representa la dependencia de la presión de vapor respecto a la temperatura.

Otra forma de representación de los diagramas de fase, es la que se muestra en la figura 3.5, la cual es de uso poco usual, a menos que se trate de un compuestos homólogos con propiedades de cristal líquido.



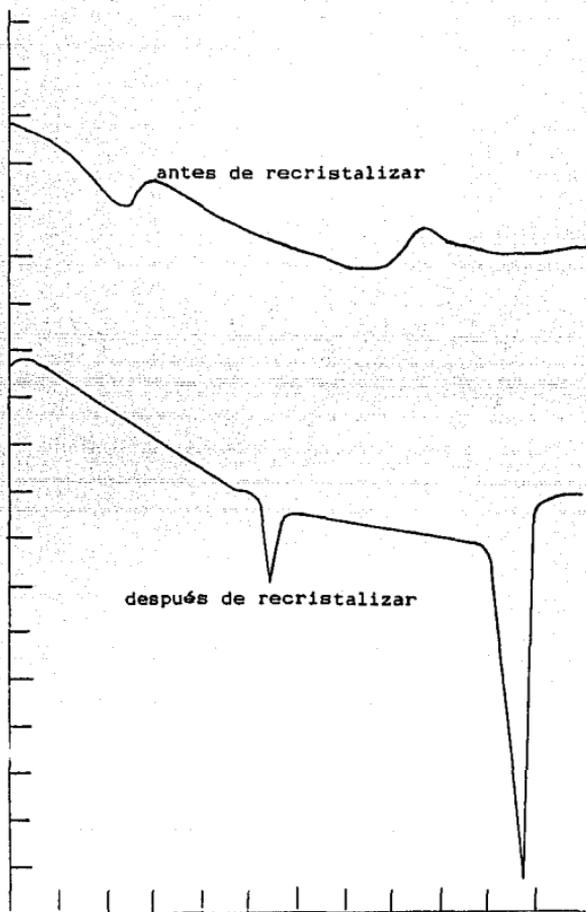


Figura 3.3. Efecto de impurezas en mesofases.

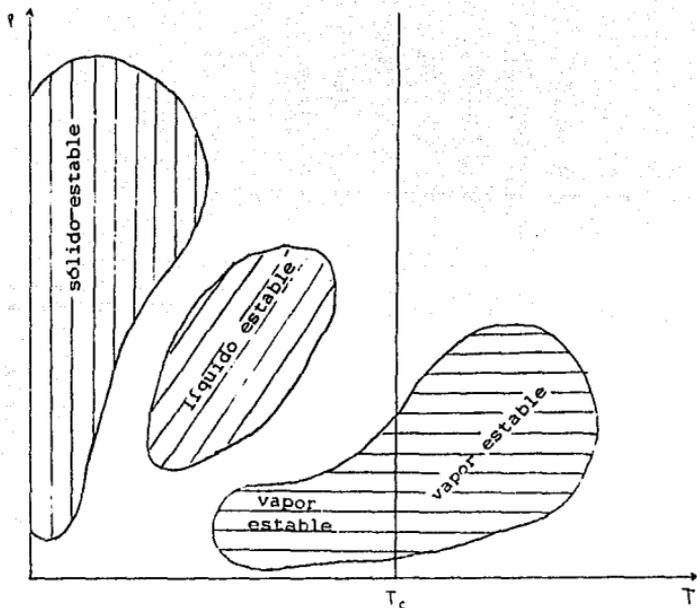


Figura 3.4. Las regiones generales p-T de estabilidad de diferentes fases.

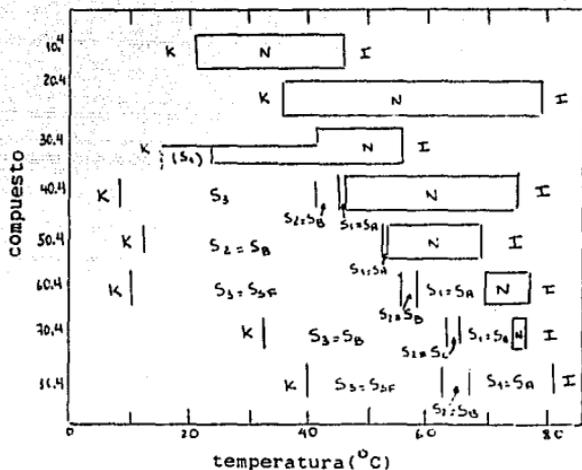


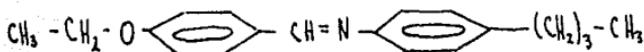
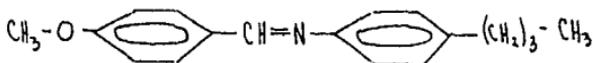
Figura 3.5. Otra forma de representación de diagramas de fase para cristales líquidos.

#### IV. PARTE EXPERIMENTAL.

##### a) MATERIAL Y METODOS.

##### 1.- Preparación de la muestra.

Para los objetivos de este trabajo, se escogió una mezcla capaz de presentar fases de cristal líquido a las temperaturas extremas de la República Mexicana: la mezcla de MBBA (4 - metoxibencilideno - 4' - n butil anilina)<sup>i</sup> y EBBA (4 - etoxibencilideno - 4' - n butil anilina)<sup>ii</sup>. Las dos sustancias se obtuvieron de la casa Aldrich reportadas con una pureza del 98%. Es recomendable mantener los materiales en un ambiente libre de humedad y de preferencia fresco, de lo contrario se corre el riesgo de que éstos se contaminen con agua y se descompongan.



En la determinación experimental de las temperaturas de transición cristal líquido-líquido isotrópico y cristal líquido-sólido, se prepararon varias mezclas por diferencia de pesada utilizando un portaobjetos normal como recipiente. Para ello, se utilizó una balanza Mettler H 34 con precisión de 0.1 mg. Debido a que el EBBA presenta una temperatura de transición sólido - cristal líquido por arriba de la temperatura ambiente del laboratorio, se pesó colocándolo en la balanza con la ayuda de una espátula, mientras que el MBBA, cuya temperatura de transición se encuentra por debajo de la temperatura ambiente del laboratorio y por ello siempre se encuentra en su fase de cristal líquido, se colocó en la balanza con la ayuda de una jeringa de

cromatografía. Se varió la proporción en peso de los componentes de la mezcla en cada serie de corridas por lo que la concentración se reporta en fracción mol. El peso total de cada muestra fué de  $0.0100 \cdot 10^{-4}$  g.

Después de preparar por pesada las mezclas, se calentó el portaobjetos con los materiales para así llevarlos a la fase de líquido isotrópico rápidamente y así poder homogeneizar la muestra. Para esto se utilizaron dos métodos. Inicialmente, se utilizó una pistola de aire caliente; sin embargo, este método se descartó debido a que se detectaron pérdidas de los materiales en su fase sólida. Posteriormente se utilizó una parilla de calentamiento, con la cuál se minimizó la pérdida de los materiales, por lo que éste fué el método elegido.

Una vez homogeneizada la muestra, se tomaron pequeñas cantidades de muestra con la ayuda de un tubo capilar cerrado y se colocaron en un portaobjetos cortado expofeso para este trabajo de modo que se ajustara al tamaño de la celda. En la determinación de las temperaturas de transición sólido - cristal líquido se utilizaron portaobjetos a los que se les hicieron unas pequeñas marcas con un lápiz de diamante con el fin de inducir la solidificación de la mezcla, más esto funcionó solo en aquellos casos donde la temperatura de transición está por encima del punto de congelación del agua. Se trató de que la cantidad de muestrade trabajo fuese siempre la mínima posible, de modo que al observarse al microscopio se observase sólo una gota y no todo el campo lleno de cristal líquido, como puede apreciarse en las fotografías.

## 2.- Celda y control de temperatura.

Se empleó una celda de vidrio, de una longitud de aproximadamente 30 cm con forma de prisma cuadrangular a la cual se añadieron en los extremos unas ojivas para conectarla a un control de temperatura. Debido a la longitud de la celda, observamos pérdidas de calor, por lo que se procedió a aislarla utilizando para ello fibra de vidrio y papel aluminio, mientras que las mangueras de conexión del baño con la celda se

recubrieron con plástico, dejándo sin recubrimiento sólo la parte que estaba expuesta a los objetivos del microscopio.

El control de temperatura que se utilizó fue un baño Haake Nk 22, con una mezcla de agua - etanol (70-30) como disolvente para la determinación de las temperaturas de transición sólido - cristal líquido, que son mucho más bajas que la temperatura de congelación del agua. En la determinación de las temperaturas de transición cristal líquido - líquido isotrópico se utilizó agua como disolvente.

Para comprobar que no hubiera pérdidas de calor por las mangueras que se conectan a la celda, se diseñó un experimento en el cual se midió la temperatura de entrada y salida del disolvente de la celda, y se comparó con la temperatura del baño, encontrándose que fue la misma.

Del mismo modo, para asegurar que las pérdidas de calor en la celda se minimizaran, se hizo un experimento similar al anterior, pero ahora monitoreando la temperatura de la celda a la entrada y salida del disolvente, encontrándose que cuanto mayor era la temperatura del baño, mayor la diferencia entre ésta y la temperatura medida, como puede observarse en los siguientes datos:

$T_{\text{baño}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{en}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{sal}} (^{\circ}\text{C})$
19.60	18.93	18.59
21.00	19.98	20.29
49.12	44.05	42.97
52.00	46.43	45.28

Las diferencias encontradas se deben a que a la salida de la manguera de conexión de la celda se disipa calor, y la temperatura disminuye ligeramente en comparación con la del baño; aún cuando la longitud de la celda fue la mínima posible, en esta situación el disolvente ya ha recorrido la parte no aislada de la misma. El calor disipado puede calcularse mediante la expresión

$$Q = m c p \Delta T$$

en la que se observa que a mayor  $\Delta T$ , mayor es pérdida de calor. Sin embargo, a pesar de lo anterior, se sabe (refs. 15 y 16) que las temperaturas reportadas coinciden con las temperaturas determinadas por nuestro método, tomando la temperatura de transición como la temperatura de entrada del disolvente a la celda. Algunas de éstas temperaturas se determinaron también con la ayuda del DSC, encontrándose buena concordancia en los resultados.

Las temperaturas anteriores, así como las determinadas para el diagrama de fases fueron obtenidas con la ayuda de un par de termistores Yellow Springs Instrument, Co. - 709, y el registro de la temperatura se hizo con un termómetro digital Cole - Palmer 8502 - 20.

### 3.- Microscopio.

Se utilizó un microscopio invertido Zeiss ICM 405 que presenta la particularidad de que el revólver y los objetivos se encuentran situados por debajo de la platina. Además, este modelo cuenta con dos polarizadores, uno fijo y otro ajustable, con los que fué posible la determinación visual de las temperaturas de transición. Con lo anterior, y debido a las propiedades ópticas de los materiales trabajados, se pudo diferenciar una fase de otra. La determinación de todas las temperaturas de transición de cristal líquido - líquido isotrópico se hicieron con esta técnica, mientras que en el caso de la transición sólido - cristal líquido hubo algunas temperaturas que fué imposible determinar de esta manera.

La determinación de la transición de cristal líquido - líquido isotrópico se realizó de la siguiente manera. Primero, se llevó a cabo un aumento rápido de la temperatura para observar cualitativamente la temperatura de la transición. Una vez hecho esto, se aumentó la velocidad de calentamiento y al llegar a la transición, se aumentó y disminuyó la temperatura varias veces, haciendo con esto cada vez más pequeño el intervalo de temperatura en el que se observó la transición, hasta llegar a un

valor mínimo de incertidumbre de  $\pm 0.5$  °C. No fué posible disminuir aún más la incertidumbre, ya que la sensibilidad de respuesta de la resistencia del control de temperatura es un factor limitante para efectuar calentamientos a velocidades más bajas. Se registró como el límite inferior del intervalo de temperatura de transición aquella a la cual aparecía la primera señal del líquido y como límite superior del intervalo aquella en que desaparecía la última señal de cristal líquido.

Visualmente, los efectos observados son: primero se observa un efecto de formación de gotas en la textura del cristal líquido y la textura que se conoce como defectos del cristal líquido, que semejan hilos o filamentos (de aquí el nombre de nemático). Una vez que el cristal se ha transformado en un aglomerado de gotas, estas empiezan a desaparecer paulatinamente hasta que se presenta al observador todo el campo iluminado de un color rosa intenso (debido a la posición de los polarizadores uno frente al otro), lo que denota que se ha transformado en la fase de líquido isotrópico (véase la serie de fotografías al final de este escrito).

Para la transición sólido - cristal líquido se encontraron dificultades que modificaron el esquema de trabajo. Algunas temperaturas de transición se encuentran por debajo de los 0°C, lo que hizo necesario cambiar el disolvente del baño.

Además, se presentaron problemas para lograr que la muestra solidificara. La muestra necesita de condiciones de cristalización drásticas, por lo que la temperatura debe disminuir más allá de la temperatura de cristalización. Esta es la razón por la cual algunas temperaturas de transición no se pueden determinar por esta técnica ya que se necesitarían temperaturas muy bajas.

Una vez que se obtuvo la mezcla en forma sólida, se procedió a calentar en una forma similar a la ya mencionada para la otra transición. Obviamente, para poder obtener la menor incertidumbre posible, se necesitó mucho más tiempo que en el caso anterior.

Visualmente, el cambio de fase no es tan drástico como en el caso anterior, por lo que es más difícil detectarla.

Primero, se observa una imagen opaca, color ocre, que se torna amarillo cada vez más intenso, hasta llegar al punto donde ya sólo se observa la fase de cristal líquido. Como resultado de las características de esta última fase, se observa al microscopio una fluidez que comprueba que la mezcla se halla en dicho estado.

Cabe mencionar, que ha de tenerse mucho cuidado en la determinación de estas temperaturas: al disminuir la temperatura, se produce la condensación de agua sobre la celda y al calentar, el agua presente puede introducirse entre el portaobjetos y la celda, ocasionando problemas en la determinación. Es por ello que periódicamente, durante una corrida, se limpió el agua condensada con un pañuelo mojado en etanol.

#### 4.- Calorimetría diferencial de barrido.

Como una forma de corroborar los datos obtenidos por medio de la técnica visual y para obtener los datos que no se pudieron obtener así, se utilizó la técnica instrumental de Calorimetría Diferencial de Barrido (Perkin Elmer DSC 1B). Si se desea una explicación del fundamento teórico de esta técnica, se puede consultar el apéndice.

Se colocó la muestra en la cápsula y se trabajó en corriente de  $N_2$  con una velocidad de calentamiento de  $2.5\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto, con sensibilidad de 4. Al igual que en la técnica visual, se realizaron aumentos y disminuciones de la temperatura antes de trazar el termograma correspondiente. Lo anterior fué esencial en el caso de la determinación sólido - cristal líquido, por los problemas de solidificación ya mencionados.

La precisión en esta técnica es de  $\pm 3.5\text{ }^\circ\text{C}$ . Aún cuando este valor es grande los datos obtenidos, que se presentan en la siguiente sección, concuerdan con los obtenidos con la técnica visual y con los reportados en las refs. 12 y 20.

## b) RESULTADOS.

En las Tablas 5.1 y 5.2 se presentan los resultados obtenidos en la determinación de las temperaturas de transición de sólido a cristal líquido y de cristal líquido a líquido isotrópico utilizando las técnicas antes descritas. Para algunas composiciones se reporta también la temperatura de transición determinada con el DSC. El asterisco indica que las temperaturas se encontraron exclusivamente con la técnica de DSC.

TABLA 5.1 TEMPERATURAS DE TRANSICION SOLIDO-CRISTAL LIQUIDO.

% EBBA <sup>a</sup>	TEMPERATURA DE TRANSICION (MICROSCOPIO) <sup>b</sup>	DSC <sup>c</sup>	nd
0.000	19.02 - 19.19		4
0.095	15.80 - 16.18		3
0.192	10.12 - 10.59		2
0.289		-1.0*	1
0.387		-6.0*	1
0.480		-8.0*	1
0.587	17.08 - 17.73	18.0	2
0.688	17.58 - 17.91		2
0.791	22.02 - 22.52		3
0.895	27.42 - 27.94		3
1.000	32.29 - 32.89		4

<sup>a</sup> Error relativo:  $\pm 1\%$ . La composición se reporta en fracción mol.

<sup>b</sup>  $\pm 0.56$  °C. El intervalo reportado es el promedio obtenido.

<sup>c</sup>  $\pm 3.5$  °C

d número de veces que se repitió el experimento.

TABLA 5.2 TEMPERATURAS DE TRANSICION CRISTAL LIQUIDO-LIQUIDO I.

% EBBA <sup>a</sup>	TEMPERATURA DE TRANSICION (MICROSCOPIO) <sup>b</sup>	DSC <sup>c</sup>	nd
0.000	41.23 - 41.63	39.0	4
0.095	42.25 - 42.60		3
0.192	46.37 - 46.84		3
0.289	48.16 - 48.72		5
0.387	50.38 - 50.41		3
0.480	51.41 - 51.55	52.5	3
0.587	56.89 - 57.38		3
0.688		60.0 <sup>a</sup>	1
0.791	66.30 - 66.50	64.5	6
0.895	68.75 - 69.34		3
1.000	72.04 - 72.30	73.5	3

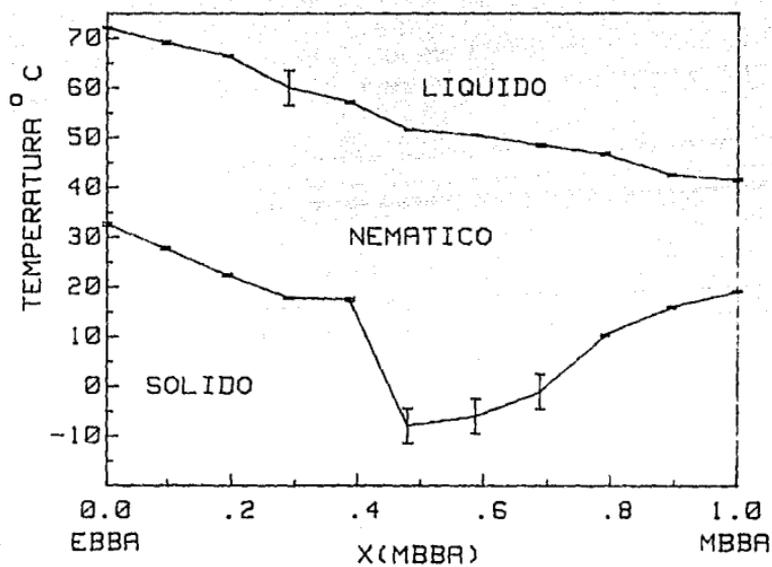
a Error relativo:  $\pm 1\%$ . La composición se reporta en fracción mol.

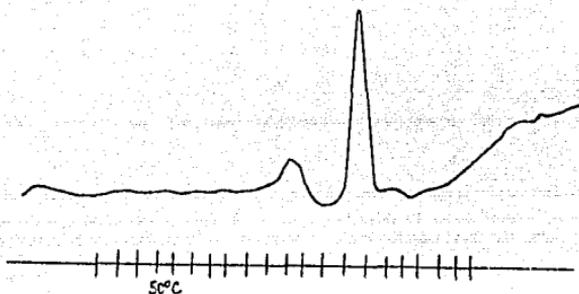
b  $\pm 0.56^{\circ}\text{C}$ . El intervalo reportado es el promedio obtenido.

c  $\pm 3.5^{\circ}\text{C}$ .

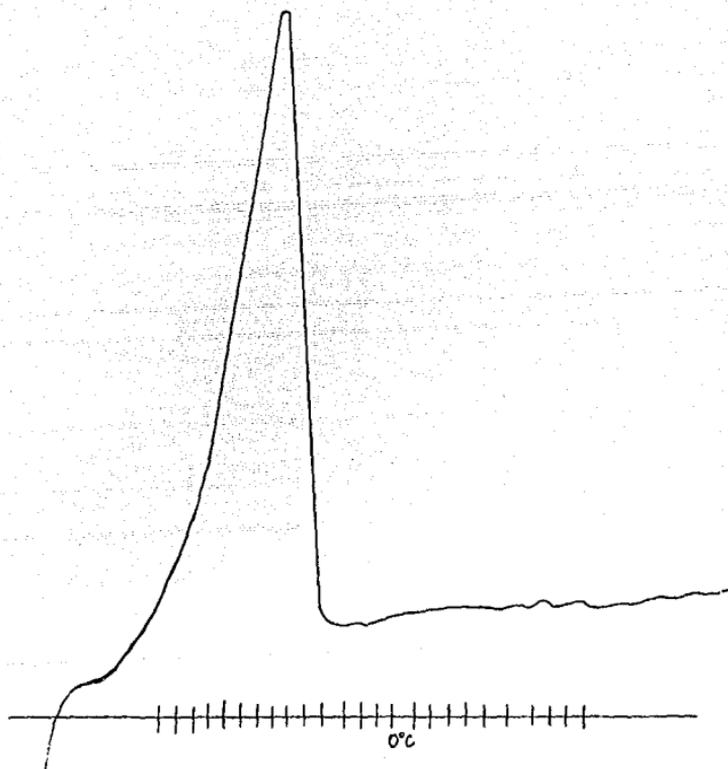
d número de veces que se repitió cada experimento.

Con estos valores se construyó el diagrama que se reporta a continuación. Se anexan también algunos de los termogramas obtenidos.





**Termograma obtenido para la transición cristal líquido-líquido isotrópico de una mezcla 0.7 EBBA- 0.3 MBBA.**



Termograma obtenido para la transición sólido-cristal líquido de una mezcla 0.4 EBBA- 0.6 MBBA.

### c) DISCUSION DE RESULTADOS.

En las tablas 5.1 y 5.2 se puede observar que existen diferencias en los intervalos de temperatura reportados. Esta diferencia no es significativa debido a que la técnica instrumental de DSC sólo se utilizó como una referencia para ir monitoreando los datos obtenidos por el método visual. Esta discrepancia no se pudo minimizarse por las razones ya expuestas en el apartado correspondiente al control de temperatura, además de que las condiciones experimentales son muy diferentes para cada técnica. Si se analiza el diagrama obtenido, se observa que en una composición cercana al 0.50 de fracción mol de EBBA se obtiene un intervalo de temperatura apropiado para la construcción de despliegues ópticos. Estos resultados concuerdan con la literatura: la patente japonesa de Dainippon Inkamand Chemicals, Inc. [21] indica que en los dispositivos ópticos comunes se utiliza una mezcla del 0.50 de EBBA. En las referencias [12] y [20] se reportan los diagramas de fases para el MBBA y uno de sus homólogos, HBPA y EBBA respectivamente, obtenidos utilizando sólo la técnica de DSC. El diagrama de fases que determinamos coincide con estos diagramas reportados, con una técnica que si bien no es nueva [20], no se ha empleado con frecuencia en la construcción de estos diagramas. La reconstrucción del diagrama de fases de un sistema que ya se encuentra reportado en la literatura, tiene la finalidad de evaluar la exactitud del método implementado en nuestro laboratorio.

En el diagrama construido se observa un cambio brusco en la temperatura, de aproximadamente  $30^{\circ}\text{C}$ , en un intervalo de concentración pequeño de aproximadamente 0.1 en fracción mol. Como puede apreciarse en la figura 4.1, estos cambios también fueron hallados por Smith, Gardlund y Curtis [20]. La existencia de esos cambios bruscos no es exclusivo del sistema MBBA - EBBA, ya que la mezcla de MBBA y HBPA [12] también presenta un abatimiento brusco del punto de cristalización en el mismo intervalo de concentración (fig. 4.2).

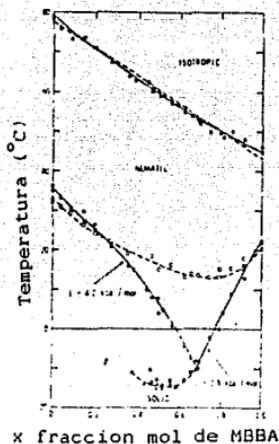


Figura 4.1. Temperaturas de transición de sólido - nemático y nemático - isotrópico en función de  $x$ , fracción mol de MBBA. La curva inferior indica temperaturas de transición sólido - nemático para fase sólido en estados metaestable (●) y estable (○). Una temperatura de transición sólido - sólido muy baja (Δ) y energías de transición bajas (Δ) se indican también.

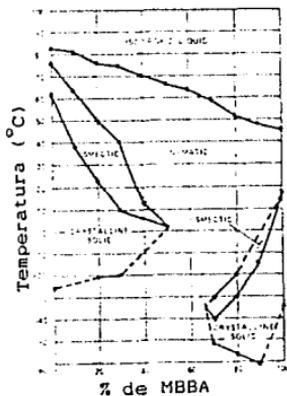


Figura 4.2 Diagrama de fases para el sistema MBBA - HBPA

Estos cambios bruscos parecen no deberse a causas experimentales, ya que tanto en la referencia [20] como en este trabajo se encontró que las temperaturas de transición en esta zona del diagrama son reproducibles. Se ha especulado que esta variación brusca puede deberse a la existencia de fases metaestables [20].

#### d) RECOMENDACIONES FUTURAS.

1.- Como ya se mencionó anteriormente, se presentaron problemas en la determinación de las temperaturas de transición de sólido a cristal líquido debido a que la muestra no solidifica a la temperatura esperada, aunque funde a la temperatura "correcta". Al igual que este sobreenfriamiento, un ascenso muy rápido de la temperatura provoca un sobrecalentamiento, lo cual se traduce en que la determinación de la temperatura de transición puede ser errónea; el barrido de temperatura debe hacerse a velocidades muy bajas, tales como  $1^{\circ}\text{C}$  por minuto o menores.

2.- Debe mejorarse el dispositivo ya construido para determinar las temperaturas que, debido a las dificultades que presentó la muestra para solidificar, solo se determinaron por DSC: se podría utilizar un portaobjetos con una excavación suficientemente pequeña para asegurar que la muestra experimente la temperatura del baño, y lo suficientemente grande para permitir que se introduzca un termistor para monitorear la temperatura en un punto más cercano a la muestra.

3.- Aún cuando la precisión en la determinación de los diagramas de fase de este tipo de materiales por el método visual no es la mejor deseada, este método resulta ser sencillo y rápido para conocer a grandes rasgos el comportamiento de las mezclas de cristales líquidos. Una vez conocida la técnica, y superados los problemas mencionados, queda por realizar el estudio sistemático de los diagramas de fase de distintos sistemas de interés científico y tecnológico.

## V. Analisis térmico diferencial.

En el análisis térmico diferencial (ATD) se miden las temperaturas de la muestra y un material de referencia térmicamente inerte en función de la temperatura programada (que por lo general se impone a la muestra). Cualquier transición de la muestra resulta en un desprendimiento o absorción de energía, presentándose una correspondiente desviación en la temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia. Esta temperatura diferencial ( $\Delta T$ ) graficada en función de la temperatura programada ( $T$ ) a la que está siendo sometido todo el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición y si esta es exotérmica o endotérmica.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) está estrechamente relacionada con el ATD. En este método, la muestra y el material de referencia también se someten a una temperatura cuyas variaciones están perfectamente programadas. Sin embargo, cuando se verifica una transición en la muestra, se añade o sustrae energía al recipiente de la muestra o del material de referencia, para mantener ambas sustancias a la misma temperatura. Debido a que este suministro de energía es equivalente en magnitud a la energía absorbida o desprendida por la transición que se produce, un registro de esta energía de equilibrio proporciona una medición calorimétrica directa de la entalpía de transición.

En general, cualquier sustancia produce un termograma de DSC o ATD en el que el número, posición y forma de las características endotérmicas y exotérmicas sirven como medio de identificación cualitativa de la sustancia. Cuando se verifica un cambio endotérmico, la temperatura de la muestra se atrasa con respecto a la de referencia debido al calor absorbido por la misma. En un termograma, el punto de iniciación de un cambio de fase o de una reacción química corresponde al punto en el cual la curva comienza a desviarse de la línea base. Cuando la transición se completa, la difusión térmica restablece rápidamente el equilibrio de la muestra. La temperatura del pico indica el punto en el que la reacción es completa. Cuando la curva no exhibe una inflexión definida, es posible obtener un punto reproducible

trazando una línea tangente a la línea base y otra tangente a la pendiente inicial de la curva.

Tal como lo muestra la figura A.1, un termograma de DSC permita deducir diversos tipos de comportamiento. La capacidad calorífica en cualquier punto es proporcional al desplazamiento de la línea base testigo. Una endoterma ancha indica un cambio lento de capacidad calorífica. Una transición de segundo orden, observada como un desplazamiento de la línea base ( $T_1$ ), denota una disminución de orden en el sistema. Los segmentos moleculares empiezan a girar y al hacerlo, engendran la flexibilidad y la elastomería características de los plásticos, fibras textiles y grasas. Las endotermas generalmente representan cambios físicos más que químicos. Las endotermas agudas ( $T_2$ ) son indicativas de reordenamientos cristalinos, fusiones y transiciones de estado sólido, cuando se trata de materiales relativamente puros. Las endotermas anchas ( $T_2$ ) cubren fenómenos que van desde una deshidratación, a comportamientos de fase dependientes de la temperatura y fusión de los polímeros. El comportamiento exotérmico (sin descomposición) está asociado con una disminución de entalpía de una fase o de un sistema químico. Las exotermas angostas generalmente indican una cristalización (aumento de orden) de un sistema metaestable, bien sea un compuesto orgánico, inorgánico o polímero subenfriado, o un líquido, o la liberación de la energía almacenada como resultado de esfuerzos mecánicos. Las exotermas anchas denotan reacciones químicas, polimerización o curado de resinas termofijas. Las exotermas con descomposición pueden ser angostas o anchas, dependiendo de la cinética del comportamiento.

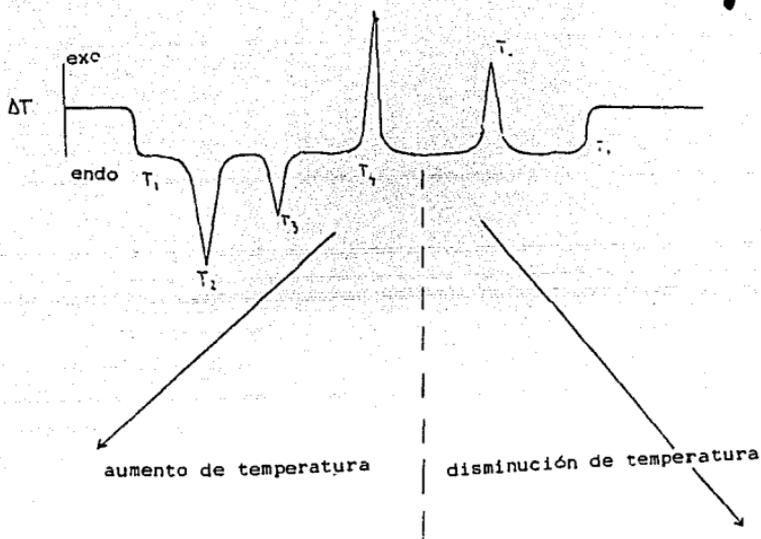


Figura A.1. Termograma hipotético para ilustrar la discusión.

VI. Bibliografía.

- 1.- Alben, R., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 193 (1971).
- 2.- Barrall II, E.M. and Johnson, J.F., Liquid Crystals & Plastic Crystals. Vol. I. Chapter 10. Thermal Properties of Liquid Crystals. Pags. 300 - 304. 1a. Edition. John Wiley & Sons Inc. England, 1974.
- 3.- Barrall, E.M. and Vogel, M.J. Thermochem. Acta 1, 127 (1970)
- 4.- Crawford, F., Berkeley Physics Course. Vol 3. Ondas. Pags. 192 - 194., 1a. Edición. Ed. Reverté, S.A. España, 1979.
- 5.- Dave, J.S. and Vora, R.A., Liquid Crystals & Plastic Crystals. Vol I. Chapter 4. Influence of Molecular Structure and Composition on the Liquid Crystals Formed by Mixtures of Nonamphiphilic Compounds. Pags. 153 - 175. 1a. Edition. John Wiley & Sons Inc. England, 1974.
- 6.- Ennulat. R.D., Analytical Calorimetry (edited by Porter, R.S. and Johnson, J.F., Plenum Press, Vol. I, 219 (1968), N.Y.
- 7.- Dewar, M.J.S. and Riddle, R.M., J. Amer. Soc., 97, 6658 (1975).
- 8.- Dewar, M.J.S. and Griffin, A.C., J. Amer. Chem. Soc., 97, 6662. (1975).
- 9.- Elliot, G., Liquid Crystals for electrooptical Displays. Physics Today. Pags. 76-89. 1982.
- 10.- Frank, N., Introduction to Electricity and Optics. Pags. 349 - 350. 2a. Edition. McGraw - Hill Book Company Inc. U.S.A. (1950).

- 11 - Ferguson, C.J., Liquid Crystals. Scientific American. April, pags. 77 - 85, 1982.
- 12.- Dupré, D. Liquid Crystals en Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Grayson, M. Ed. Vol. 14. Pags. 395 - 427. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. (1981).
- 13.- Gurtler, R. and Maze, C., Nematic Liquid Crystals and their Application to the Electronic Watch. Microtecnic. Vol. 27, # 7-8, pags. 353 - 356, 1973.
- 14.- Haller, F.; Huggins, H.A., Lillenthal H.R. and McGuire, T.R. J. Phys. Chem., 77, 950 (1973).
- 15.- Haller, F; Young, W.R. and Aviran, A, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 13, 357 (1971).
- 16.- Kahn, F., The Molecular Physics of Liquid Crystals Devices. Physics Today. Pags. 66 - 74, 1982.
- 17.- Kelker, H. and Scheurle, B., A Liquid - Crystalline (Nematic) Phase with a Particular Low Solidification Point. Angew. Chem. Edit. Vol. 8 # 11, pags. 884 - 885, (1969).
- 18.- Lister D. and Birgeneau. R., Phases and Phase Transitions. Physics Today. Pags. 26 - 33, (1982).
- 19.- Martire D., The Molecular Physics of Liquid Crystals. Chapter 10. Thermodynamics of Phase Transitions. 1a. Ed., pags. 221 - 227. Academic Press. U.S.A. 1979.
- 20.- Smith, G.; Gardlung, Z. and Curtis, J., Phase Diagram of Mixed Mesomorphic Benzyliidene Anilines MBBA/EBBA. Liquid Crystals and Ordered Fluids, # 2, pags. 573 - 579, (1973).

- 21.- Suzuki, Toshiro (Suwa Seikosha Co.). Liquid Crystal Compositions for Electronic Display Devices Based on Twisted Nematic Effect. Japan Kokai 74 28,588 (C 1.13 - (9). CO, 10460, 101 E9. 14 Mar 1974.
- 22.- Pikin, S. y Blinov, L., Física al Alcance de Todos. Cristales Líquidos. Pags. 8, 121 - 128. Editorial MIR Moscú. U.R.S.S. (1985).
- 23.- Rossi, B., Principles of Physics Series. Optics. 2nd. ed. Pags. 280 - 282. Addison - Wesley Publishing Company, Inc. U.S.A. 1959.
- 24.- Willard, H.; Merrit, L. y Dean, J., Métodos Instrumentales de Análisis. 6a. ed., pags 533, 538 - 539. Cia. Ed. Continental, S.A. de C.V. México, (1984).



