



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS DE UN SISTEMA TERNARIO
LÍQUIDO CRISTALINO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

KARLA PAOLA ALANIS ROJAS



CIUDAD DE MÉXICO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTA: SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS
VOCAL: CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
SECRETARIA: MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ
PRIMER SUPLENTE: SALVADOR GUADALUPE HERNÁNDEZ VARGAS
SEGUNDO SUPLENTE: JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNAM Instituto de Física

Laboratorio 104, Electrónica Molecular

Departamento de materia condensada

Avenida Universidad 3000, UNAM, C.U., Del. Coyoacán, C.P. 04510,
Ciudad de México

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Margarita Rivera Hernández

SUSTENTANTE:

Karla Paola Alanis Rojas

ÍNDICE

	Página
Resumen	7
Capítulo I. Antecedentes	
I.1 Descubrimiento: Cristales que fluyen.....	9
I.2 Objetivo general.....	10
I.3 Objetivos particulares.....	10
I.4 Hipótesis.....	10
Capítulo II. Marco Teórico	
II.1 La naturaleza de los cristales líquidos.....	11
II.2 Tipos de estructuras líquido cristalinas liotrópicas.....	14
II.3 CTAB: Surfactante capaz de formar mesofases.....	15
II.4 Propiedades de la luz y Birrefringencia.....	17
II.5 Microscopía Óptica con Luz Polarizada y texturas ópticas de los cristales líquidos.....	19
II.6 Microscopía Electrónica de Barrido y secado de punto crítico.....	27
II.7 Espectroscopía ultravioleta-visible..	30
II.8 Termogravimetría.....	32
II.9 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	33
II.10 Propiedades eléctricas.....	35
II.10.1 Capacitancia.....	37
II.10.2 Intensidad de corriente.....	43
Capítulo III. Desarrollo experimental	
III.1 Metodología.....	45

Capítulo IV. Resultados y Análisis

IV.1 Morfologías y texturas ópticas.....	53
IV.2 Análisis térmicos.....	57
IV.3 Propiedades eléctricas.....	62
IV.4 Efectos de polarización en la respuesta óptica.....	75
Capítulo V. Conclusiones.....	80
Bibliografía.....	82

ABREVIATURAS

CL	Cristal líquido
CMC	Concentración micelar crítica
CTAB	Bromuro de cetil trimetil amonio (cetyl trimethyl ammonium bromide)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (diferencial scanning calorimetry)
ITO	Óxido de indio y estaño (indium tin oxide)
LCD	Pantalla de cristal líquido (liquid cristal display)
MOLP	Microscopía óptica con luz polarizada
SEM	Microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscope)
TGA	Análisis termogravimétrico (thermal gravimetric analysis)

RESUMEN

El objetivo de esta tesis fue obtener y caracterizar las propiedades ópticas, morfológicas y termoanalíticas de las mesofases obtenidas en un sistema ternario compuesto de bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB, por sus siglas en inglés cetyl trimethyl ammonium bromide), agua y decanol que presenta características líquido cristalinas.

Adicionalmente, debido a las muchas aplicaciones de los cristales líquidos (CL) como elementos electro-ópticos, se hicieron varios estudios de las mesofases formadas para conocer su capacitancia y conductividad eléctrica en función del voltaje aplicado en un diseño de condensador eléctrico simple.

En el presente trabajo se obtuvieron cuatro mesofases diferentes dependiendo de la relación de concentración del sistema ternario CTAB/Agua/Decanol que fueron: hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.

Para comprobar que se obtuvieron las mesofases que se buscaban se empleó microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés scanning electron microscope). Dada la presencia de birrefringencia, textura óptica y morfología observadas se confirmó que se obtuvieron las mesofases correctas.

Posteriormente, se realizaron estudios térmicos con termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés thermal gravimetric analysis) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés diferencial scanning calorimetry), con los cuales se determinó la temperatura en la que se pierde la concentración inicial de agua, y con esto, el intervalo de estabilidad térmica de cada mesofase bajo estudio.

Debido a las interesantes propiedades ópticas de estos sistemas, se estudiaron fenómenos de polarización a través de obtener los espectros de transmitancia óptica empleando la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), así como su comportamiento de polarización usando un arreglo de condensador simple bajo la influencia de un campo eléctrico externo.

Resultados de estos estudios, mostraron que las mesofases lamelar y hexagonal inversa, tuvieron una mayor capacidad de polarización permitiendo mayor paso de corriente a través de la celda capacitiva. Así mismo, las mesofases hexagonal y cristalina fueron las que mostraron valores menores de capacitancia e intensidad eléctrica en comparación con las demás mesofases obtenidas.

Con lo anterior, se pudo observar que las respuestas de este sistema liotrópico son muy similares a las de los sistemas termotrópicos, que son los que dominan los estudios en el ámbito científico y tecnológico, y dan la posibilidad de emplearse en aplicaciones de interés actual.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

I.1 Descubrimiento: Cristales que fluyen

La fundación de la ciencia de los CL, se remonta al año 1888 con el trabajo de Friedrich Reinitzer, botánico austriaco que examinó las propiedades fisicoquímicas de varios derivados del colesterol de zanahoria. En particular, descubrió que el benzoato de colesteril no se fundía como otros compuestos, sino que parecía tener dos puntos de fusión. El fenómeno resultó ser reversible y cerca de ambas transiciones el sistema exhibía algunos colores llamativos.^[1] Debido a este descubrimiento, Reinitzer escribió una carta al cristalógrafo alemán Otto Lehman quien colaboró con él en esta investigación. Lehman analizó una muestra de este sistema que tenía el aspecto de un líquido turbio en un microscopio con luz polarizada, y le dio el nombre de “cristal que fluye”.^[1] Posterior a este primer análisis, Lehman continuó realizando estudios exhaustivos de este fenómeno.

Años más tarde, A.S.C. Lawrence describió en 1933, que la acción de la energía termal en sólidos cristalinos se asemeja a la de un solvente, por virtud que el hecho de que las fuerzas de red de las moléculas en un cristal se “aflojan”.^[1] Describió los diagramas de fase para diferentes composiciones de sales de ácidos grasos, señalando los diferentes tipos de fases involucradas y las transiciones sufridas con el cambio de temperatura y/o contenido de agua.^[2] Uno de los grandes avances en el estudio de estos sistemas, lo realizó cuando dejó de enfocarse en la temperatura como la mayoría de los científicos de aquel tiempo, y se enfocó en la influencia de la concentración, lo que impulsó la investigación sobre los CL liotrópicos.

Durante la Segunda Guerra Mundial se perdió en gran medida el interés por los CL^[3], ya que había otros temas en auge por la situación que se vivía en aquella época, pues no había mucha información e incluso algunos científicos desconocían este estado de agregación de la materia.

Fue hasta finales de la década de los 60s, cuando el científico George H. Heilmeyer propuso la fabricación de una pantalla LCD (por sus siglas en inglés liquid crystal display) rudimentaria.^[2] Este tipo de tecnología inicialmente se utilizaba solo en dispositivos pequeños como relojes de pulsera y calculadoras de bolsillo, lo que

provocó mayor interés en este tipo de sustancias, e impulsó un sin número de aplicaciones que siguen dominando los mercados tecnológicos en la actualidad.

I.2 Objetivo general

Obtener y caracterizar CL mediante un sistema ternario compuesto de CTAB, agua y decanol, para posteriormente, estudiar sus propiedades ópticas, morfológicas, termoanalíticas, de conductividad eléctrica y de polarización.

I.3 Objetivos particulares

- Producir las diferentes mesofases liotrópicas asociadas al sistema ternario CTAB/Agua/Decanol variando la concentración de sus componentes.
- Estudiar las propiedades ópticas de dicho sistema mediante la observación de birrefringencia y textura óptica en MOLP.
- Estudiar la morfología de las diferentes mesofases mediante SEM.
- Estudiar mediante TGA y DSC, el comportamiento térmico de cada mesofase del sistema liotrópico CTAB/Agua/Decanol.
- Diseñar un arreglo tipo condensador, para colocar las diferentes mesofases del compuesto, y estudiar su comportamiento eléctrico y capacitivo como función de un campo eléctrico externo.
- Estudiar fenómenos de polarización a través de obtener los espectros de transmitancia óptica empleando la técnica de espectroscopia UV-Vis.

I.4 Hipótesis

Se obtendrán varias mesofases a partir de un sistema ternario líquido cristalino compuesto de CTAB, agua y decanol variando su concentración. Se espera que las propiedades de birrefringencia, textura óptica, morfología, polarización y conductividad eléctrica sean diferentes y características de cada mesofase formada de acuerdo al tipo de ordenamiento intrínseco.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 La naturaleza de los cristales líquidos

Un CL es un estado de agregación de la materia que no es líquido ni sólido cristalino, pero presenta características de ambos. Por ello, se considera un estado de agregación intermedio que da lugar a arreglos que se conocen como mesofases.

Comúnmente, cuando un sólido cristalino se funde, se transforma en un líquido isotrópico el cual pierde totalmente orden posicional y orientacional. Sin embargo, algunas sustancias antes de convertirse en líquidos, se convierten en CL que al provenir del estado sólido pueden perder, parcial o completamente su orden posicional pero no su orden orientacional. Este orden es lejano al de un sólido cristalino, ya que las moléculas son libres para moverse y fluyen como en un líquido isotrópico, pero sus moléculas se ordenan en una cierta dirección preferencial, como se puede apreciar gráficamente en la fig. 1.

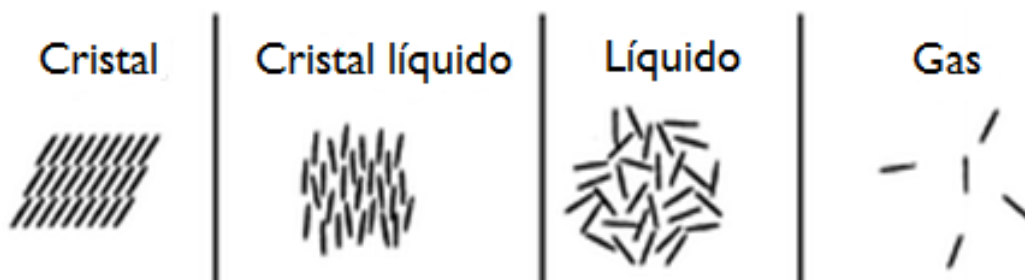


Fig. 1^[4] Representación gráfica de cuatro estados de agregación de la materia.

Este estado particular de agregación de la materia tiene propiedades muy peculiares, ya que posee al igual que un líquido: fluidez, viscosidad, formación y coalescencia de gotas y no tiene forma fija, pues adopta la de su contenedor. Por otro lado, también posee propiedades de sólido cristalino como cierto orden molecular y birrefringencia.

Los CL se pueden clasificar en termotrópicos y liotrópicos. Los CL termotrópicos se forman por moléculas individuales, y no se requieren especies moleculares adicionales para la formación de la fase líquida cristalina. La temperatura es el parámetro de control termodinámico fundamental que determina las fases presentes. Los dos valores clave de temperatura para este sistema son el punto de fusión del sólido, y el punto de clarificación a un líquido isotrópico, ya que definen el principio y el fin del estado líquido cristalino.^[5]

El punto de clarificación debe su nombre al hecho de que un CL dispersa la luz, mientras que un líquido ordinario no. Debido a su estado intermedio entre sólido y líquido, a veces se denominan sistemas mesomórficos o mesofases, y las moléculas u otras entidades capaces de formar fases líquido cristalinas se llaman mesógenos o se dice que son mesogénicos.

La mesogenicidad de las moléculas que forman CL termotrópicos tiene su origen en la combinación de un núcleo rígido (a menudo una disposición lineal o circular de anillos aromáticos), y cadenas terminales flexibles, generalmente hidrocarburos alifáticos.

Por otro lado, los CL liotrópicos se presentan en un cierto intervalo de temperatura cuando algunas sustancias se dispersan en un líquido. Para una temperatura fija, este tipo de CL aparece en un intervalo de concentración. Los sistemas liotrópicos más comunes están constituidos por dispersiones de surfactantes en agua, aunque también pueden formar parte de las fases liotrópicas otras sustancias anfífilas tales como ácidos grasos y esteroides, así como aminas y alcoholes de cadena larga. Dichas moléculas se mantienen unidas a las del surfactante por fuerzas intermoleculares de Van der Waals y uniones de puente de hidrógeno.

Así entonces, los CL liotrópicos se forman con la adición de un disolvente, la mayoría de las veces agua. Además, el componente fundamental de una fase líquido cristalina liotrópica son muchas moléculas (típicamente del orden de 100) organizadas en un agregado llamado micela^[5] (fig. 2).

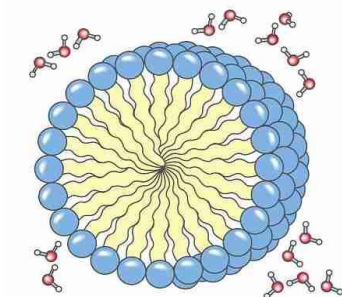


Fig. 2^[6] Modelo de agregado molecular micelar.

Cabe señalar que el inicio del orden cristalino se presenta más allá de la concentración micelar crítica (CMC), de lo contrario, no habrían suficientes moléculas para formar micelas, y mucho menos para formar estructuras autoensambladas.

Adicionalmente, al alterar la polaridad del medio con una sustancia que funcione como cosurfactante se puede obtener una variedad importante de mesofases con el mismo sistema. Un cosurfactante es una sustancia insuficientemente hidrofílica para formar micelas o mesofases por si sola con agua, pero al mezclarse con otros surfactantes, muestra resultados diferentes que cuando se encuentra por separado. Ejemplo de tales sustancias son alcoholes, ácidos grasos y aldehídos de cadena larga.^[2]

Debido a la importancia de los CL liotrópicos en aplicaciones industriales, los CL de este tipo se encuentran con mayor frecuencia en formulaciones farmacéuticas y cosméticas, siendo las mesofases más comunes la lamelar, las hexagonales normal e inversa, y las cúbicas.

Una representación característica de un sistema líquido cristalino se da a través de un arreglo gráfico a presión y temperatura constante, en donde intervienen los tres componentes principales para su formación. Estas representaciones reciben el nombre de diagramas de fase ternarios.

Para la representación bidimensional, las concentraciones de los tres componentes se grafican sobre un triángulo equilátero. Cada vértice del triángulo representa el 100% del componente con que se designa, como se verá en la fig. 5 en la página 17.

Los CL, también pueden formarse con macromoléculas anisométricas no anfifílicas, como virus o compuestos inorgánicos en forma de varilla o discos en suspensión coloidal. Los polímeros que forman CL de este tipo pueden ser sintéticos, como los nanotubos de carbono o las cadenas de poliaramida que se procesan a través de un estado cristalino líquido en fibras Kevlar®, o pueden ser biológicas como en el ADN.^[5]

Todas las aplicaciones de los CL se fían del orden molecular que presentan, del hecho de que exhiben comportamiento elástico y pueden ser orientados vía eléctrica o magnéticamente con cambios de dirección del ángulo óptico y birrefringencia.^[7]

II.2 Tipos de estructuras líquido cristalinas liotrópicas

De acuerdo a la polaridad variable de un sistema líquido cristalino liotrópico existen diferentes acomodos moleculares, es decir, diferentes mesofases que pueden ser: hexagonal, lamelar, cristalina y cúbicas.

La mesofase hexagonal se compone de agregados moleculares en forma de varilla que se acomodan de manera que en los extremos, se aprecia una forma hexagonal (fig.3a). En cuanto a la mesofase hexagonal inversa, es el mismo acomodo molecular pero con los anfifilos invertidos, es decir, la parte liofóbica se encuentra hacia el exterior del agregado (fig.3b).

Si aumenta la concentración de anfifilos en la micela, ésta se estira para formar prolatos u oblatos, y después estructuras lamelares donde los anfifilos se distribuyen formando capas (fig.3c).

La fase cristalina, es una estructura no hexagonal de agregados con formas alargadas de características polares en un entorno de hidrocarburos no polares (fig.3d).^[8]

Finalmente, la fase cúbica se basa en una de las tres redes cristalinas, ya sea primitiva, centrada en la cara o centrada en el cuerpo. Al igual que la fase hexagonal también tiene fases inversas, es decir, la posición de los anfifilos se invierte. No poseen birrefringencia bajo luz polarizada debido a su simetría (fig. 3e).

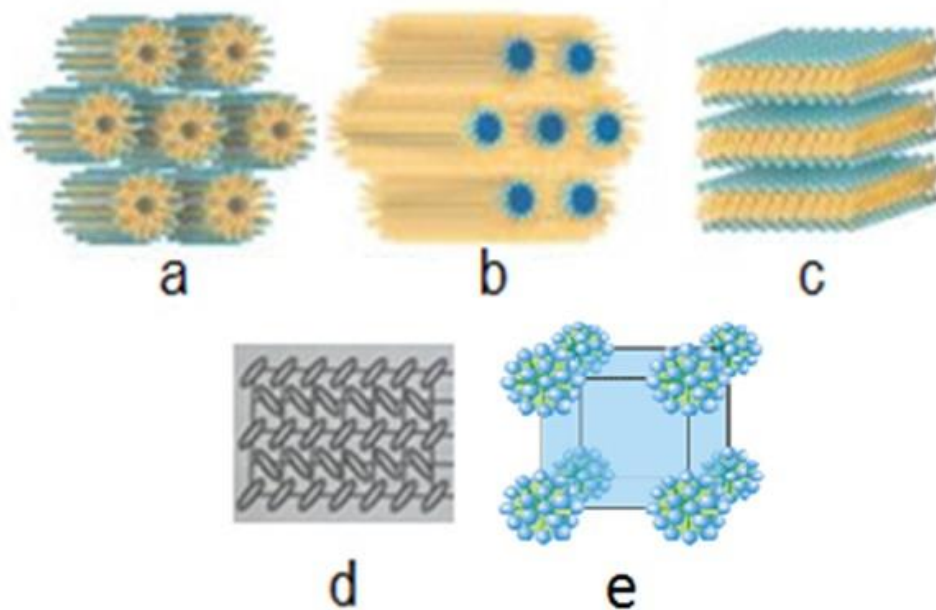


Fig. 3 ^[9] Modelos de mesofases en sistemas liotrópicos: a) Hexagonal, b) Hexagonal inversa, c) Lamelar, d) Cristalina y e) Cúbica.

II.3 CTAB: Surfactante capaz de formar mesofases.

El CTAB (fig. 4) es una sal cuaternaria de amonio que modifica la tensión superficial del agua, es decir, es un surfactante del tipo catiónico. Se usa comúnmente como antiséptico, lubricante, detergente y desinfectante.

La CMC reportada en la literatura del CTAB es $0.92 - 1.0 \times 10^{-3}$ M, y su solubilidad es 100 mg/ml en agua. ^[10]

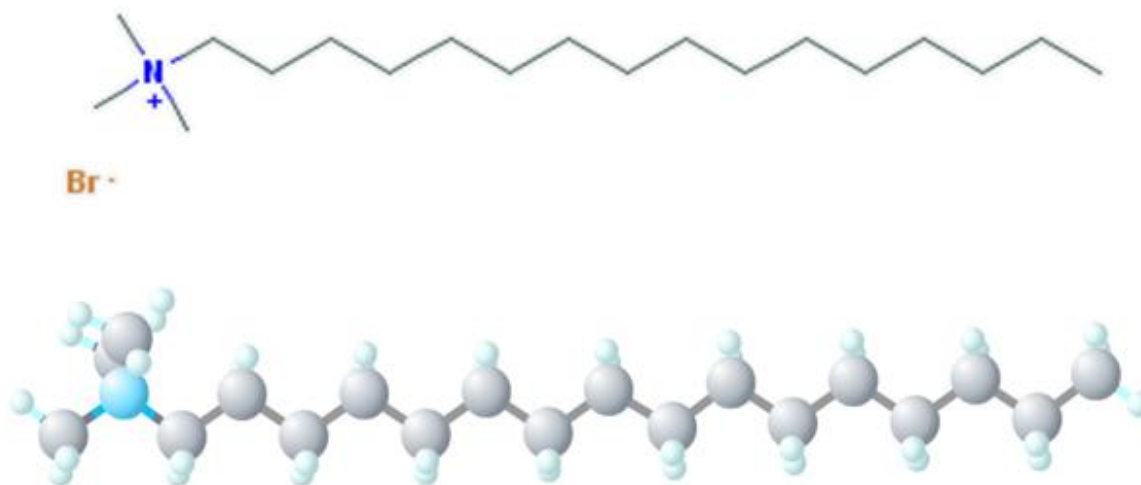


Fig. 4 ^[11] Estructura molecular del CTAB.

El CTAB, a cierta concentración, es capaz de formar una mesofase con agua únicamente. Es importante recordar que la concentración de CTAB debe ser mayor a su CMC para propiciar la formación de micelas en el sistema, para posteriormente obtener estructuras autoensambladas tal como la mesofase hexagonal.

Por otro lado, para que sea posible obtener mesofases diferentes empleando CTAB es fundamental el uso de un cosurfactante, usualmente un alcohol, que tenga la capacidad de disminuir la rigidez de la interface micelar debido a la reorganización del surfactante para formar películas menos compactas. ^[12]

La elección del alcohol muestra como un cosurfactante es particularmente importante, ya que la longitud de la cadena afecta las propiedades interfaciales facilitando el control de tamaño de gota y su solubilización en agua.

El cosurfactante puede actuar como la fase continua oleosa, produciendo sistemas que comprenden tres componentes, aceite/cosurfactante, surfactante y agua, conocidos como microemulsiones ternarias.

Adicionalmente, la presencia de un alcohol como cosurfactante en la interfase permite la formación de puentes de hidrógeno. Esto se ha observado en la microemulsión de CTAB/hexanol/agua, así como en el sistema micelar inverso n-octilribonamida/salmuera/decano/butanol, y es común en las mezclas de agua/alcohol. Los mismos mecanismos de interacción e intercambio que se encuentran en las mezclas de agua/alcohol se pueden aplicar a los sistemas de micelas inversas.^[12]

A diferencia de otros surfactantes, el CTAB no puede formar micelas inversas sin la adición de un cosurfactante, que es usualmente un alcohol de cadena mediana^[12]. El cosurfactante incrementa la estabilidad de las micelas inversas por medio de la reducción de interacciones desfavorables entre las partes cargadas del surfactante, por lo cual, el cosurfactante es de suma importancia para obtener la mesofase hexagonal inversa.

La presencia de alcoholes tiene un efecto importante sobre las propiedades de las micelas inversas incluyendo la fluidez de la interfase, transferencia de masa entre la interfase micelar inversa y la fase continua, alto orden estructural y actividad de enzimas solubles, y el tamaño y la forma de los agregados formados.

Además, la polaridad del sistema sin el cosurfactante no permitiría obtener las mesofases lamelar y cristalina, ya que el acomodo molecular depende en gran medida de esta propiedad. Así mismo, la polaridad del sistema debe ser disminuida para lograr la formación y estabilidad de dichas estructuras, la cual es proporcionada por el cosurfactante que forma interacciones más fuertes de tipo Van der Waals con las moléculas del surfactante. ^[12]

En el sistema líquido cristalino formado por CTAB/Agua/Alcohol se ha experimentado variando el alcohol o bien, el cosurfactante. De estos estudios, se ha reportado que los alcoholes menos polares presentan mayor cantidad de mesofases en comparación con los alcoholes de polaridad mayor. ^[8]

Para fines de este trabajo, se empleó decanol como cosurfactante. El decanol es un alcohol de cadena mediana que forma cuatro mesofases diferentes en este sistema de acuerdo al diagrama ternario de fases CTAB/Agua/Decanol (fig. 5).

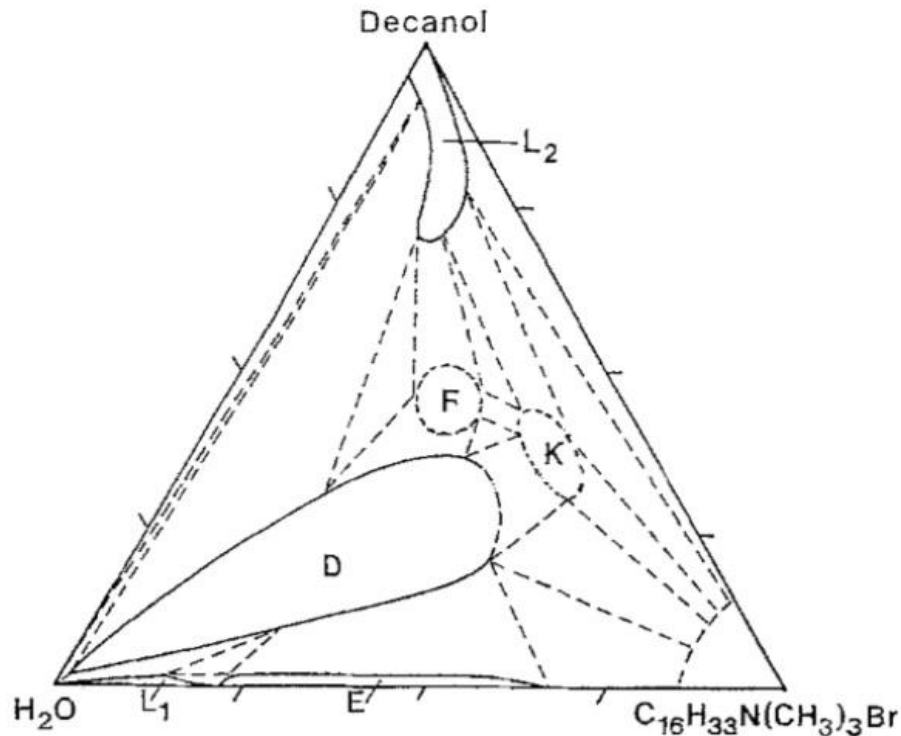


Fig. 5 ^[8] Diagrama ternario de fases del sistema CTAB/Agua/Decanol. Las mesofases son las siguientes: hexagonal (E), hexagonal inversa (F), lamelar (D), cristalina (K) e isotrópicas (L₁ y L₂).

II.4 Propiedades de la luz y Birrefringencia

La luz es la parte de la radiación electromagnética que está conformada por fotones con comportamiento dual onda-partícula, y que se clasifica según su longitud de onda o frecuencia. El espectro de la luz visible que puede ser percibido por el ojo humano, se extiende de 400 nm a 750 nm entre las regiones del ultravioleta y del infrarrojo.

Los principales parámetros de la luz visible son la intensidad, la frecuencia, la longitud de onda, la polarización y la fase.^[13] Cabe recordar que la frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda, y cuales quiera de ellas se puede emplear para estudiar las propiedades de la luz al pasar por diferentes medios.

La intensidad se define como la cantidad de flujo luminoso que emite una fuente por unidad de ángulo sólido, y sus unidades son de potencia por unidad de área (watts/m²).

Por otro lado, la polarización es un fenómeno que puede producirse en las ondas electromagnéticas, por la cual, el campo eléctrico oscila sólo en un plano determinado denominado plano de polarización. Este plano puede definirse por dos

vectores, uno de ellos paralelo a la dirección de propagación de la onda y otro perpendicular a esa misma dirección, el cual indica la dirección del campo eléctrico.

En una onda electromagnética no polarizada, al igual que en cualquier otro tipo de onda transversal sin polarizar, el campo eléctrico oscila en todas las direcciones normales a la dirección de propagación de la onda.

En este sentido, un polarizador actúa como un filtro para permitir que solo la luz que oscila en una orientación preferencial pase. Por otro lado, la fase es una medida de la diferencia de tiempo entre dos ondas senoidales. Aunque la fase es una diferencia verdadera de tiempo, siempre se mide en términos de ángulo, ya sea en grados o radianes. ^[13]

Por otro lado, es bien sabido que cuando la luz viaja en el vacío o en el aire, no cambian sus atributos. Sin embargo, cuando pasa de un medio transparente a otro se produce un cambio en su dirección debido a la distinta velocidad de propagación que tiene la luz en los diferentes medios materiales. A este fenómeno se le llama refracción.

Algunos materiales incluso tienen la propiedad de doble refracción, y la luz entrante se divide en diferentes ejes ópticos (direcciones donde la velocidad de la luz es diferente), es decir, presentan birrefringencia.^[13]

El fenómeno de birrefringencia es ocasionado por cambios en el índice de refracción del medio debido a distintas orientaciones cristalinas del sistema. Al atravesar un haz de luz un medio con distintas orientaciones cristalinas, se genera un rayo ordinario y otro extraordinario como se muestra en la fig. 6.

Cuando los rayos ordinarios y extraordinarios pasan por otro polarizador, la luz se recombina, con lo que se obtiene interferencia, que es la superposición de dos o más ondas que tiene lugar *en un punto* cuando es alcanzado por varias ondas a la vez. Esto provoca que se observen diferentes colores en este tipo de materiales.

Las características de la imagen que se obtienen debido a la birrefringencia y los defectos, que se describirán con mayor detalle en la siguiente sección, proporcionan información sobre los CL que es bastante útil para comprender su estructura.

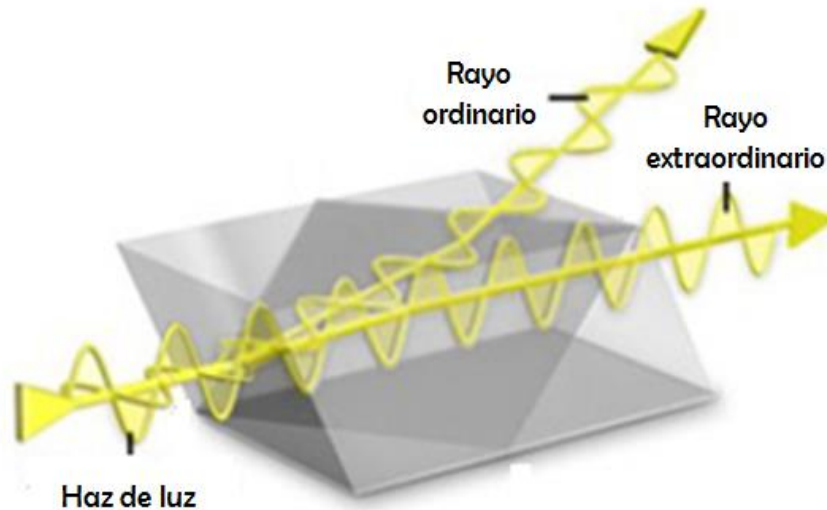


Fig. 6^[14] Representación esquemática del fenómeno de birrefringencia.

Finalmente, otra de las propiedades ópticas que son importantes en el estudio de sistemas líquido cristalinos es la transmitancia. Se sabe, que los CL tienen la capacidad de cambiar la longitud de onda (color) que se transmite a lo largo del material como consecuencia de la alineación de las moléculas en el medio. Los gráficos que permiten identificar estos cambios se conocen como espectros de transmisión. Cabe señalar que este parámetro puede ser fácilmente estudiado empleando polarizadores y analizadores, que permiten cierta selectividad en la longitud de onda que se quiere observar. Este comportamiento es el que ha dado lugar a las múltiples aplicaciones electro-ópticas de estos compuestos.

II.5 Microscopia Óptica con Luz Polarizada (MOLP) y texturas ópticas de los cristales líquidos.

Por otra parte, la resolución del ojo humano es aproximadamente de 0.1 a 0.2 mm, observando a una distancia de 30 cm,^[15] por lo que se han creado instrumentos capaces de superar esta limitante para estudiar el mundo que nos rodea de menores dimensiones.

Uno de estos instrumentos que es parte de la óptica clásica es el microscopio óptico que puede alcanzar un poder de resolución de 200 nm usando luz visible,^[15] y consta de 2 lentes: el objetivo y el ocular que tienen distancias focales cortas. El objetivo está colocado cerca del objeto, y forma una imagen real y ampliada. Esta imagen sirve como el objeto para el ocular, que actúa como un amplificador y forma

una imagen virtual en el infinito. Así, tanto el objetivo como el ocular contribuyen a la amplificación del microscopio.^[16]

Para lograr observar muestras mediante esta técnica existen diferentes tipos de microscopios y accesorios, dependiendo de la naturaleza de la muestra es que se elige el más adecuado. De acuerdo a los fines del presente trabajo, se empleó un microscopio con luz polarizada y transmitida debido a la presencia de birrefringencia y transparencia en los CL.

Para esto, hay dos polarizadores cruzados en un microscopio con luz polarizada que son prismas de Nicol o prismas de Glad-Thompson, ambos compuestos de calcita, y están colocados para orientarse de manera perpendicular entre sí como se muestra en la fig. 7.

La dirección de polarización de la luz se orienta de acuerdo al primer polarizador, de modo que sólo las ondas alineadas a éste pueden atravesarlo.^[17] Al pasar por una muestra birrefringente, el haz se desvía en 2 direcciones y se recombina al atravesar el segundo polarizador, también llamado analizador.



Fig. 7 ^[18] Configuración básica de un microscopio óptico con luz polarizada.

Por lo anterior, la MOLP es la técnica más usada para analizar la textura óptica de los CL, ya que en primer lugar se espera que presenten birrefringencia, y posteriormente, se analizan otras características más específicas de cada mesofase expuesta de CL.

La mayoría de los cristales sólidos, particularmente los de origen natural, poseen defectos que pueden existir como fallas localizadas y pequeñas desorientaciones en la estructura o, en algunos casos, discontinuidades estructurales extensivas en las que se ve afectada toda la estructura cristalina.

Los CL debido a que poseen cierto grado de ordenamiento posicional, son similares a los sólidos en que exhiben una amplia variedad de defectos y discontinuidades en sus estructuras macroscópicas. Además, dado que los CL también pueden presentar características similares a los fluidos, pueden mostrar fuertes cambios en el orden de orientación, lo que da como resultado la formación de dislocaciones que no suelen encontrarse en los sólidos.

Dichos defectos generan la textura óptica con la que es posible identificar estructuras características en cada mesofase. Entonces, además de la presencia de birrefringencia, la textura óptica nos proporciona información para conocer la naturaleza de los CL^[17] e identificar el tipo de estructura o arreglo molecular.

De manera particular, el defecto que caracteriza a la mesofase hexagonal es la textura cónica focal o tipo abanico, que suele ser frecuente cuando las moléculas forman fuertes uniones a las superficies de la preparación de la muestra o a los puntos de nucleación. Esto es, alrededor de un punto de nucleación, las moléculas adoptarán una disposición similar a un ventilador radiante dentro del cual se conservan tanto el espesor como el paralelismo de las capas; por lo tanto, las capas deben curvarse y/o doblarse alrededor de este punto.^[17]

Para centros de nucleación extendida que chocan entre sí, se forman capas que se superponen formando líneas hiperbólicas de discontinuidad óptica.^[17]

De entre los fenómenos observados al estudiar CL, se ha reportado que cuando las moléculas en la unión de las capas de crecimiento están desorganizadas, esta sección aparecerá oscura cuando se observa entre polarizadores cruzados.

A medida que se agrega cada capa, las secciones oscuras formarán una hipérbola. En la dirección perpendicular al plano que contiene la hipérbola, se forma otra línea de discontinuidad óptica, ya que las moléculas son paralelas o perpendiculares a los polarizadores. Esta línea es el borde de una discontinuidad elíptica como se puede observar en la fig. 8.^[17]

En el caso de celdas cristalinas que contienen CL, los defectos cónicos focales se forman muy fácilmente cuando la distancia entre los vidrios de la celda es mayor a $3\text{-}4\ \mu\text{m}$.^[17] Lo anterior implica que para muchas aplicaciones, se deben formar películas muy delgadas para evitar este tipo de defectos, como es en el caso de las pantallas LCD.

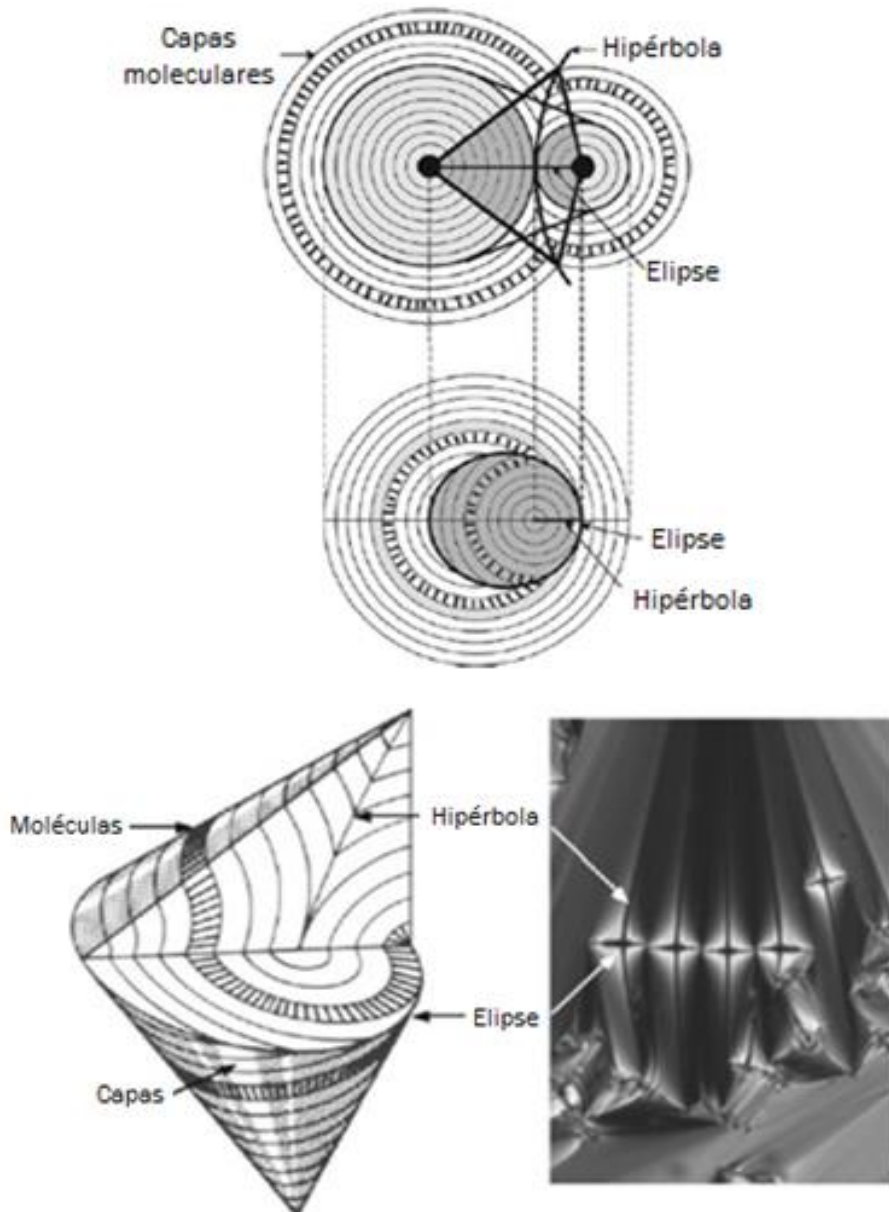


Fig.8^[17] Representación gráfica de la textura óptica de mesofases hexagonales.

En la fig. 9 se ejemplifican algunas imágenes de mesofases hexagonales que se han reportado en la literatura.

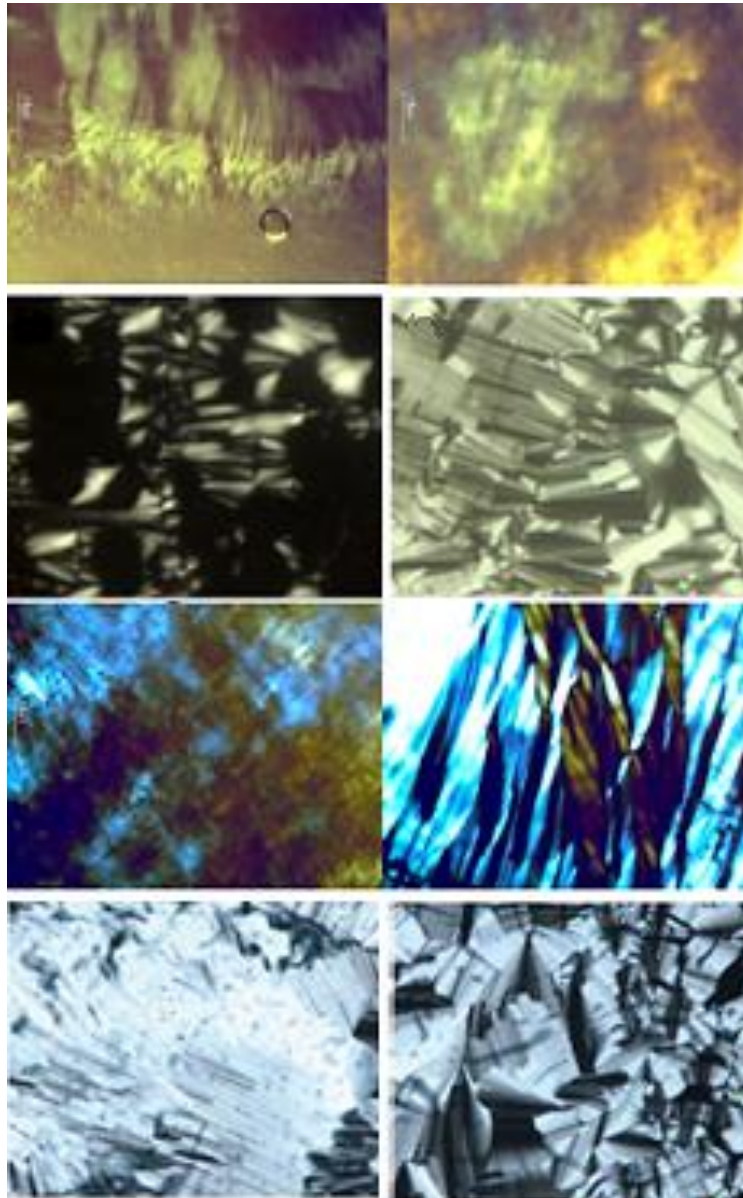


Fig. 9^[19] Imágenes de mesofases hexagonales reportadas en la literatura observadas a través de MOLP.

La mesofase hexagonal también puede presentarse como hexagonal inversa y su textura óptica es similar en ambos casos. La diferencia entre ellas es que la fase continua de la hexagonal normal es polar, mientras que en la hexagonal inversa es apolar, por lo que los anfífilos se invierten. Imágenes representativas de estas mesofases tomadas de las referencias 19 y 20 se muestran en las figuras 9 y 10.

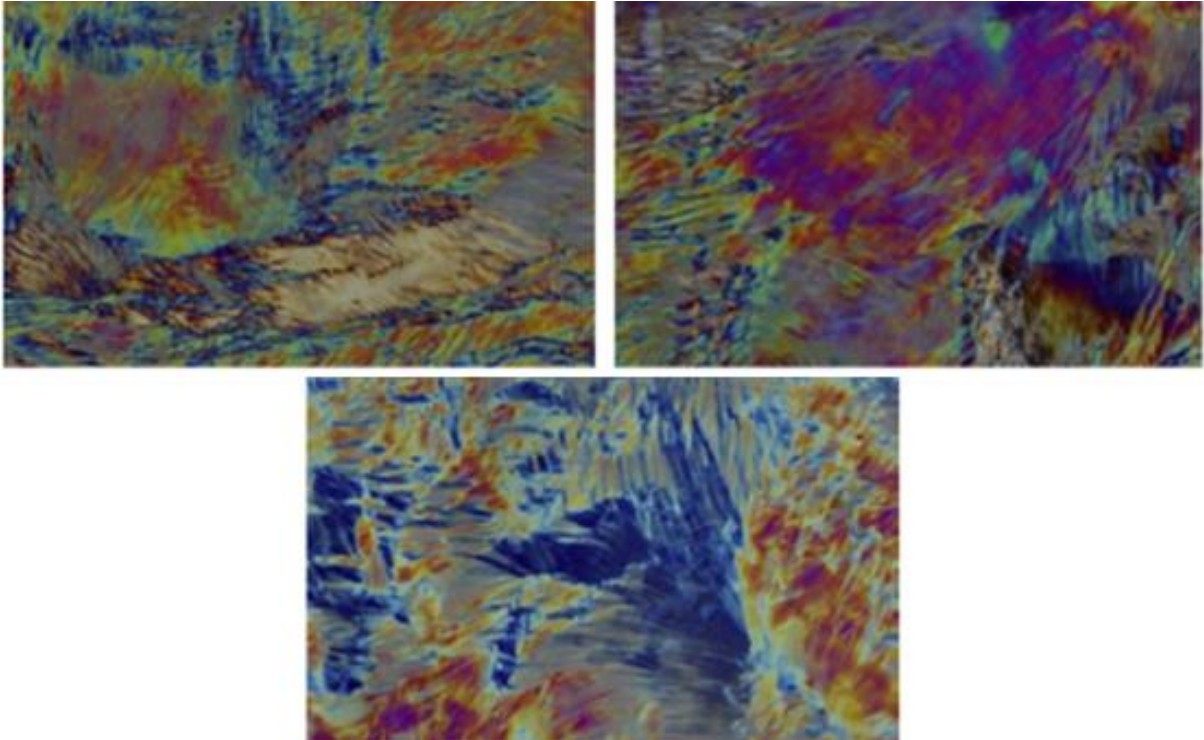


Fig. 10^[20] Imágenes de mesofases hexagonales inversas reportadas en la literatura observadas a través de MOLP.

La mesofase lamelar, al ser observada con MOLP muestra una textura típicamente rayada o tipo mosaico, y los bordes se pueden plegar en vesículas esencialmente glóbulos esféricos, también llamados esferulitas que se forman a partir del punto de nucleación como se puede ver en la fig. 11. Estos arreglos son típicamente liposomas, y exhiben un característico patrón en forma de cruces ^[2], el cual es resultado de la reorganización concéntrica de las capas planas.^[21] Por ejemplo, se han reportado en la literatura las imágenes de MOLP de la fig. 12, en relación a la mesofase lamelar.

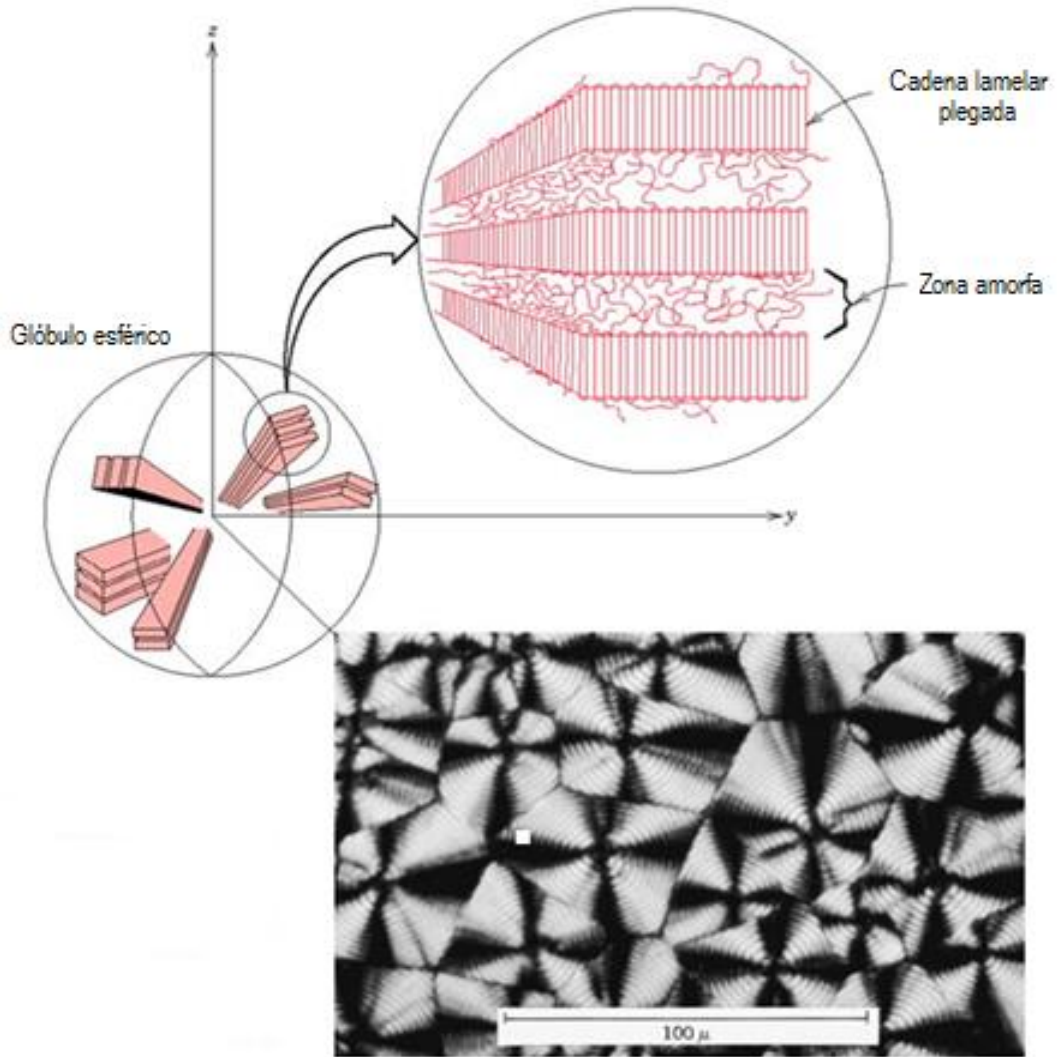


Fig.11^[22] Representación gráfica de la textura óptica de mesofases lamelares. Formación del patrón de cruces característico.

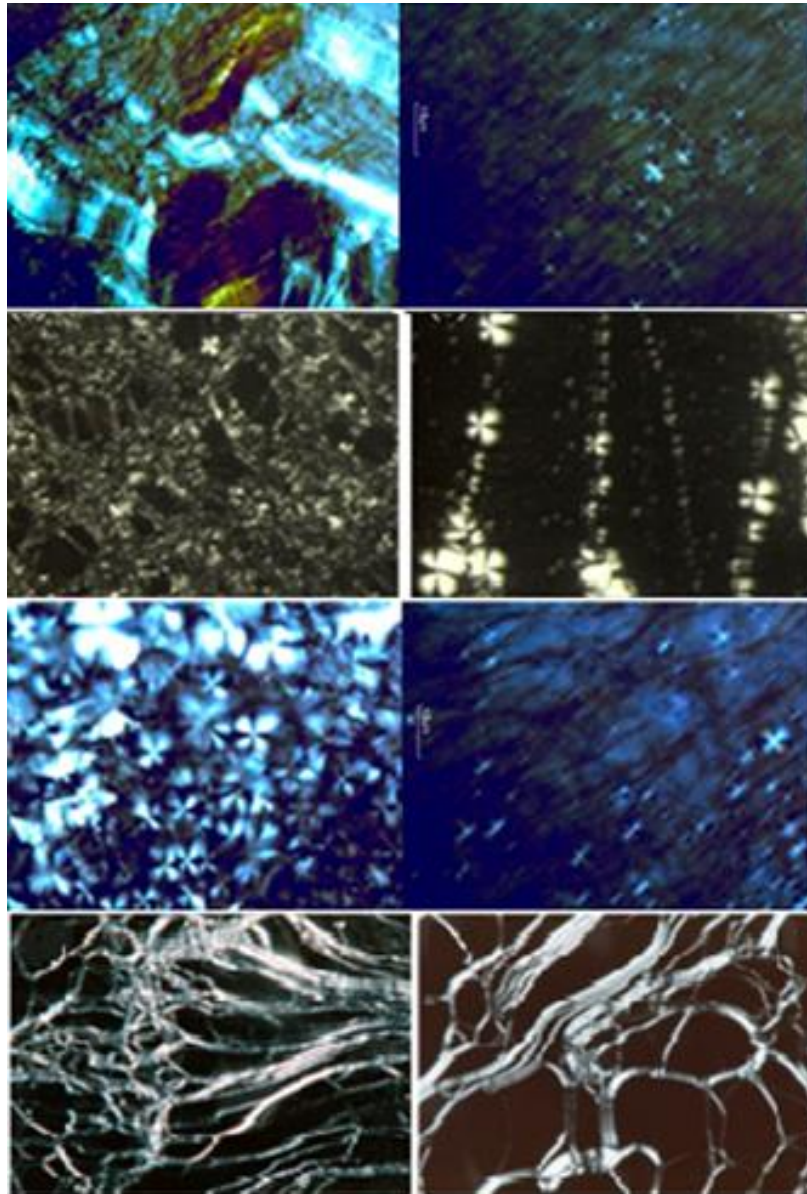


Fig. 12^[23] Imágenes de mesofases lamelares reportadas en la literatura observadas a través de MOLP.

La mesofase cristalina se desarrolla a partir de una contracción de la red hexagonal que confiere una estructura similar a la de una espina con rotación restringida^[21], en donde algunas pueden estar más inclinadas que otras.^[24] En la fig. 13 se presenta un ejemplo reportado de esta estructura.

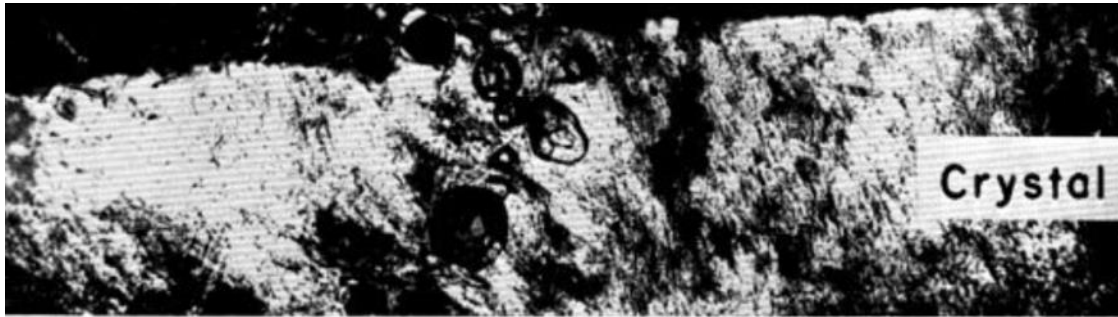


Fig. 13^[25] Imagen de una mesofase cristalina reportada en la literatura observada a través de MOLP.

II.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y secado de punto crítico

Para estudiar la materia más allá de la óptica clásica se recurre a la técnica de SEM, la cual, tiene mucha mayor resolución que un microscopio óptico porque utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de muestras sólidas. Las señales que se obtienen en los microscopios electrónicos de barrido de última generación que se derivan de las interacciones con la muestra, revelan información sobre la superficie, incluida la morfología externa, la composición química, la estructura cristalina y la orientación de los granos que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie y generan una imagen bidimensional que muestra las variaciones espaciales de las propiedades arriba mencionadas.

Los electrones acelerados en SEM transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones con la muestra. Estas señales incluyen electrones secundarios que proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra, electrones retrodispersados que generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial, electrones difractados que se utilizan para determinar las estructuras cristalinas y orientaciones de los granos en el material, espectrometría de energía dispersiva de rayos X que detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra, etc.^[26]

Un microscopio electrónico de barrido se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna que se encuentra al vacío. En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes

electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra (fig. 14).

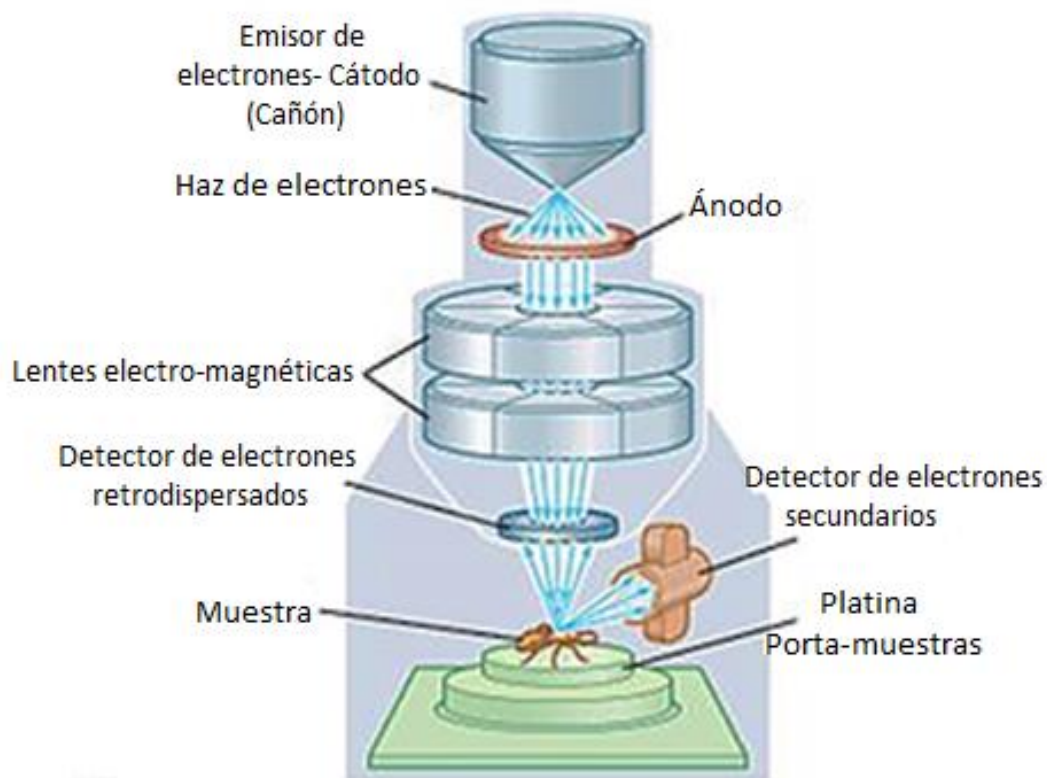


Fig. 14 ^[27] Representación esquemática básica de un microscopio electrónico de barrido.

Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan las diferentes señales que son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial del material.^[27] Todo el conjunto de puntos de diferente intensidad, que forma claro-oscuros, constituye la imagen de SEM. Es por esto, que la imagen no es una “verdadera imagen” sino un mapa de interacciones de la superficie.^[15]

Para analizar muestras mediante SEM, éstas deben estar preparadas para resistir las condiciones de vacío y el haz de electrones de alta energía. Lo anterior, implica que la muestra debe ser conductora y estar en estado sólido.

En el caso de las muestras no conductoras, éstas adquieren carga cuando son barridas por el haz de electrones, y especialmente en el modo de imágenes de electrones secundarios, esto causa fallas en la adquisición de la imagen de la

muestra. Por esto, los materiales no conductores generalmente se recubren con un depósito ultrafino de material conductor eléctrico, que se deposita en la muestra ya sea por pulverización catódica de bajo vacío o por evaporación de alto vacío. Los materiales conductores actualmente en uso para el revestimiento de muestras incluyen oro, oro/paladio, platino, iridio, tungsteno, cromo, osmio y carbón.^[28]

Dentro de los cuidados que hay que tener durante la preparación de muestras está considerar que el recubrimiento con metales pesados puede aumentar la relación señal/ruido para muestras de bajo número atómico, y que la emisión de electrones secundarios es mejor para materiales con alto número atómico. Finalmente, una vez depositado el recubrimiento conductor, éste se debe conectar a tierra para evitar la acumulación de carga electrostática.

SEM permite caracterizar una amplia variedad de materiales, algunos ejemplos son: materiales nano-estructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas y biomateriales, entre otros. Algunos materiales restrictivos para realizar análisis por SEM son aquellos con propiedades magnéticas, a menos que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención.^[27]

Por otro lado, debido a que las muestras deben estar en estado sólido, se requiere que estén totalmente secas ya que de lo contrario, la baja presión en SEM causaría que el agua (y otros líquidos o gases volátiles) se extraigan violentamente de la muestra alterando la estructura de la misma y dañando el equipo de medición.

La mayoría de las muestras sólidas que tengan características de humedad se pueden secar al aire o en un desecador de vacío, sin que su estructura sufra alteración alguna. Sin embargo, la estructura de los CL que contienen agua se deformaría si se dejan secar al aire, ya que las fuerzas generadas durante la salida del agua causarían daños estructurales, y por tanto, cambios en el orden molecular original.

Según los valores de presión y temperatura crítica del agua (228.5 bar y 374 °C), si una muestra contiene agua no puede ser secada mediante métodos tradicionales, ya que los valores tan altos de presión y temperatura podrían destruirla. Así entonces, para materiales con alto contenido de agua que requieren ser secadas manteniendo su estructura morfológica intacta, se emplea la técnica de punto crítico. Así, la muestra es transferida a un agente apropiado, llamado fluido transicional, tal como es el dióxido de carbono (CO₂), cuyos valores de punto crítico son considerablemente más ventajosos (73.8 bar y 31 °C) como se puede observar en su diagrama de fases en la fig. 15, se compara con otras sustancias comunes

que tienen constantes críticas altas que podrían causar un daño térmico en las muestras en vez de secarse solamente.^[30]

Durante este proceso de secado debe superarse el límite entre la fase "líquido-gas" para evitar los efectos nocivos de la transición. En el caso del dióxido de carbono (CO_2), el líquido pasa directamente a la fase gas si la temperatura se eleva por encima de la temperatura crítica. Así, el CO_2 líquido se transforma en vapor sin cambio de densidad y, por lo tanto, sin efectos de tensión superficial o fuerzas de deformación que distorsionen la morfología y la estructura intrínseca del material.^[29]

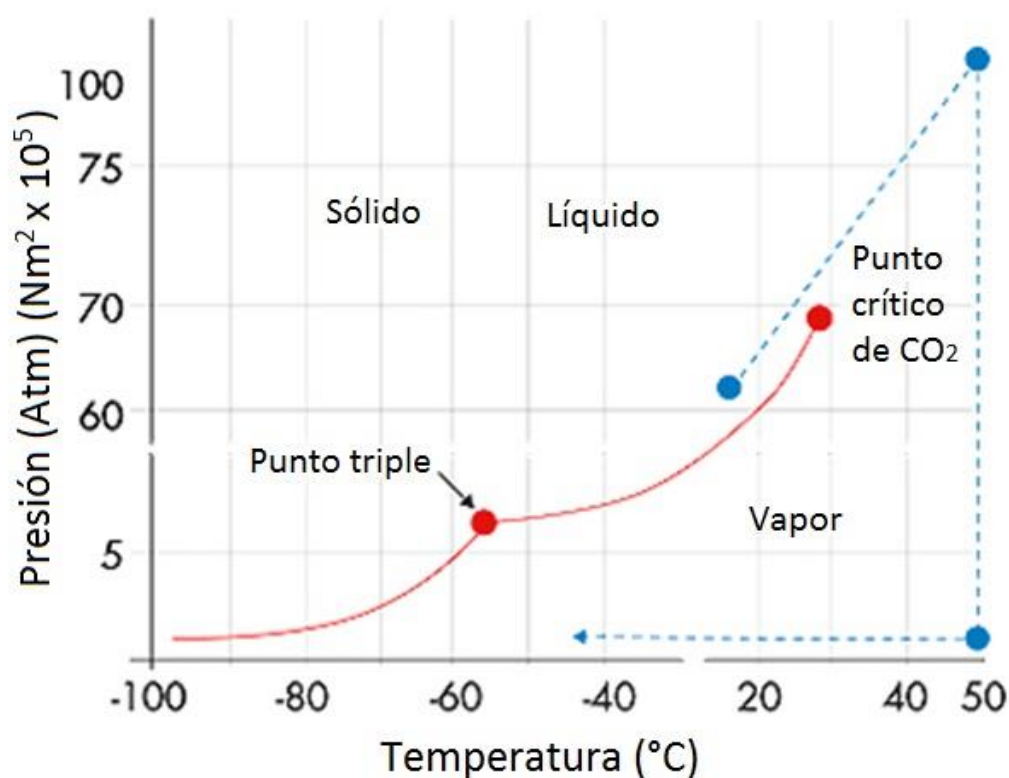


Fig. 15^[31] Diagrama de fases del dióxido de carbono, $P=P(T)$.

II.7 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia es una técnica que se basa en la interacción de la radiación ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarroja (IR) con un material para estudiar sus propiedades ópticas. Al pasar un haz de luz a través de la muestra que se quiere analizar, se mide la transmitancia o absorbancia en función de la longitud de onda. La transmitancia se refiere a la cantidad de luz que atraviesa una muestra y se

expresa como P/P_0 , donde P_0 es la intensidad medida del blanco o referencia y P es la intensidad medida de la muestra. De manera general, para una muestra líquida, la absorbancia es el cologaritmo de la transmitancia, y está relacionada con la distancia que recorre el haz de luz dentro de la muestra y la concentración del analito de acuerdo a la relación de Lambert-Beer. En el caso de películas delgadas, los espesores convencionales son tan pequeños (del orden de micras) que los espectros de absorbancia o transmitancia se pueden medir de manera directa cuando se coloca el material sobre un sustrato transparente (plástico, vidrio o cuarzo, según sea conveniente) como se puede observar en la fig. 16.

Aunque esta técnica se aplica principalmente para estudiar las transiciones electrónicas de un sistema conjugado entre su estado basal y su estado excitado a diferentes longitudes de onda, en este trabajo la técnica se empleó para estudiar el fenómeno de la transmitancia cuando la luz de diferentes longitudes de onda atraviesa una película formada con las mesofases obtenidas.

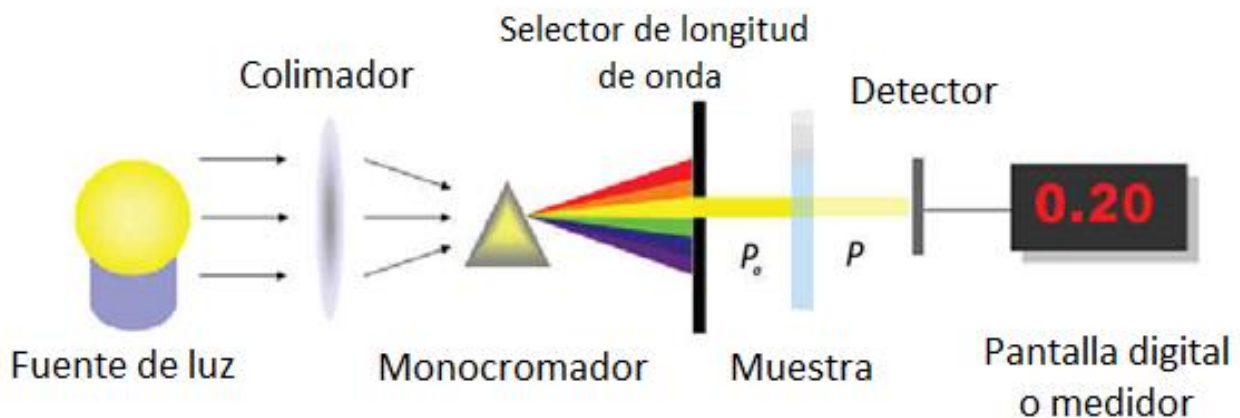


Fig. 16 ^[32] Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro UV- Visible.

Ya que la luz cambia de dirección al pasar por un medio direccional como el de los CL, se empleó un sistema de doble polarización. En el arreglo propuesto, el primer polarizador se mantuvo fijo y el segundo se varió en dos diferentes ángulos (paralelo y perpendicular) con respecto al primero, para estudiar los cambios en la dirección del vector de polarización ocasionados por el medio. Como resultado, la intensidad luminosa transmitida por el sistema variará con el ángulo de giro, de tal manera que la intensidad (o transmitancia) crecerá o decrecerá según el tipo de material, y la longitud de onda incidente.

II.8 Termogravimetría (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registran los cambios en la masa de la muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. La representación gráfica del cambio de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Las pérdidas de masa registradas por esta técnica se deben principalmente a reacciones químicas (descomposición y separación del agua de cristalización, combustión, reducción de óxidos metálicos) o a transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación).

Los equipos de TGA están conformados por una microbalanza sensible, también llamada termobalanza, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces reactiva si es necesario, y un sistema computarizado para el control del instrumento, la adquisición y el procesamiento de datos (fig. 17).

La microbalanza que se usa en este equipo es sumamente sensible. El soporte o brazo donde se coloca la muestra se encuentra alojado en el horno, mientras que el resto de la balanza está completamente aislada térmicamente. La pérdida de masa de la muestra dentro del equipo provoca una desviación del brazo, la cual es compensada mediante un arreglo electro-óptico acoplado a un sistema de retroalimentación. En base a la sensibilidad de la balanza, se obtiene una señal eléctrica que se transforma en una curva que representa los cambios de masa del material como función de la temperatura.^[33]

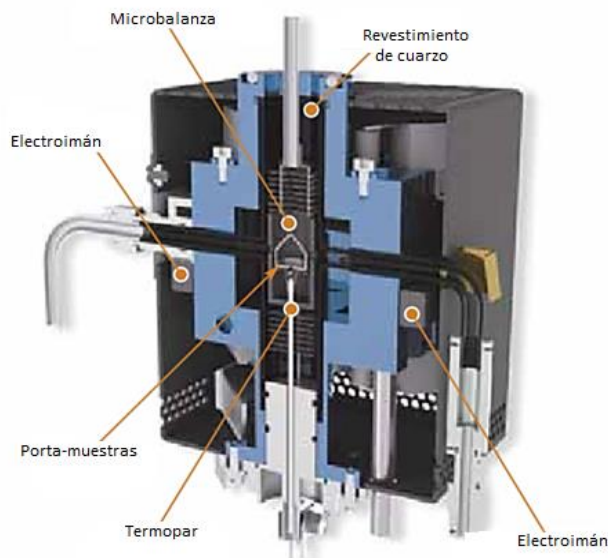


Fig. 17 ^[34] Esquema de un equipo de TGA.

Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes.

En el presente estudio fisicoquímico, la técnica de TGA fue empleada para describir el comportamiento térmico de las fases obtenidas del CL, el cuál fue complementado con otro estudio térmico.

II.9 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

DSC es una técnica cuantitativa de análisis térmico en la que se mide la diferencia de flujo de calor entre una muestra y la referencia en función de la temperatura cuando ambas se someten a un programa de temperatura controlada.

La universalidad de la técnica de DSC se basa en que, prácticamente todos los materiales sólidos y líquidos, presentan procesos térmicos que involucran cambios en su entalpía o calor específico.

Las temperaturas de transiciones y los fenómenos cinéticos se determinan casi siempre como temperaturas de inicio. Una temperatura de inicio se define como aquella a la cual una línea tangente a la línea de base interseca otra línea tangente a la pendiente de transición. ^[35]

Esta técnica puede proporcionar información sobre los procesos endotérmicos y exotérmicos que pueden llevarse a cabo en el sistema de estudio, como pueden ser: capacidad calorífica, transición vítrea, temperaturas de fusión y evaporación, cristalización, oxidación (en caso de que la atmosfera deje de ser inerte), entre otros procesos.

Para llevar a cabo un análisis de DSC, la muestra se coloca en una bandeja de aluminio. La bandeja de muestra, así como la de referencia vacía se colocan en soportes pequeños dentro de la cámara del calorímetro. Los sensores de temperatura (termopares) se encuentran debajo de los soportes como se ilustra en la fig. 18.

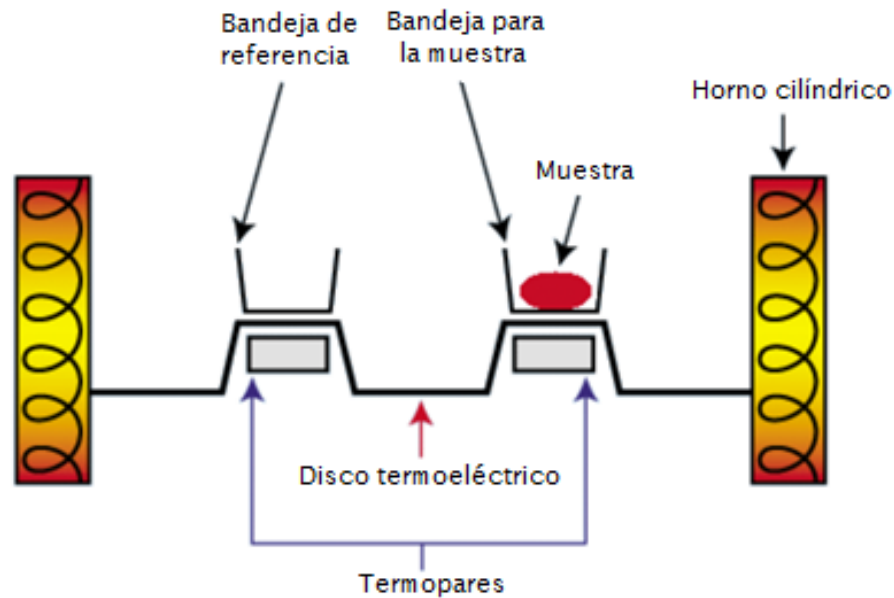


Fig. 18 ^[35] Esquema de un calorímetro diferencial de barrido.

Las mediciones de DSC se pueden realizar de dos maneras: midiendo la energía eléctrica suministrada a los calentadores debajo de las bandejas necesarias para mantener las dos bandejas a la misma temperatura (compensación de potencia) o midiendo el flujo de calor (temperatura diferencial) en función de la temperatura. El calorímetro finalmente emite el flujo de calor diferencial entre la bandeja con la muestra y la bandeja de referencia vacía. ^[36]

DSC es una técnica muy sensible y exacta por lo que al llevar a cabo el análisis de resultados se debe tomar en cuenta que es posible encontrar señales ajenas a verdaderos cambios en el flujo de calor, lo cual podrían llevar a una interpretación errónea. Los errores más comunes se pueden atribuir a un cambio abrupto de la transferencia de calor entre la muestra y la bandeja, o entre la bandeja y el sensor, a la entrada de aire frío en la celda de medición, a efectos eléctricos, abruptos aumentos de la presión de vapor de la muestra, o a la contaminación de los sensores causada por residuos de muestra.

Además, también se debe tener en cuenta que las transiciones débiles alrededor de 0°C indican la presencia de exceso de agua en la muestra, o el paso del gas de purga. ^[37]

Hay tres tipos de instrumentos para DSC: DSC de potencia compensada, DSC modulada y DSC de flujo de calor. Cada una genera un gráfico de potencia o flujo

de calor en función de la temperatura, que se denomina termograma, al igual que en TGA.^[33]

II.10 Propiedades eléctricas

Como ya se mencionó, los CL tienen un gran atractivo en muchas áreas de la ciencia y la ingeniería, así como en la tecnología de dispositivos. Debido a la presencia de propiedades físicas anisotrópicas y la tendencia inherente al alineamiento de las moléculas de los CL, se usan ampliamente para diseñar dispositivos electro-ópticos.

Las propiedades físicas anisotrópicas de los materiales líquido cristalinos dependen en gran medida de la estructura química de las moléculas y del ordenamiento que adopten.

Las moléculas de CL son extremadamente sensibles a la aplicación de un campo eléctrico. Esta propiedad permite importantes aplicaciones, principalmente en tecnologías de dispositivos ópticos.^[38]

Una de las principales aplicaciones de los dispositivos basados en CL han sido las “ventanas inteligentes”, comúnmente usadas en aviones porque cambian en automático de opaco a transparente, o viceversa, utilizando campos eléctricos. Otras aplicaciones de suma importancia con el mismo fundamento de funcionalidad son los dispositivos de visualización y componentes de almacenamiento óptico.

Para la fabricación de dichos dispositivos es esencial obtener una alineación estable y uniforme de las moléculas de CL en una escala macroscópica, lo cual depende del tipo de CL y sustrato, su aplicación, y la diferencia de potencial que se aplica.

Típicamente, la alineación de las moléculas de CL requieren la modificación o el acondicionamiento de un sustrato sólido de modo que su interfaz con el CL tenga alguna acción de anclaje que dé como resultado una orientación plana (tangencial) u homeotrópica (perpendicular) del vector director del CL (eje de simetría) con respecto a la interfaz. Tal acondicionamiento se lleva a cabo en un sustrato que tiene una capa eléctricamente conductora, comúnmente óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés indium tin oxide) o vidrio recubierto con ITO. Esta superficie modificada se considera el sustrato conductor por excelencia para aplicaciones electro-ópticas, debido a su brecha de energía y a su gran transparencia óptica que permite aplicar un campo eléctrico para orientar las moléculas de CL en una dirección preferencial, o permitir el paso de la luz para estudiar las propiedades ópticas del material.^[39]

Con base en lo anterior, las pantallas LCD consisten de dos placas planas que contienen una película de CL (entre otros componentes), entre las cuales se aplica una diferencia de potencial para producir cambios en el ordenamiento de las moléculas. Estos cambios en la dirección de las moléculas, producen cambios en la dirección de propagación de la luz con lo que cambia el estado de iluminación de un sistema. ^[39]

La unidad fundamental de las pantallas LCD es el píxel de CL que puede funcionar en un estado claro u oscuro. Como se puede observar en la fig. 19, un píxel típico consiste en una fuente de luz, dos polarizadores girados 90° uno con respecto al otro, dos sustratos conductores y transparentes recubiertos con una capa de alineación que también se orienta a 90° una con respecto a la otra, y la capa de CL.

La luz polarizada se orienta en el primer polarizador. Conforme pasa a través del medio, va siguiendo el giro del vector director del CL y esto le permite pasar por el segundo polarizador (analizador) y emitir al otro lado del píxel. En el estado oscuro, se aplica un campo eléctrico a través del píxel, orientando las moléculas de CL en dirección perpendicular a los sustratos. La luz polarizada plana pasa a través de la capa de CL en sentido paralelo al eje óptico de las moléculas y no se gira, por lo tanto, no puede pasar a través del analizador y emitirse. Los estados claro y oscuro también se denominan estados de apagado y encendido, respectivamente, en referencia al uso del campo eléctrico para reorientar al vector director del CL. ^[40]

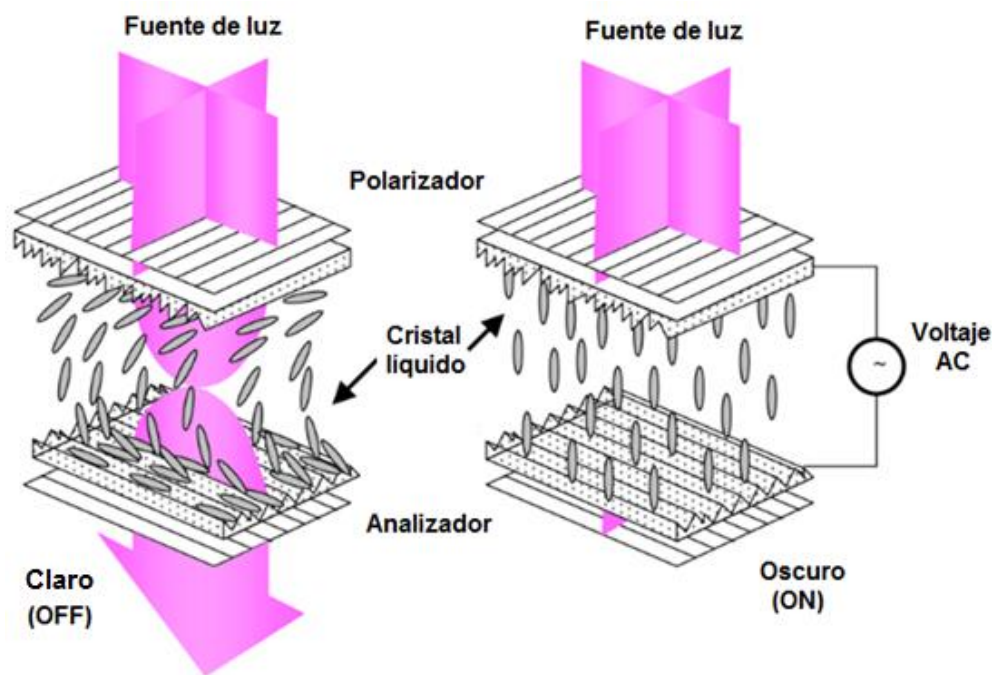


Fig.19 ^[40] Representación esquemática de un píxel de cristal líquido en los estados claro (OFF) y oscuro (ON).

Si se hace incidir luz blanca hacia dos polarizadores que contienen un CL en ausencia de un campo eléctrico aplicado, lo que se observará es una sola señal de absorbancia o transmitancia que dependerá de los ángulos de los polarizadores entre sí, y del trayecto de la luz en el medio del CL. Si ahora la luz que incide se barre en un intervalo amplio de longitudes de onda, lo que se tendrá es una curva de absorbancia o transmitancia que puede cambiar para cada longitud de onda en función del arreglo interno o mesofase del CL. Lo anterior, puede reflejar el tipo de distancias intermoleculares del sistema, ya que las longitudes de onda de tamaño pequeño (o altas frecuencias) podrán viajar más fácilmente a través del material, que aquellas que posean un intervalo de longitud de onda mayor (o frecuencias menores).

Finalmente, una curva de transmitancia óptica puede dar información de las regiones del espectro que pueden pasar, o no, a través de una celda de CL. Este fenómeno haría la función de un selector de longitudes de onda.

II.10.1 Capacitancia

La capacitancia es una propiedad de ciertos objetos que les permite almacenar una carga eléctrica, a través de un arreglo que se denomina capacitor o condensador eléctrico.

Un capacitor que almacena carga entre dos placas conductoras como respuesta a un campo eléctrico se conoce como capacitor de placa paralela. El espacio entre las placas de esos capacitores suele estar lleno con un aislante eléctrico o un material dieléctrico, el cual reduce la intensidad del campo eléctrico aplicado como función de una propiedad intrínseca del material que se conoce como permitividad o constante dieléctrica (ϵ) (fig. 20).^[16]

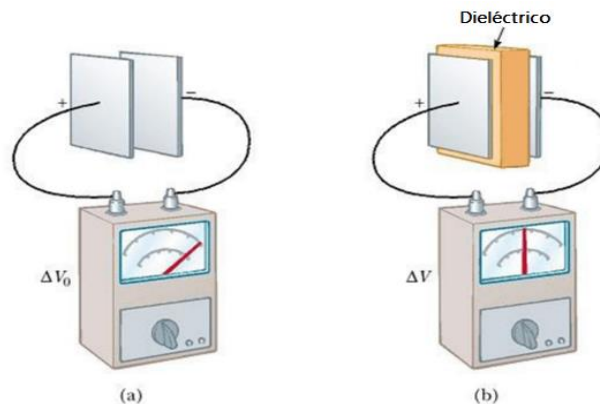


Fig. 20^[41] Capacitor cargado antes (a) y después (b) de la inserción de un dieléctrico entre las placas.

A manera de recordatorio, un material dieléctrico se considera un aislante, aunque puede presentar una respuesta eléctrica en presencia de un campo eléctrico.

En el caso de átomos o moléculas neutras, cuando se aplica un campo eléctrico externo, los electrones se mueven en dirección contraria a la del campo eléctrico y los núcleos se mueven en la dirección del campo eléctrico aplicado. Esos desplazamientos opuestos alejan las cargas positivas y negativas, con lo que se crean dipolos eléctricos dentro del dieléctrico (fig. 21). En la mayor parte de los dieléctricos, las magnitudes de las separaciones de las cargas, y en consecuencia las magnitudes de los momentos dipolares inducidos, son directamente proporcionales a la intensidad del campo eléctrico. ^[16]

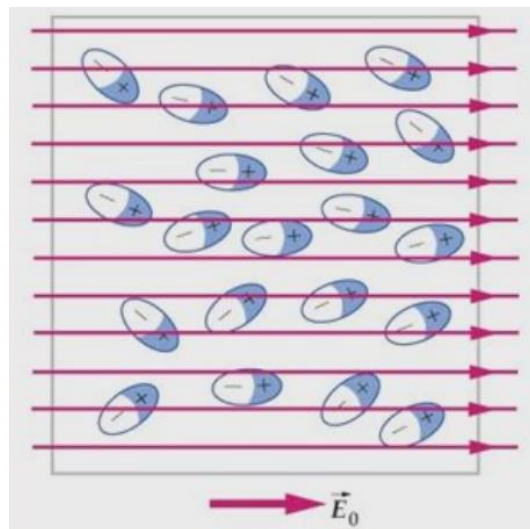


Fig. 21 ^[42] Un campo eléctrico puede producir distorsión y alineación molecular.

El reacomodo de las cargas positivas y negativas en direcciones opuestas por efecto del campo eléctrico implica que las distribuciones de cargas positivas y negativas en el dieléctrico ya no se compensan de una manera precisa. En consecuencia, habrá un exceso de carga fija positiva en una superficie de la capa de dieléctrico, y un exceso de carga fija negativa en la superficie opuesta. Entonces, se dice que la capa de dieléctrico está polarizada.

Las mediciones dieléctricas en función del campo aplicado a través de la celda hacen posible la descripción del fenómeno de polarización, que a su vez depende de la frecuencia empleada.

Existen cuatro mecanismos de polarización como resultado de aplicar un campo eléctrico externo:

- 1) Polarización por cargas espaciales. Desplazamiento macroscópico y superficial de las cargas libres que provienen de defectos, imperfecciones estructurales, iones e impurezas de tamaño pequeño (fig. 22a).
- 2) Polarización dipolar. Las moléculas que contienen dipolos se reorientan en la dirección del campo externo (fig. 22b).
- 3) Polarización iónica. Deformación elástica de los enlaces y separación de los centros de carga, que propicia la distribución uniforme de carga a todo el material y polariza los enlaces (fig. 22c).
- 4) Polarización electrónica. Desplazamiento de las cargas electrónicas de los átomos. Este efecto es pequeño y temporal (fig. 22d).^[43]

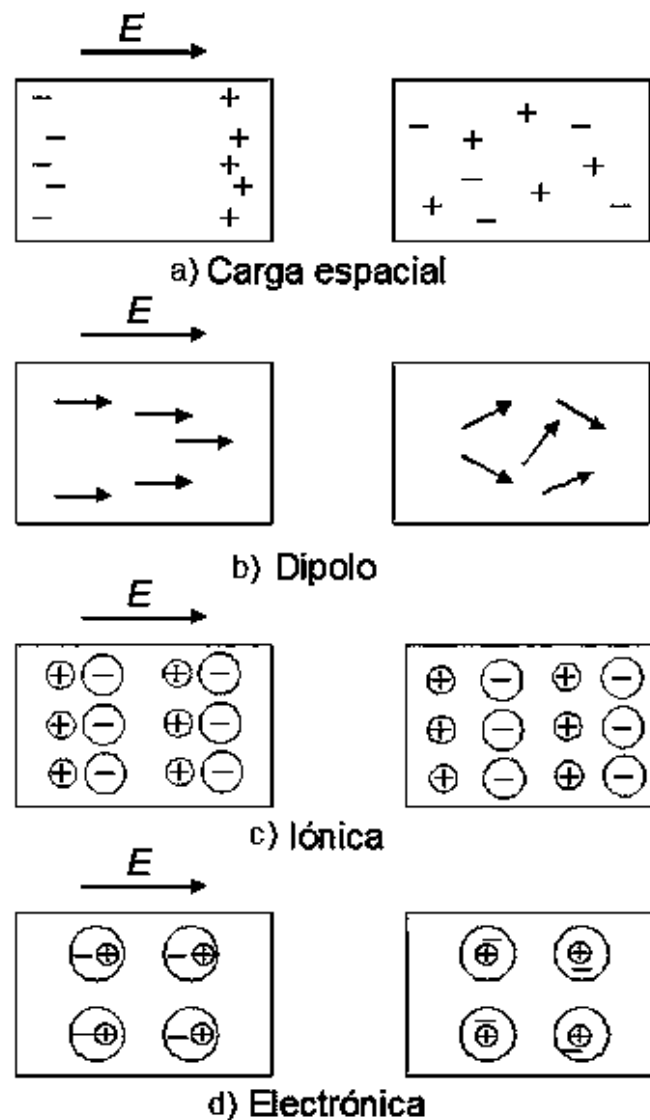


Fig. 22^[43] Mecanismos de polarización: a) carga espacial, b) dipolar, c) iónica y d) electrónica.

Los primeros dos mecanismos de polarización son fenómenos de relajación, mientras que los siguientes son fenómenos de resonancia.

Cuando se aplica una diferencia de potencial a un arreglo capacitivo que depende de la frecuencia (f) a través de su dependencia de una corriente alterna (AC), se dice que el capacitor se carga y se descarga constantemente como consecuencia de que se alternan las direcciones del campo eléctrico conforme al valor de f .

Cuando se estudia medios dieléctricos, una cantidad física importante que describe como un campo eléctrico afecta un medio dieléctrico es la constante dieléctrica ϵ . Este parámetro, determina la habilidad del material de polarizarse en presencia de un campo eléctrico externo. Cuando el campo eléctrico impuesto varía con el tiempo o es de tipo AC, existe una dependencia directa con la frecuencia, que indica el número de ciclos por segundo que cambia de polarización el campo. Como resultado, esta alternancia del campo eléctrico afecta la polarización de los átomos o moléculas dentro del material, y esto a su vez, cambia el valor de la constante dieléctrica del medio.

La curva de variación de la constante dieléctrica en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, o voltaje, se denomina curva de dispersión ^[44], y su forma típica se muestra en la figura 23.

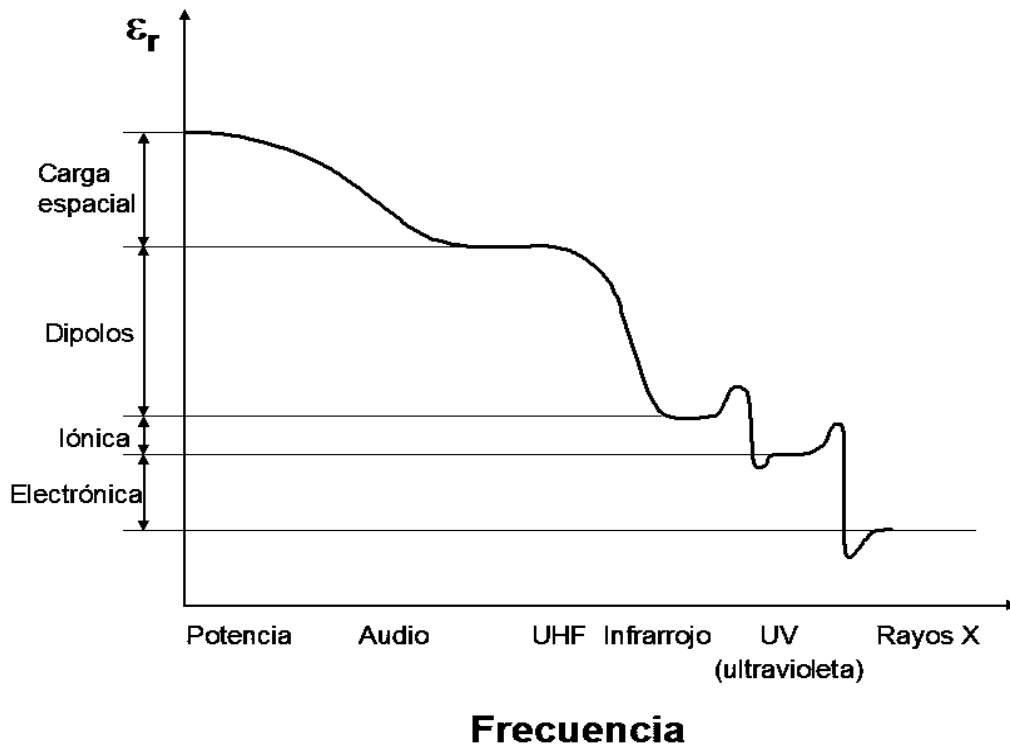


Fig. 23 ^[43] Curva de dispersión característica de la constante dieléctrica en función de la frecuencia.

De esta gráfica, se puede observar que la frecuencia del campo eléctrico activa o desactiva los distintos mecanismos de polarización. A muy bajas frecuencias la presencia de los cuatro mecanismos de polarización otorga al material una constante dieléctrica mayor. Sin embargo, conforme se incrementa la frecuencia, las contribuciones a la polarización desaparecen gradualmente, ya que el material pierde la capacidad de polarizarse y orientar sus dipolos, debido al aumento de la velocidad con que cambia el campo eléctrico.

Se ha reportado que los valores de la constante dieléctrica disminuyen gradualmente a medida que aumenta la frecuencia, revelando la polarización interfacial, lo que se puede deber a que la permitividad dieléctrica en la región de baja frecuencia (por debajo de 1 kHz) se ve afectada debido a la conductancia iónica.^[38] Por otro lado, de acuerdo a resultados ya reportados, se ha visto que valores dieléctricos a 100 kHz no se ven afectados por los efectos iónicos de baja frecuencia, así como por los efectos de alta frecuencia debido a la resistencia del sustrato ITO.^[38]

Como ya se mencionó, la polarización dipolar es muy importante en aplicaciones de CL, pues previo a la aplicación del campo eléctrico externo, generalmente ya existen dipolos permanentes, aunque se cumple el principio de electroneutralidad, y por tanto, el momento dipolar total es nulo. En sólidos y líquidos compuestos de moléculas polares, la diferencia entre la constante dieléctrica a frecuencias bajas y a frecuencias en el rango del visible es debida principalmente a la contribución de la polarizabilidad dipolar. Al reorientar un dipolo permanente en presencia de un campo eléctrico, éste vibrará alrededor de la dirección del campo, y mediante interacciones con su entorno, se relajará en la posición de la dirección del campo minimizando su energía potencial. La posibilidad de una molécula de reorientarse en un sólido depende de su forma y de la intensidad de las interacciones con su entorno.^[44] Para un arreglo de capacitor de placas paralelas, la constante dieléctrica efectiva ($\epsilon_{efectiva}$) se calcula con la siguiente ecuación^[45]:

$$\epsilon_{efectiva} = \frac{C d}{\epsilon_0 A}$$

Donde C es la Capacitancia, ϵ_0 la permitividad del aire en el sistema, d la distancia entre las placas y A es el área de superposición entre las placas, tal como se muestra en la fig. 24.

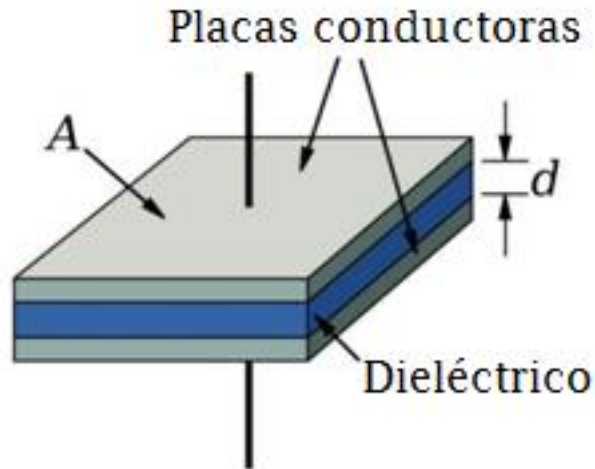


Fig. 24 ^[46] Placas conductoras con un dieléctrico en medio.

Otra forma de obtener la capacitancia es a través de su definición como elemento almacenador de carga, empleando la ecuación:

$$C = \frac{Q}{V}$$

Donde C es la capacitancia en faradios, Q la carga eléctrica en coulombs, y V el potencial eléctrico. Para un sistema que depende del tiempo, se tendrá que la carga $q=q(t)$. Así entonces, la corriente cambiará de polaridad con el tiempo dando lugar a la que se conoce como corriente alterna o AC, que es de tipo senoidal.

Un equipo actual que permite la medición de la capacitancia de un sistema se conoce como sistema o puente RLC (fig. 25). Los puentes RLC tienen un principio de funcionamiento muy sencillo que consiste en que el puente dispone de dos terminales llamadas "de corriente". Estas son conectadas al capacitor a medir para hacer circular por él una corriente alterna $I(t)$ con forma senoidal, donde la amplitud y frecuencia son determinadas por el usuario. Al circular esta corriente por el capacitor aparece entre las terminales de voltaje una diferencia de potencial V.

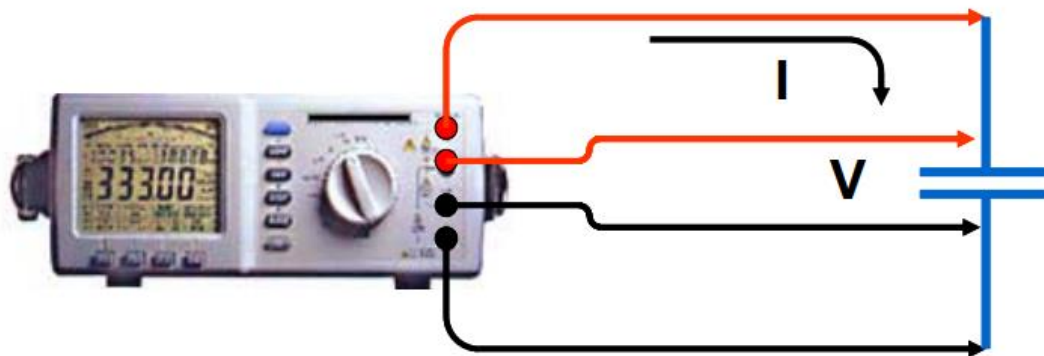


Fig. 25^[47] Esquema gráfico del principio de funcionamiento de un puente RLC.

El puente RLC mide adicionalmente la diferencia de fase θ que existe entre las señales de corriente I y voltaje V . Con esta información, el puente RLC realiza los cálculos necesarios para encontrar el valor del capacitor bajo medición, en base en la relación $Z=V/I$, que define la impedancia del capacitor. Generalmente, los puentes RLC trabajan a frecuencias de 60 Hz a 100 kHz, donde su frecuencia de operación óptima es 1 kHz.^[47]

Los tipos de CL que se usan en aplicaciones capacitivas usualmente son termotrópicos, incluso es común encontrar estudios en los que, además del voltaje se varía la temperatura. En el presente trabajo se empleó un CL del tipo liotrópico para estudiar sus propiedades de conductividad bajo la hipótesis de que se comportará como un material dieléctrico. A pesar de que las moléculas usadas en este trabajo no tienen la morfología característica de los CL termotrópicos, sabemos que el CTAB es un surfactante de tipo iónico, y que al tener diferentes concentraciones de contraiones libres según su fase ternaria, nos permite suponer que será capaz de presentar una inducción de tipo iónica, y por lo tanto, fenómenos de polarización.

Por lo tanto, la comprensión de las características de capacitancia-voltaje en estos sistemas es de importancia para el diseño de pantallas LCD. ^[48]

II.10.2 Intensidad de corriente

La corriente eléctrica se define como la velocidad a la cual la carga fluye a través de una superficie, su unidad SI es el ampere (A): $A = \frac{C}{s}$. Es decir, 1 A de corriente es equivalente a 1 C de carga que pasa a través de una superficie de área A en 1

s, y esta cantidad de flujo depende del material a través del cual las cargas fluyen y a la diferencia de potencial a través del material ^[49].

Por otro lado, el CTAB en particular es comúnmente empleado en mezclas con CL termotrópicos, para facilitar la dispersión inducida eléctricamente en el material, ya que aumenta la conductividad iónica de la mezcla y permite que se produzca la dispersión de la luz.^{[39] [50] [51]}

Así entonces, el estudiar la respuesta de corriente en función del potencial aplicado a la celda capacitiva, nos dará información del movimiento de cargas dentro de las diferentes mesofases, que estarán relacionadas al movimiento de iones en el sistema.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Metodología

Sustancias: Bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) y Decanol ($C_{10}H_{22}OH$) de Sigma Aldrich, Dióxido de carbono (CO_2), Nitrógeno (N_2) de Infra y agua Milli-Q.

Equipos: Microscopio óptico *Axiotech 25HD*, Microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-5600 LV*, Secador de punto crítico *Quorum K850*, Espectrofotómetro *Semiconsoft, Inc*, Analizador termogravimétrico *Q 5000 IR TA Instruments*, Calorímetro diferencial de barrido *2910 TA Instruments*, Multímetro digital *UNI-T UT-61C*, Fuentes *Z92161 RADIAL FIXTURE* y *KEITHLEY 2400*.

Preparación de la muestra

Con base en el diagrama ternario de fases (fig. 5) se calculó la cantidad en porcentaje de cada componente: CTAB, agua y decanol para formar cada mesofase. A partir del diagrama ternario, se completó la tabla 1 con los porcentajes de CTAB, agua y decanol para cada mesofase.

MESOFASE	% CTAB	% AGUA	% DECANOL
HEXAGONAL	40	60	0
HEXAGONAL INVERSA	30	25	45
LAMELAR	30	50	20
CRISTALINA	47	16	37

Tabla. 1 Porcentajes de CTAB, agua y decanol empleados de acuerdo al diagrama de fase ternario para formar las mesofases del sistema.

El CTAB se pesó en una balanza analítica Symmetry Cole Parmer, y se midió el volumen de alcohol y agua con micropipetas, 1 mL (100-1000 μ L) Eppendorf y 0.1 mL (10-100 μ L) Volac Ultra.

Para homogenizar adecuadamente cada muestra, se empleó un sonicador Cole Parmer durante 5 minutos, luego se calentó en baño María a aproximadamente 50°C, para evitar perder disolvente, al menos durante un minuto, y nuevamente se sonicó durante 5 minutos adicionales.

Para todas las técnicas de caracterización que se emplearon se prepararon las muestras de la misma manera. En el caso de algunas técnicas se les aplicó un tratamiento adicional de acuerdo con las condiciones necesarias para llevar a cabo los análisis. A continuación, se describen las particularidades de cada técnica.

Microscopia óptica con luz polarizada: Cada muestra se colocó en medio de 2 portaobjetos de vidrio para ser observadas con un microscopio óptico Axiotech 25HD, fig. 26, a 20x/0.40 con polarizadores cruzados, y se tomaron fotografías con una cámara marca Sony acoplada al equipo.

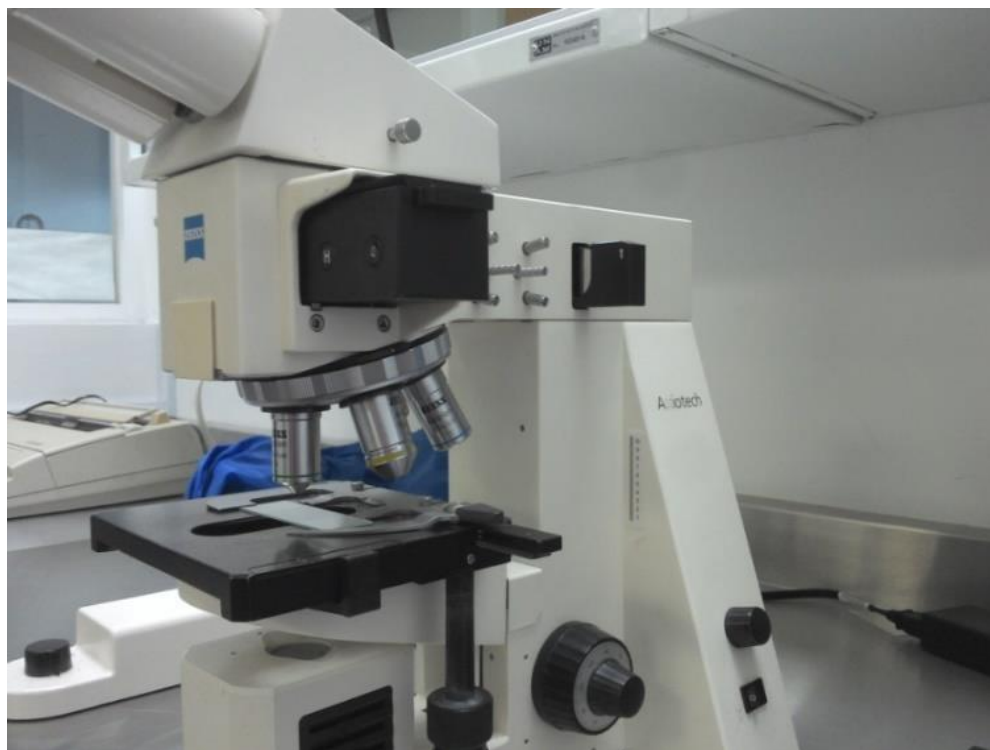


Fig. 26 Microscopio óptico con luz polarizada.

Microscopia electrónica de barrido: Previo a este estudio, los CL recibieron un tratamiento para secarlos sin que perdiera su morfología original con ayuda de un secador de punto crítico Quorum K850, fig. 27. Posteriormente, se aplicó un baño de oro a las superficies de las muestras con la finalidad de mejorar su conductividad eléctrica para observarlas con un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, JEOL JSM-5600 LV, fig. 28, con una aceleración de electrones de 10 KV.



Fig. 27 Secador de punto crítico.



Fig. 28 Microscopio electrónico de barrido.

Espectroscopia UV-Vis: Se utilizaron dos cuarzos planos como sustratos en el arreglo de placas paralelas. Se midió la señal sin muestra, y luego se colocaron las placas entre un par de polarizadores, para medir el sistema de referencia o blanco. Posteriormente, se colocaron las diferentes mesofases en medio de los dos cuarzos, de manera que se formara una película uniforme, cuidando que siempre tuviera el mismo espesor.

Se realizaron dos mediciones para cada muestra en el espectrofotómetro Semiconsoft, Inc, fig. 29; una en la que los polarizadores se colocaron de manera paralela y otra en la que se colocaron de manera perpendicular para comparar las curvas de transmitancia en ambas condiciones.



Fig. 29 Espectrofotómetro UV-Vis para películas.

Termogravimetría: Las muestras fueron analizadas por medio de TGA con un equipo Q 5000 IR TA Instruments, fig. 30.

Cada muestra se colocó sobre un soporte de platino, el cual se suspende mediante un soporte de un alambre en forma de gancho, quedando finalmente en el interior de un horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de cuarzo. La misma termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra. La rampa de calentamiento tuvo una razón de 10°C por minuto, y se llevó desde temperatura ambiente hasta los 400°C .



Fig. 30 Analizador termogravimétrico.

Calorimetría diferencial de barrido: Para este estudio, se empleó un calorímetro diferencial de barrido 2910 TA Instruments, fig. 31.

Se empleó un DSC de flujo de calor, en el cual se mide la diferencia en el flujo de calor en la muestra y en la referencia mientras la temperatura de la muestra cambia a un ritmo constante. La diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia las bandejas de la muestra y la referencia es directamente proporcional a la diferencia en las salidas de las dos uniones del termopar. Un incremento en el flujo de calor evidencia un proceso exotérmico y una disminución indica un proceso endotérmico [35].

Cada muestra se colocó en un porta-muestras cerrado de aluminio en atmósfera inerte empleando dos rampas de calentamiento a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La primera rampa abarcó un intervalo de -30 a 100°C , y la segunda de -30 a 150°C .



Fig. 31 Calorímetro diferencial de barrido.

Capacitancia y conductividad: Para poder medir capacitancia e intensidad de corriente se construyó un arreglo de tipo capacitivo en donde las placas fueron portaobjetos de vidrio cortados en rectángulos cubiertos con óxido de indio y estaño (Indium tin oxide, ITO). El ITO empleado como sustrato, tuvo una resistencia de $100\ \text{ohm}/\text{sq}$. Para asegurar que las mesofases quedaran del lado conductor, se empleó un multímetro digital (UNI-T UT-61C). Las placas de ITO se lavaron en un sonicador en varias etapas según el siguiente orden: agua mili-Q y jabón neutro, agua mili-Q, acetona, isopropanol y agua mili-Q, durante 10 minutos para cada etapa.

Los sustratos se colocaron bajo luz UV por 30 minutos para un mejor secado, eliminar posibles sustancias orgánicas adheridas a las superficies, y generar O_3 en la superficie para mejorar la adhesión de las moléculas al sustrato.

Se ensambló un arreglo de condensador eléctrico simple sin muestra para determinar la constante dieléctrica del aire bajo las mismas condiciones geométricas en las que se llevaron a cabo todas las mediciones.

Una película de cada mesofase de CL se colocó entre estas placas en donde se envolvieron los extremos con cinta teflón y papel aluminio para limitar el área de contacto, y formar los contactos eléctricos, respectivamente, como se muestra en la fig. 32.



Fig. 32 Arreglo de condensador simple construido con placas de ITO.

Se empleó una fuente Z92161 RADIAL FIXTURE (fig. 33a) para medir la capacitancia de los arreglos aplicando un campo eléctrico al medio a través de una diferencia de potencial usando varias frecuencias. Las mediciones se realizaron en aire y en cada mesofase. Con los valores de capacitancia obtenidos, se calcularon posteriormente las constantes dieléctricas de cada sistema. Finalmente, para medir la intensidad de corriente en función del voltaje aplicado se empleó la fuente KEITHLEY 2400 y el programa LabTracer 2.9. (fig. 33b)

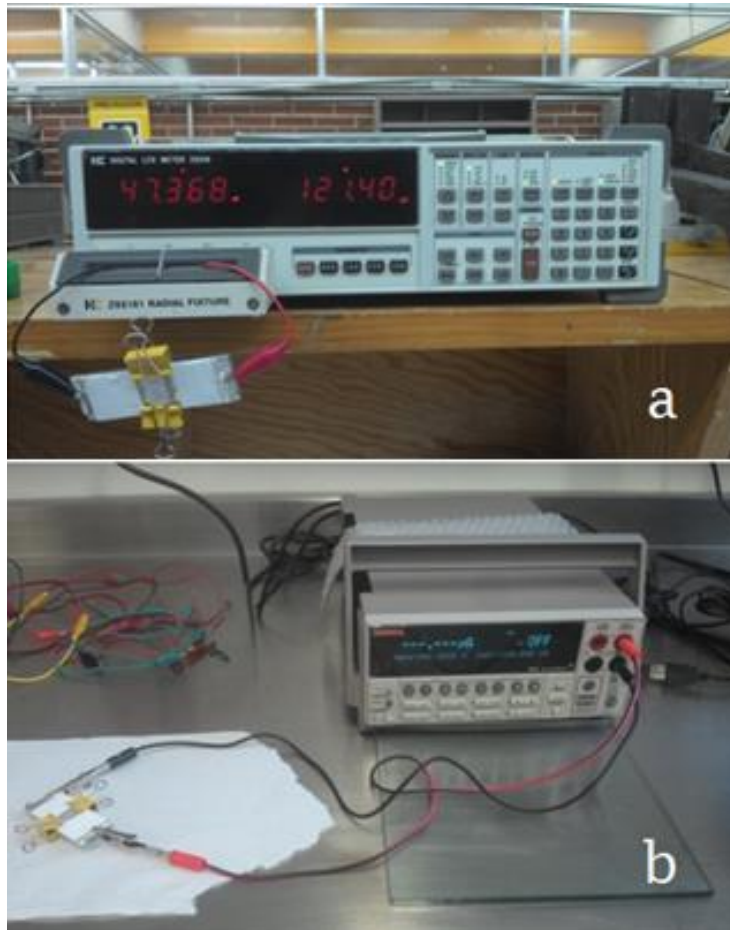


Fig. 33 Película de cristal líquido conectada a las fuentes: a) RCL para medir capacitancia y b) para medir intensidad de corriente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

IV.1 Morfologías y texturas ópticas

En el caso de MOLP se observa birrefringencia y textura óptica característica en todas las mesofases estudiadas, y en el caso de SEM, se observa su morfología superficial.

En la Fig. 34, se muestran imágenes comparativas de MOLP y SEM de la mesofase hexagonal del sistema CTAB/Agua/Decanol.

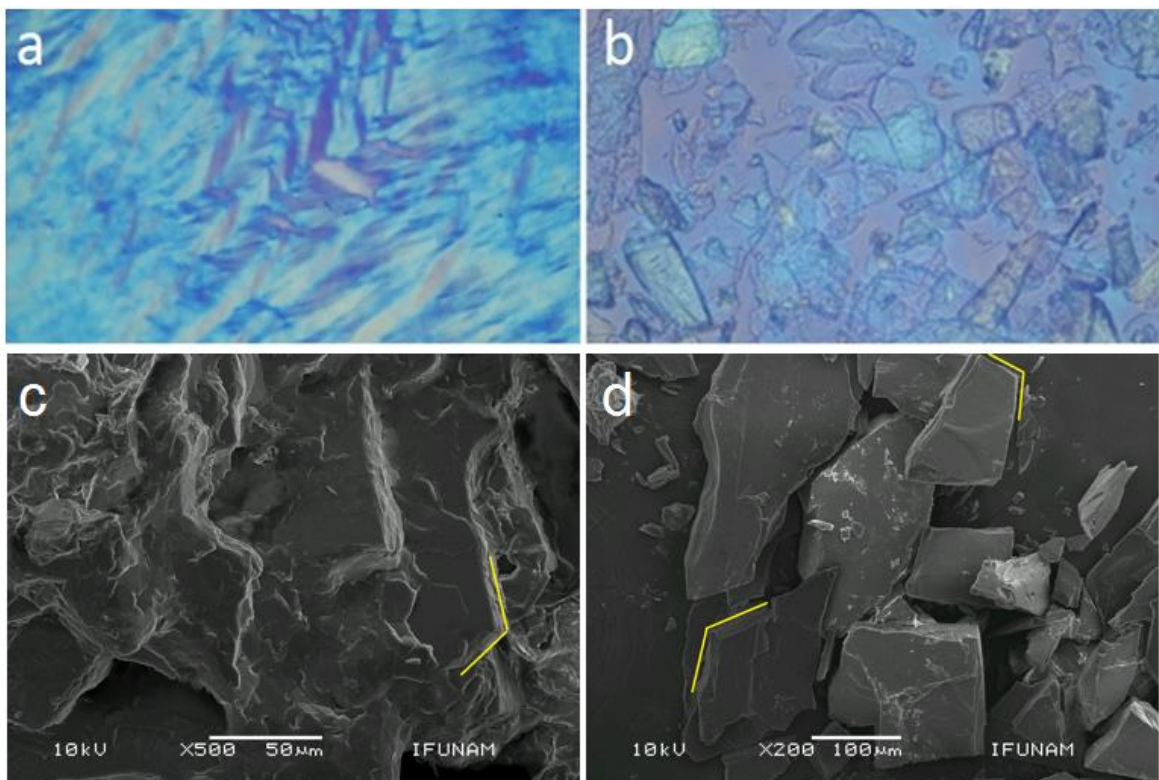


Fig. 34 Imágenes de la mesofase hexagonal obtenidas por medio de: a) y b) MOLP, c) y d) SEM, ángulos de 120° marcados con líneas de color amarillo.

Las figs. 34a y 34b no son iguales a pesar de ser muestras de la misma mesofase hexagonal, ya que los defectos cónicos focales se forman fácilmente cuando la distancia entre los vidrios de la celda es mayor a $3\text{-}4\ \mu\text{m}$. Por ende, las muestras se pueden ver diferentes dependiendo del ancho de las películas que se observan debido a la presencia de defectos.

Por otro lado, al estudiar la mesofase hexagonal con SEM, se observó la presencia de placas con lados bien definidos cuyos ángulos son de 120° de acuerdo a las líneas de color amarillo mostradas en las figuras. Este valor corresponde a la medida de los ángulos de un hexágono, lo que corrobora la presencia de una estructura hexagonal. Las placas se ven rotas debido al proceso de preparación al que se expuso la muestra tanto en la etapa de secado, como en la de depositación de oro y durante el proceso de visualización por SEM que se hace en vacío.

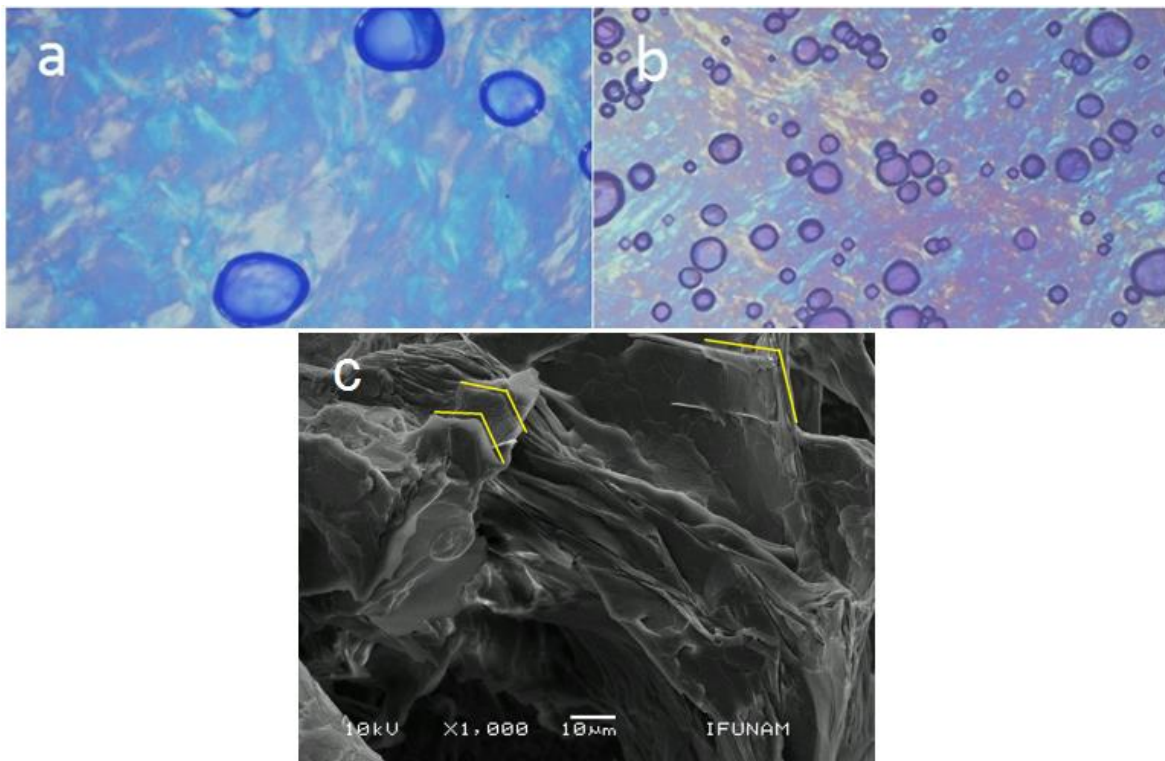


Fig. 35 Imágenes de la mesofase hexagonal inversa obtenidas por medio de: a) y b) MOLP y c) SEM, ángulos de 120° marcados con líneas de color amarillo.

En las figs. 35a y 35b se observan texturas correspondientes a dos muestras diferentes de la mesofase hexagonal inversa, en la fig. 35a se observan defectos cónicos focales al igual que en la mesofase hexagonal normal. En el caso de la fig.

35b, se observa una mezcla de mesofases hexagonal inversa y lamelar, lo cual se debe al tamaño pequeño de la región que ocupa esta mesofase en el diagrama ternario de fases y su ubicación. A pesar de estas limitaciones, fue posible observar la mesofase buscada en ambas microscopias, principalmente en la electrónica de barrido, como se observa en los ángulos de 120° de acuerdo a las líneas en color amarillo en la fig. 35c.

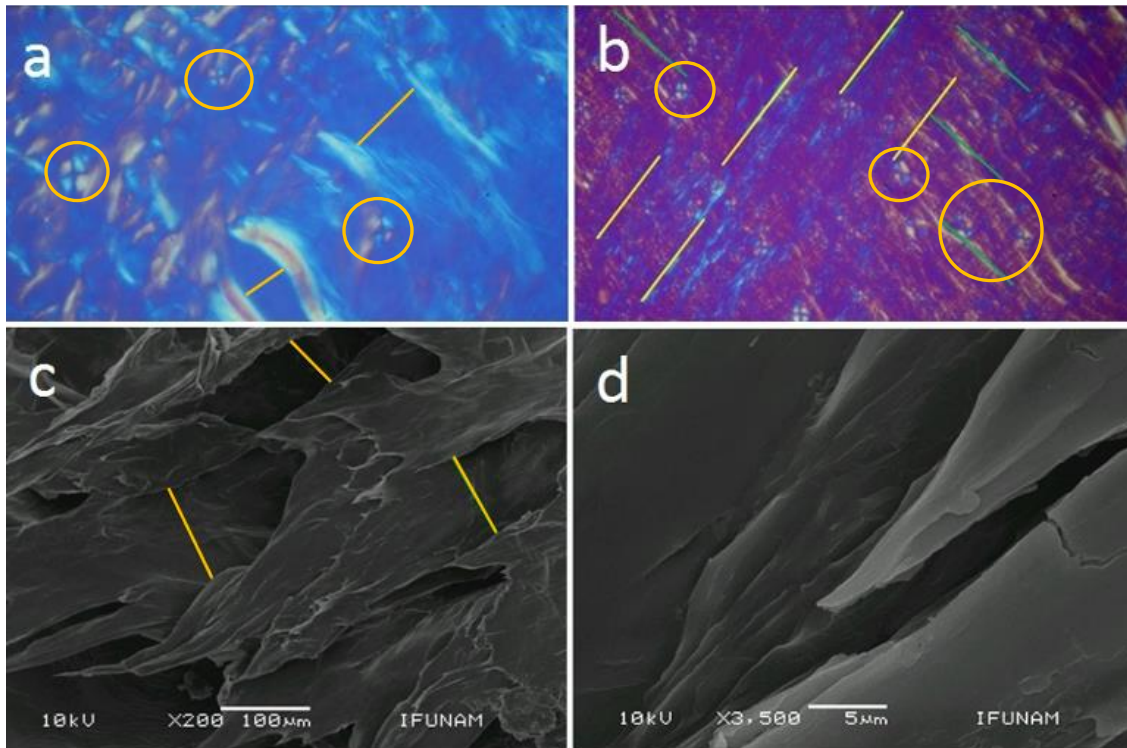


Fig. 36 Imágenes de la mesofase lamelar obtenidas por medio de: a) y b) MOLP. Patrón de cruces encerrado con círculos, orientación estructural indicada con líneas amarillas y verdes; c) y d) SEM, distancias comparadas indicadas con líneas amarillas en a) y c).

Las figuras 36a y 36b corresponden a dos muestras diferentes de la mesofase lamelar en donde se observan fibras y el patrón de cruces característico de esta mesofase. En las figs. 36a y 36b se dibujaron círculos en donde se ven los patrones de cruces, y en la fig. 36b se dibujaron líneas amarillas y verdes para destacar el orden que las “fibras” adoptan en la misma dirección.

De acuerdo a la escala de cada técnica, se midieron las distancias marcadas con líneas amarillas entre lamelas en imágenes de MOLP (fig. 36a), así como en imágenes de SEM (fig. 36c) con la ayuda del programa *ImageJ*. En las mediciones

de ambas técnicas se obtuvieron distancias semejantes en un intervalo de 0.063-0.115 mm.

Además, empleando la técnica de SEM, las estructuras lamelares son claramente observadas en forma de fibras alargadas (fig. 36c y 36d).^[52]

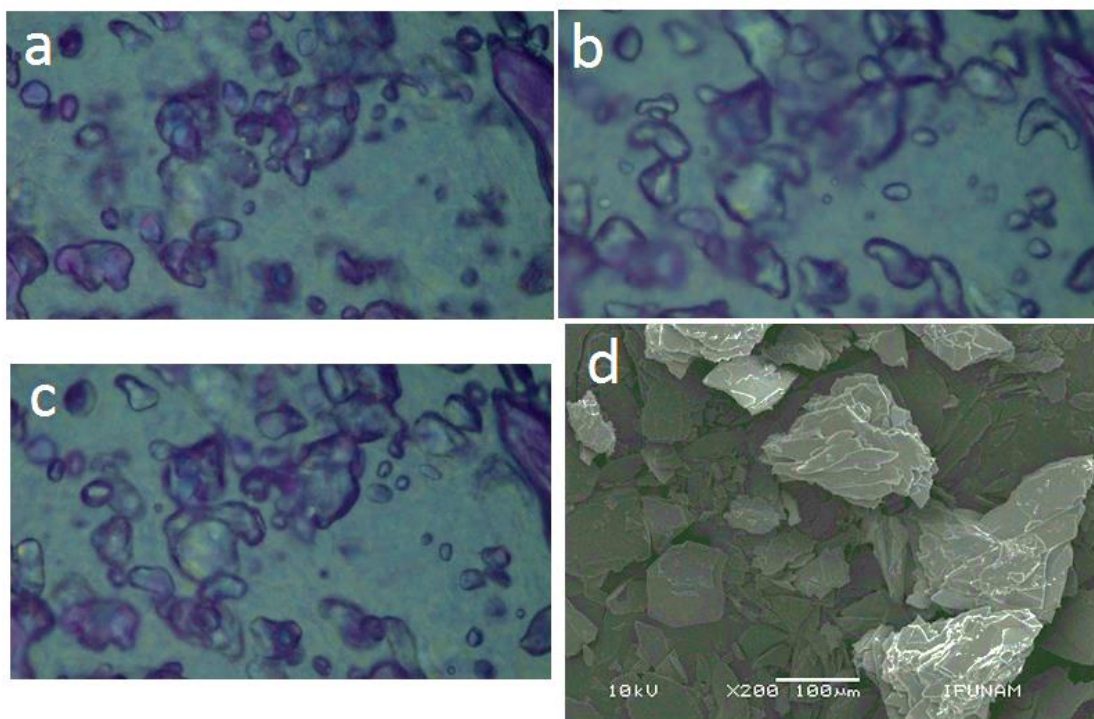


Fig. 37 Imágenes de la mesofase cristalina obtenidas por medio de: a) y b) MOLP, c) y d) SEM.

En la mesofase cristalina se observa una estructura tipo mosaico y en las muestras analizadas fue posible enfocar hasta 3 veces debido a la gran profundidad de campo del sistema. Las figuras 37a – 37c son fotografías de MOLP de la misma muestra y en la misma zona, pero cada una corresponde a un nivel diferente de profundidad. Este resultado se debe al tipo de ordenamiento asociado a esta mesofase.

En este caso, no se encontraron ángulos que describan alguna geometría o fibras alargadas como en los casos anteriores. En la fig. 35d que corresponde a SEM, se observan agregados irregulares en forma de columna dispersos a lo largo de la muestra, que tiene diferentes profundidades de campo dirigidos en la misma dirección (hacia el exterior en este caso) que son el reflejo de un entorno poco polar sin llegar a formar una estructura hexagonal.

Finalmente, en la fig. 38 se presenta el compuesto CTAB puro observado a través de SEM. La morfología de esta muestra corresponde a la de un material amorfo que no coincide con ninguna de las imágenes de las mesofases mostradas anteriormente, y cuyas dimensiones son mucho menores a las de los compuestos que forman las mesofases liotrópicas. Con este resultado, se tiene una prueba de que se obtuvieron las mesofases esperadas, y que el tratamiento en el secador de punto crítico al que fueron sometidas funcionó de manera adecuada.

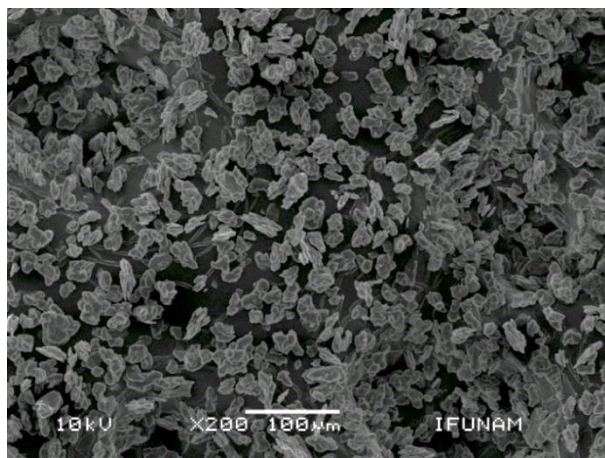


Fig. 38 Imagen del CTAB puro obtenida por medio de SEM.

A pesar de que todas las mesofases están constituidas exactamente con los mismos componentes, las imágenes obtenidas mediante ambas técnicas de microscopía son diferentes, y se observan características reportadas en la literatura de acuerdo a la mesofase que se pretendía obtener.

IV.2 Análisis térmicos

Se realizaron dos tipos de análisis térmicos que se complementan entre sí, TGA y DSC, con la finalidad de conocer el comportamiento térmico de cada mesofase.

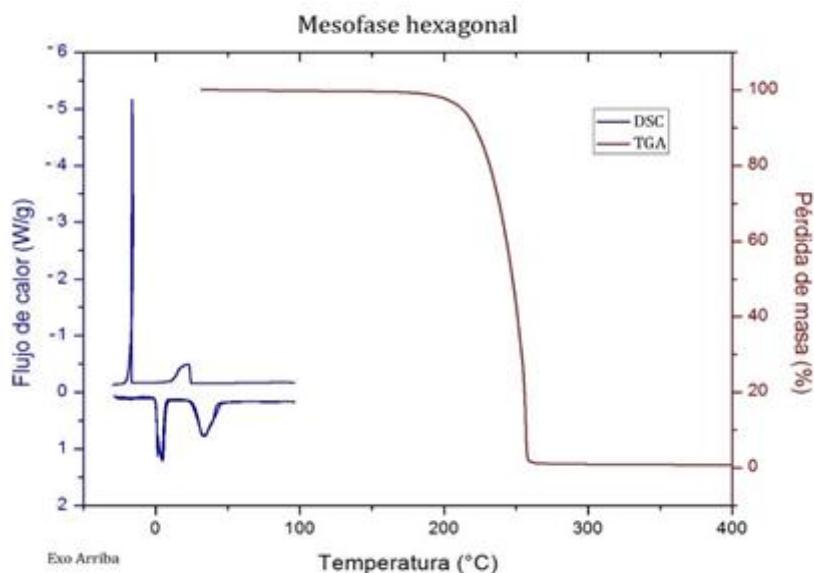
Primero, se llevó a cabo TGA para estudiar qué tan estables son las mesofases al someterse a cambios de temperatura y así determinar el intervalo en el que el análisis por medio de DSC es confiable. Es decir, en qué intervalo la concentración de los componentes de cada mesofase es la misma. Sabemos, que la sustancia que se evapora primero es el agua, ya que su punto de ebullición es menor al del

decanol. Esto es sumamente importante siendo que se está estudiando un CL del tipo liotrópico.

En DSC se realizaron dos calentamientos debido a que, para la segunda rampa de calentamiento existe un reacomodo molecular que evita tener señales adicionales a las correspondientes transiciones de fases. Con este doble análisis, se puede asegurar que la muestra sea homogénea, ya que si se llevó a cabo un mal mezclado, habría diferencia entre ambas rampas de calentamiento. En todos los casos se tomaron los datos de la segunda rampa de calentamiento para realizar el análisis térmico.

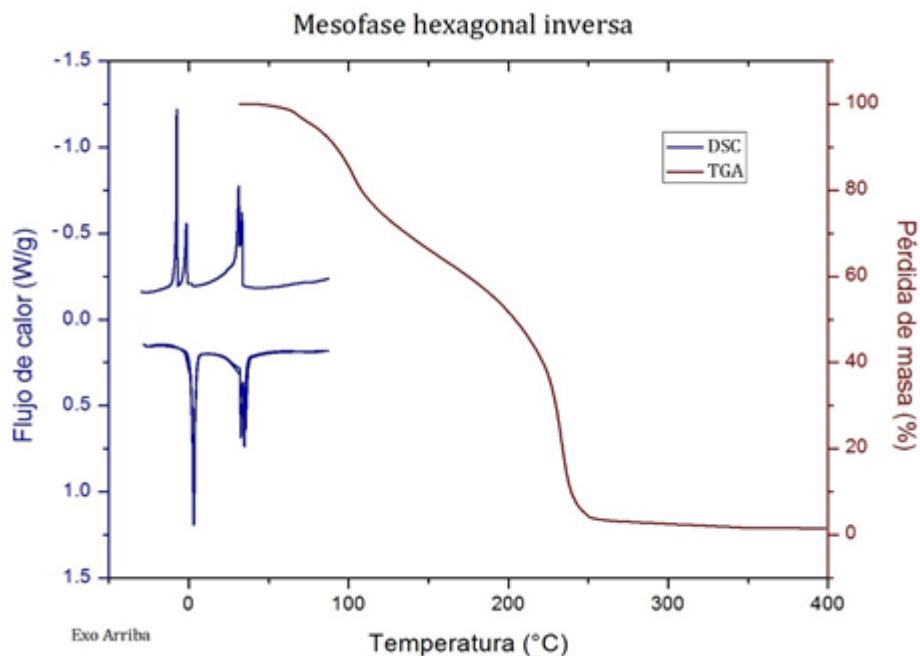
Cabe recordar que los estudios de DSC no corresponden a transiciones entre las mesofases del sistema, ya que el análisis de temperatura se hizo en un CL liotrópico y en una mesofase específica. Así entonces, las señales observadas posiblemente se deben a reestructuraciones de la fase, o como respuesta a los cambios de concentraciones sufridos durante el barrido de temperatura.

En el caso de la mesofase hexagonal, gráfica 1, se observa que a 96°C aún se conserva la concentración inicial de todos los componentes, ya que a esta temperatura no hay una pérdida de masa significativa. De acuerdo a esto, se puede asegurar que a temperaturas menores de 96°C, la muestra realmente corresponde a la mesofase hexagonal. Este mismo criterio se tomó para determinar la máxima temperatura estable para cada mesofase estudiada.



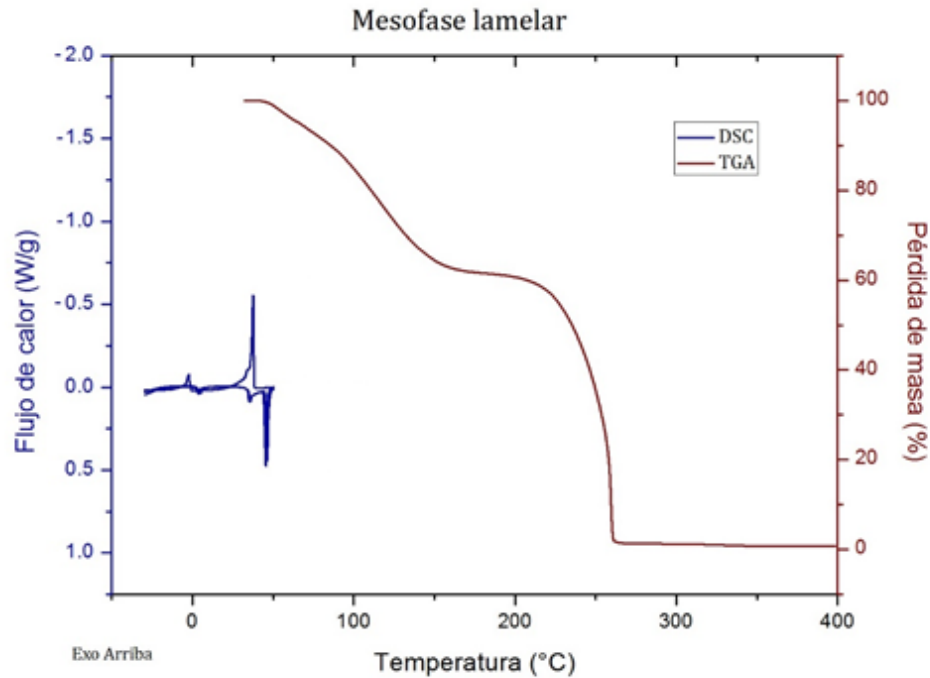
Gráfica 1. Termograma de TGA (color guinda) y DSC (color azul) de la mesofase hexagonal.

En el caso de la mesofase hexagonal inversa, gráfica 2, la pérdida de masa ya es detectable desde 71°C, y significativa por arriba de los 200°C, por lo que el intervalo de temperatura confiable de DSC es menor al primer valor.



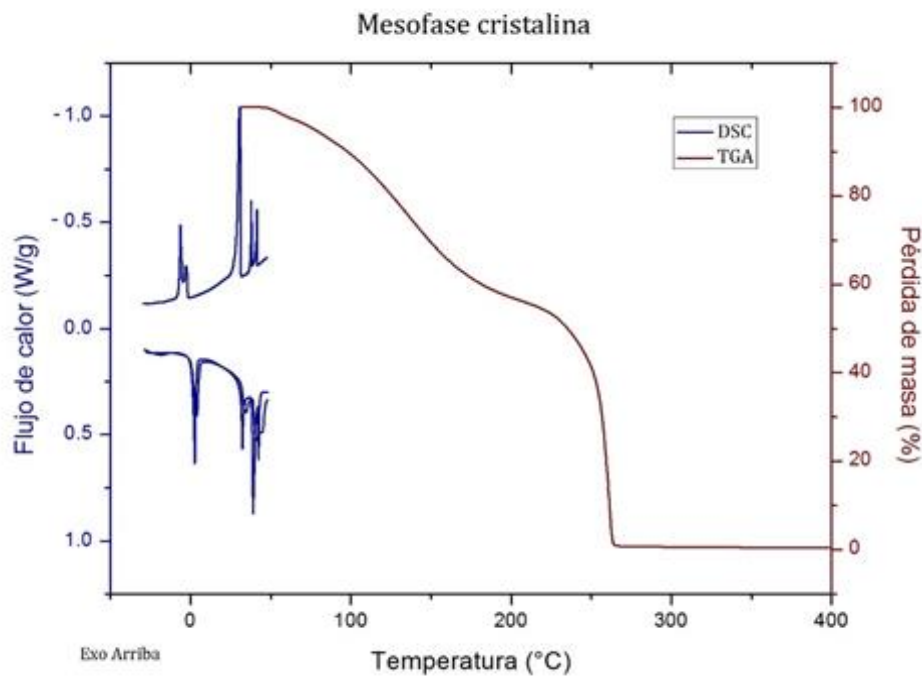
Gráfica 2. Termograma de TGA (color guinda) y DSC (color azul) de la mesofase hexagonal inversa.

En el termograma de la mesofase lamelar, gráfica 3, la pérdida de masa significativa se presenta desde 50°C. Es la mesofase que pierde agua con mayor facilidad al incrementar la temperatura. Esta disminución en la temperatura de estabilidad es consistente si se compara a las mesofases hexagonales, ya que la mesofase lamelar es más fluida, y por tanto, al perder agua, ésta se degrada más rápidamente.



Gráfica 3. Termograma de TGA (color guinda) y DSC (color azul) de la mesofase lamelar.

Finalmente, en el termograma de la mesofase cristalina, gráfica 4, se observa que a partir de 56°C hay pérdida de masa significativa por lo que sólo se toman en cuenta las señales que se presentan antes de esta temperatura.



Gráfica 4. Termograma de TGA (color guinda) y DSC (color azul) de la mesofase cristalina.

En la tabla 2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos con TGA y DSC, de las cuatro mesofases, con esta información se pueden conocer los rangos de temperaturas en las que ocurre la degradación de las fases. El calentamiento causa la primera transición de sólido a CL a una temperatura más baja y el calentamiento adicional resulta en una transición de CL a una fase líquida isotrópica.

También, con estos datos se puede conocer el intervalo en el que se tiene una estructura líquido cristalina estable de este sistema ternario para cada mesofase.

Mesofase	TGA	DSC		
	Temperatura de descomposición del CL (°C)	Señal 1 (°C) (Endotérmica)	Señal 2 (°C) (Endotérmica)	Señal 3 (°C) (Endotérmica)
Hexagonal	96	0.61 a 1.74	1.74 – 7.37	27.91 - 41.78
Hexagonal inversa	71	-0.62 - 6.46	31.13 - 34.24	34.24 - 37.12
Lamelar	50	2.05 - 6.18	34.11 - 37.79	44.67 - 48.86
Cristalina	56	-0.4 – 4.49	30.24-34.46	37.79 - 41.56

Tabla 2. Intervalos de temperaturas donde se llevan a cabo cambios estructurales de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina, de acuerdo al análisis de DSC.

Se presentó buena reproducibilidad para las rampas de calentamiento duplicadas al analizar todas las mesofases, excepto en la mesofase cristalina, ya que los datos de las dos rampas de calentamiento, se observan desfasadas. Lo anterior, puede deberse a un reajuste molecular en esta muestra, lo cual puede ser ocasionado por la falta de un buen mezclado en la preparación de la muestra o a la complejidad del acomodo molecular de esta estructura líquido cristalina.

Los comportamientos de transición térmica son similares en las cuatro mesofases estudiadas, al igual que los intervalos de estabilidad del sistema en fase líquido cristalina, en los siguientes intervalos: Mesofases: hexagonal, 7.37 a 27.91°C; hexagonal inversa, 6.46 a 31.13°C; lamelar, 6.18 a 34.11°C y cristalina, 4.49 a 30.24°C.

En la literatura se reportan análisis de DSC de CL liotrópicos hexagonales y lamelares, sin embargo, difícilmente se reporta el caso de hexagonales inversos y cristalinos. En el primer caso, se han estudiado las mesofases hexagonal y lamelar

del sistema ternario compuesto por bromuro de 1,2-dimetil-3-hexadecilimidazol, decanol y agua. El comportamiento térmico de las mesofases hexagonal y lamelar estudiadas en el presente trabajo es bastante similar, y por consiguiente, también las mesofases hexagonal inversa y cristalina, aunque no esté reportado explícitamente, siendo que los cambios de las cuatro mesofases se llevan a cabo en rangos muy parecidos. ^[53]

Las últimas señales, es decir, la tercera señal en cada caso no puede ser una transición de fase del sistema completo y homogéneo, ya que, evidentemente, cada componente tiene un punto de ebullición distinto. Para este caso, el equipo puede marcar esta señal debido al vapor que se genera.

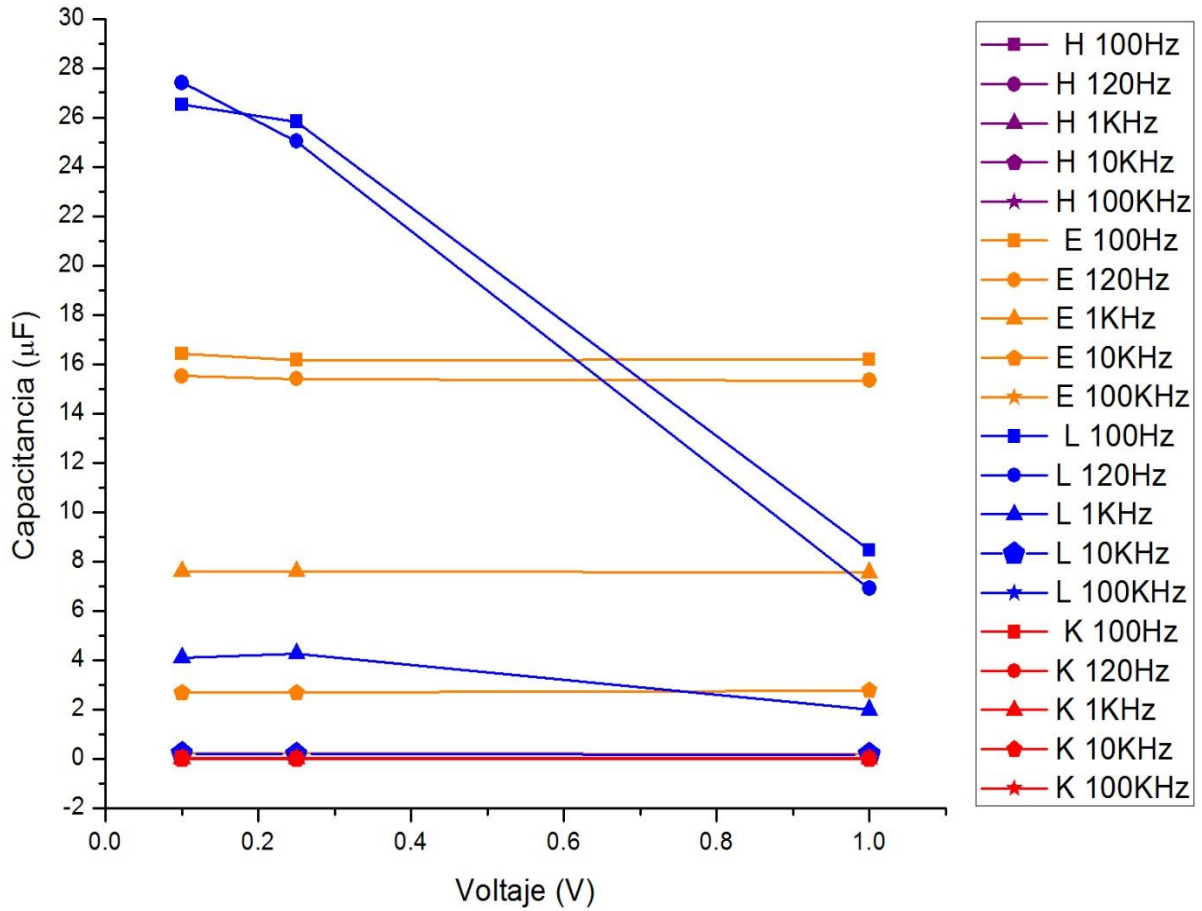
IV.3) Propiedades eléctricas

Con el fin de estudiar la respuesta de los CL a la aplicación de una diferencia de potencial, se midieron propiedades de capacitancia e intensidad de corriente. Para la medición de capacitancia también se varió la frecuencia, ya que esta variable influye significativamente en los fenómenos de polarización.

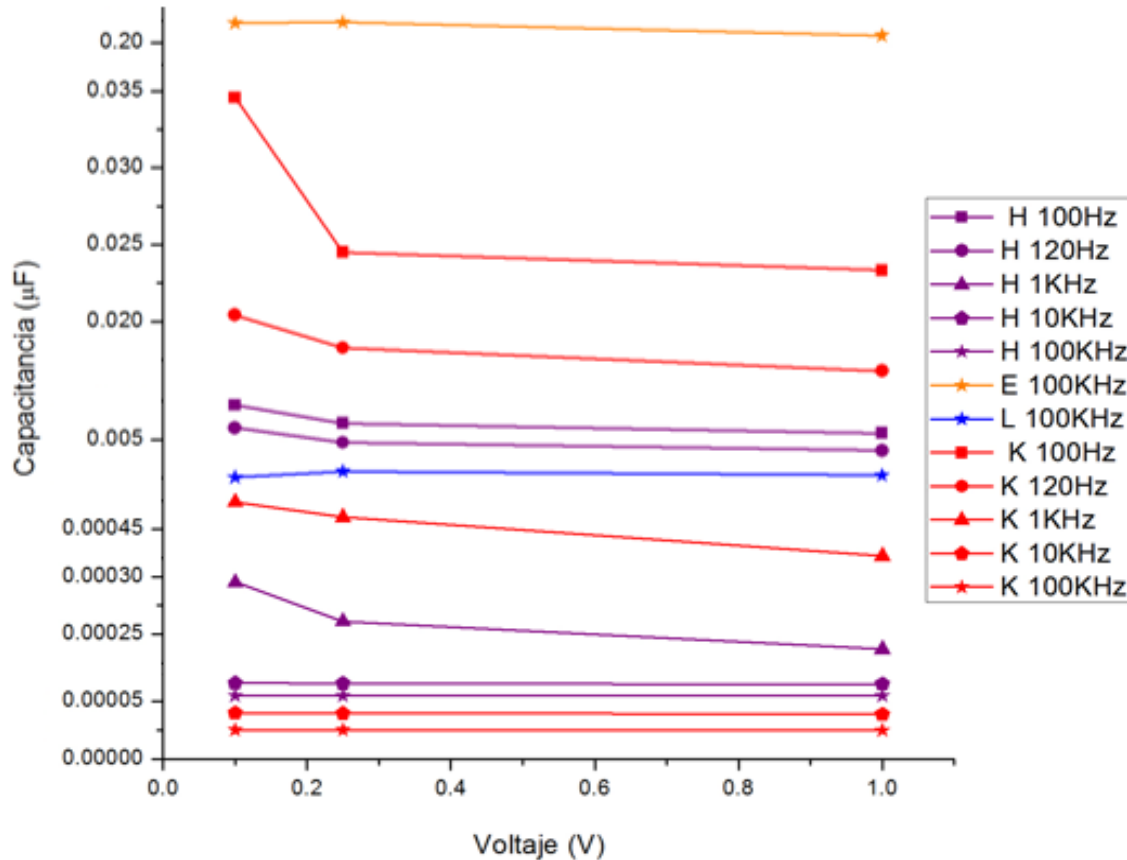
En las gráficas 5 y 6 se puede observar como varía la capacitancia en función del voltaje a diferentes frecuencias para cada mesofase. Se obtuvieron mediciones del orden de nano- a micro- faradios, las cuales son coherentes con lo reportado en la literatura, y están en el rango de capacitancias características de un capacitor dieléctrico constante de tipo lamelar^[48].

Los valores medidos de capacitancia más altos son los correspondientes a las mesofases hexagonal inversa y lamelar a 100 y 120 Hz, es decir, dichas mesofases tienen una mejor respuesta a la interacción que ejerce el campo eléctrico en comparación con las mesofases hexagonal y cristalina, lo cual implica que poseen una capacidad mayor para polarizarse y almacenar energía.

Por otro lado, los valores más altos de capacitancia correspondieron a la mesofase lamelar a bajas frecuencias. Esto es lo esperado, ya que la mesofase lamelar es la menos rígida en comparación con las demás mesofases estudiadas. Así entonces, la corriente aplicada induce una mayor polarización de las moléculas del sistema, por lo que se tienen contribuciones dipolares e iónicas que aumentan la intensidad del campo dentro del condensador.



Gráfica 5. $C=f(V)$ a diferentes frecuencias: 100 Hz, 120 Hz, 1 KHz, 10 KHz y 100 KHz; para cada mesofase: hexagonal (H) color morado, hexagonal inversa (E) color amarillo, lamelar (L) color azul y cristalina (K) color rojo. Debido a la diferencia de escalas no se aprecian las curvas con valores más pequeños, por lo que se presentan en la gráfica 6.



Gráfica 6. $C=f(V)$, acercamiento de la gráfica 5 de 0 a 0.20 μF para observar con mayor claridad el comportamiento de las mesofases a esta escala, hexagonal (H) color morado, hexagonal inversa (E) color amarillo, lamelar (L) color azul y cristalina (K) color rojo.

Con los datos obtenidos se calculó la constante dieléctrica del aire para este diseño de condensador eléctrico de acuerdo a la ecuación: $\epsilon_0 = \frac{Cd}{A}$. Los resultados se presentan en la tabla 3. Ya que todos los diseños de condensador se hicieron con la misma geometría, se tomó el valor de constante dieléctrica del aire para calcular la constante dieléctrica efectiva para cada mesofase de acuerdo a la ecuación $\epsilon_{efectiva} = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$. Todos los resultados se presentan en la tabla 4.

Datos de capacitancias y constantes dieléctricas del aire para el arreglo de condensador						
	0.1 V		0.25 V		1.0 V	
f	C (F)	ϵ_0 (F/m)	C (F)	ϵ_0 (F/m)	C (F)	ϵ_0 (F/m)
100 Hz	7.30E-11	5.18E-11	7.27E-11	5.16E-11	7.14E-11	5.06E-11
120 Hz	7.22E-11	5.12E-11	7.21E-11	5.11E-11	7.14E-11	5.06E-11
1 KHz	7.20E-11	5.11E-11	7.18E-11	5.09E-11	7.12E-11	5.05E-11
10 KHz	7.25E-11	5.14E-11	7.13E-11	5.06E-11	7.10E-11	5.04E-11
100 KHz	7.17E-11	5.09E-11	7.08E-11	5.02E-11	7.02E-11	4.98E-11

Tabla 3. Capacitancias y constantes dieléctricas del aire para el diseño de condensador eléctrico empleado a diferentes frecuencias.

Datos de capacitancias y constantes dieléctricas de las mesofases a diferentes voltajes y frecuencias								
Mesofases:	HEXAGONAL		HEXAGONAL INVERSA		LAMELAR		CRISTALINA	
Voltaje:	0.1 V							
f	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ
100 Hz	7.23E-09	7.88E-06	1.64E-05	1.79E-02	2.74E-05	2.99E-02	3.46E-08	3.77E-05
120 Hz	5.75E-09	6.33E-06	1.55E-05	1.71E-02	2.58E-05	2.84E-02	2.04E-08	2.25E-05
1 KHz	2.95E-10	3.26E-07	7.60E-06	8.38E-03	4.10E-06	4.52E-03	4.73E-10	5.22E-07
10 KHz	6.58E-11	7.22E-08	2.68E-06	2.94E-03	1.94E-07	2.13E-04	3.97E-11	4.35E-08
100 KHz	5.48E-11	6.07E-08	2.09E-07	2.32E-04	2.54E-09	2.82E-06	2.50E-11	2.77E-08
Voltaje:	0.25 V							
f	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ
100 Hz	6.05E-09	6.61E-06	1.62E-05	1.77E-02	2.65E-05	2.90E-02	2.45E-08	2.68E-05
120 Hz	4.81E-09	5.30E-06	1.54E-05	1.70E-02	2.50E-05	2.76E-02	1.83E-08	2.02E-05
1 KHz	2.61E-10	2.89E-07	7.59E-06	8.40E-03	4.26E-06	4.71E-03	4.61E-10	5.10E-07

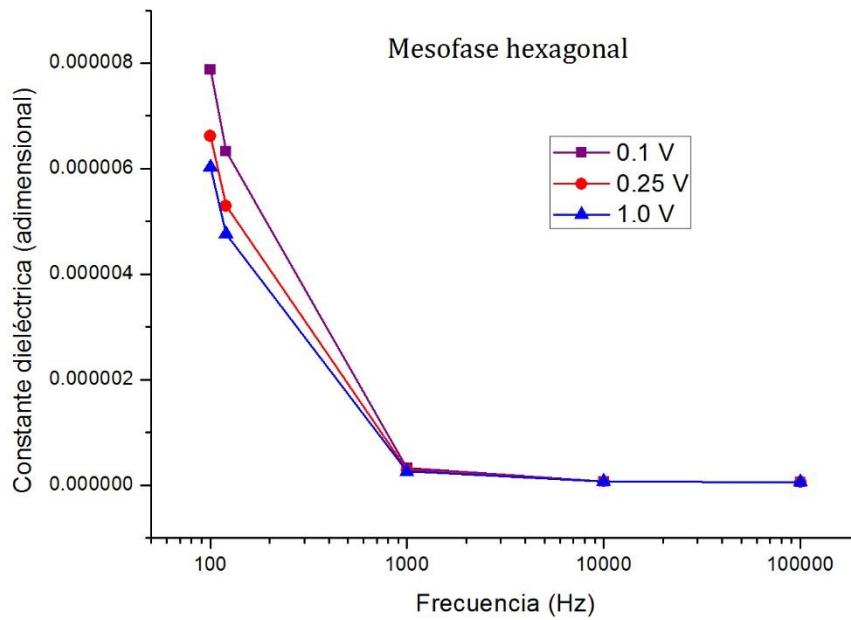
10 KHz	6.54E-11	7.29E-08	2.69E-06	2.99E-03	3.05E-07	3.40E-04	3.96E-11	4.42E-08
100 KHz	5.47E-11	6.15E-08	2.09E-07	2.35E-04	7.93E-09	8.91E-06	2.49E-11	2.80E-08
Voltaje: 1.0 V								
f	C (F)	ϵ	C (F)	E	C (F)	ϵ	C (F)	ϵ
100 Hz	5.41E-09	6.03E-06	1.62E-05	1.80E-02	8.46E-06	9.42E-03	2.33E-08	2.60E-05
120 Hz	4.28E-09	4.77E-06	1.53E-05	1.71E-02	6.90E-06	7.69E-03	1.68E-08	1.87E-05
1 KHz	2.37E-10	2.65E-07	7.55E-06	8.42E-03	1.99E-06	2.22E-03	4.27E-10	4.76E-07
10 KHz	6.50E-11	7.27E-08	2.77E-06	3.09E-03	1.76E-07	1.97E-04	3.88E-11	4.34E-08
100 KHz	5.47E-11	6.19E-08	2.03E-07	2.30E-04	2.66E-09	3.01E-06	2.49E-11	2.82E-08

Tabla 4. Capacitancias y constantes dieléctricas de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina a diferentes voltajes y a diferentes frecuencias.

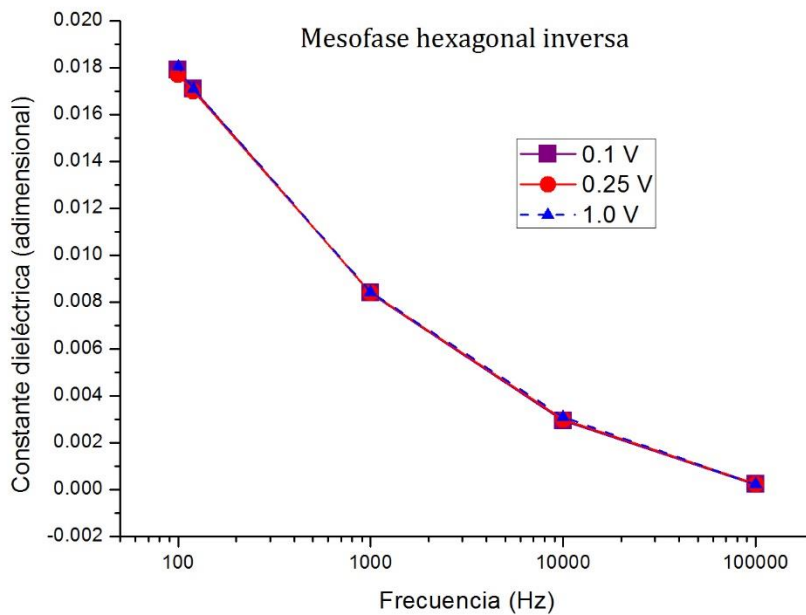
De la tabla anterior, se puede apreciar que el voltaje aplicado también afecta la respuesta capacitiva y el valor de la constante dieléctrica. A bajos valores de voltaje 0.1 V y 0.25 V, las capacitancias y constantes dieléctricas son muy similares para cualquiera de las cuatro mesofases, sin embargo, al aumentar el potencial aplicado, todos los valores se reducen en al menos un orden de magnitud. Este fenómeno, puede ser debido a que a estos valores de potencial aplicado, la polarización es tan alta, que hay una separación de cargas las cuales migran a los electrodos del condensador dejando el centro del material sin elementos iónicos. Esto ocasiona que el centro del condensador se comporte como un aislante, reduciendo la carga y propiedades eléctricas del arreglo.

En las gráficas 7-10 se presenta la constante dieléctrica en función de la frecuencia en escala logarítmica a diferentes voltajes para cada mesofase. Se puede observar de estos resultados que, al incrementar la frecuencia, la constante dieléctrica tiende a decrecer para todas las mesofases. Al aumentar la frecuencia van desapareciendo cada una de las contribuciones a la polarización, y por tanto, deja de orientar los dipolos porque la velocidad con que cambia el campo eléctrico es muy alta.

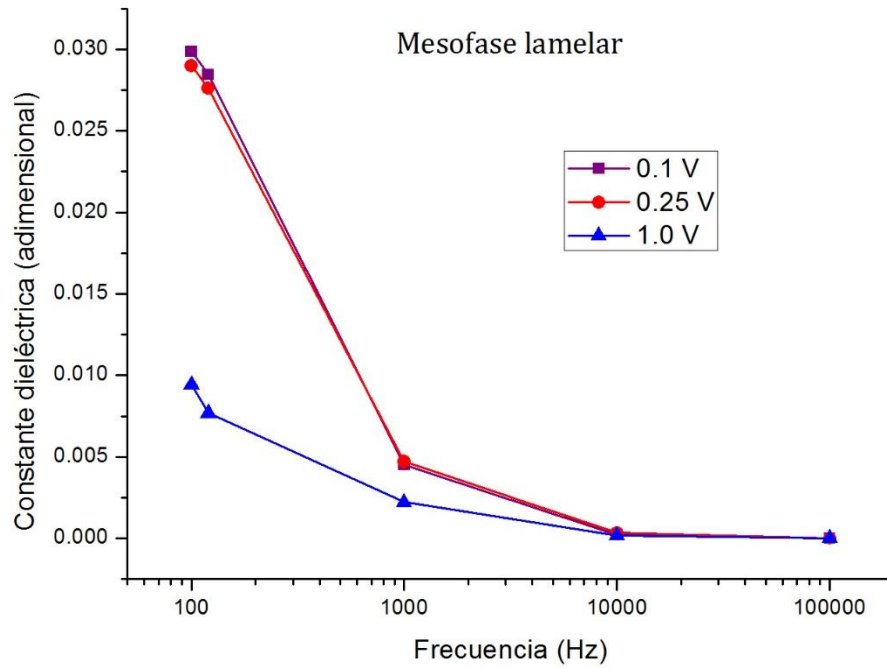
Para frecuencias muy altas, la polarización de este sistema liotrópico debería ser nula, igual a la del vacío, por lo que la tendencia de la constante dieléctrica a decrecer era un fenómeno teóricamente esperado, y en este estudio fue observado experimentalmente, lo cual se representa claramente en las gráficas 7-13.



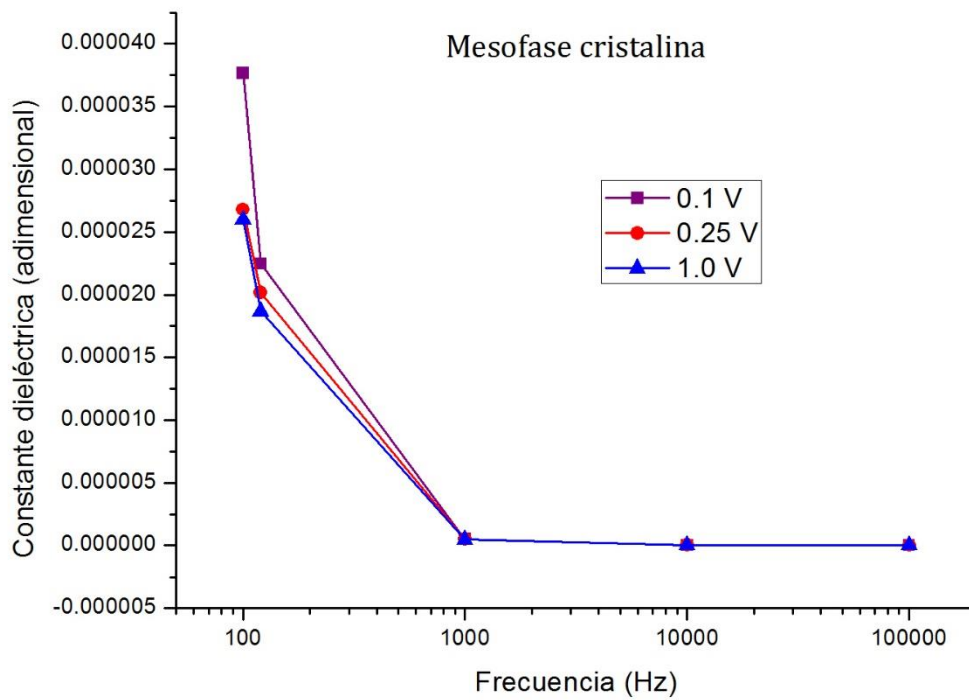
Gráfica 7. $\epsilon=f(f)$ de la mesofase hexagonal a diferentes voltajes: 0.1V, 0.25V y 1.0V.



Gráfica 8. $\epsilon=f(f)$ de la mesofase hexagonal inversa a diferentes voltajes: 0.1V, 0.25V y 1.0V.



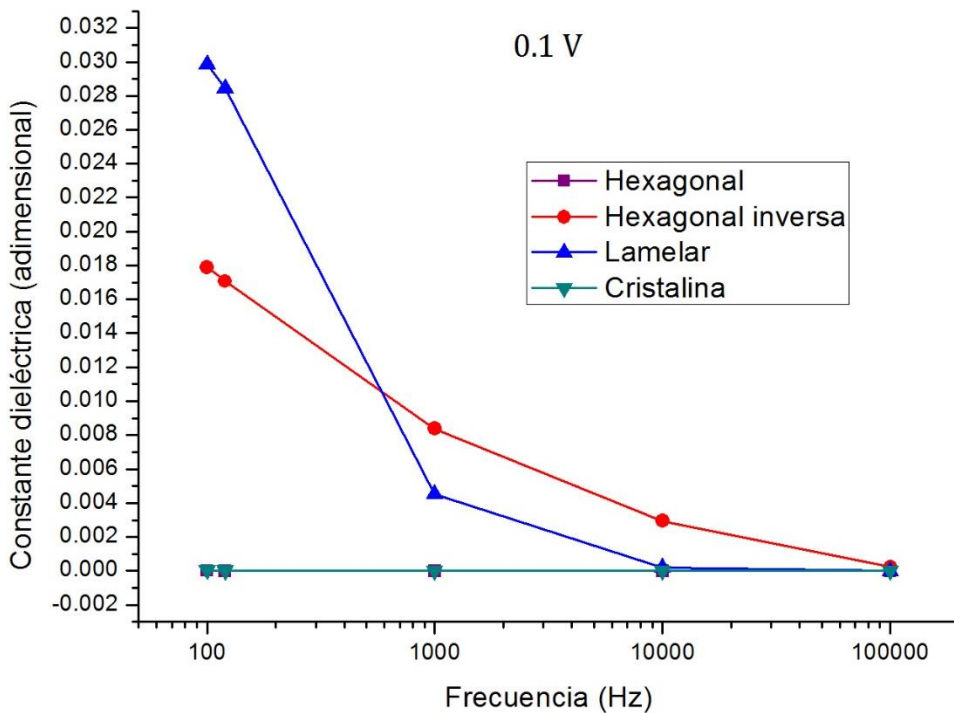
Gráfica 9. $\epsilon=f(f)$ de la mesofase lamelar a diferentes voltajes: 0.1V, 0.25V y 1.0V.



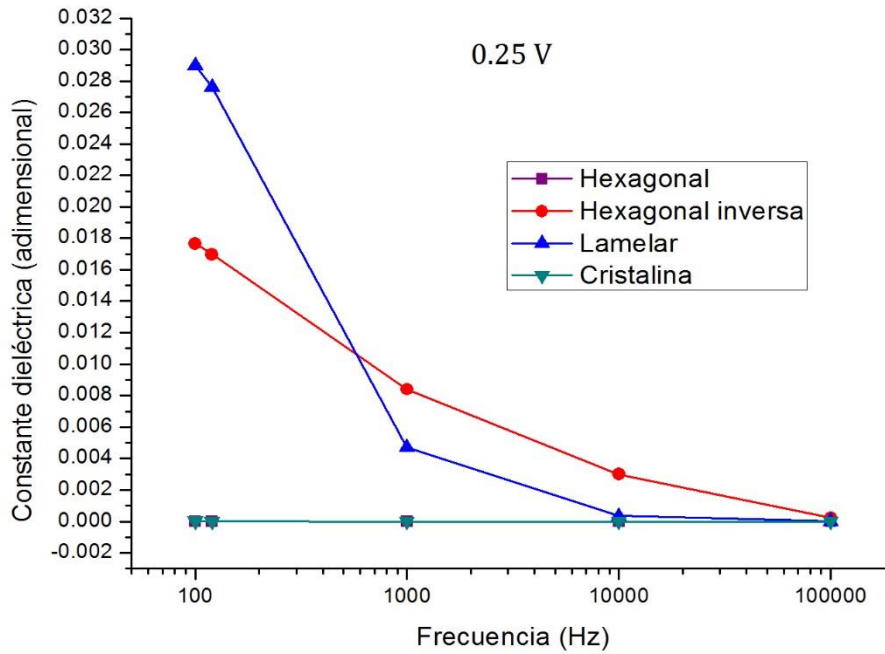
Gráfica 10. $\epsilon=f(f)$ de la mesofase cristalina a diferentes voltajes: 0.1V, 0.25V y 1.0V.

En estas gráficas, nuevamente se observa que las mesofases hexagonal inversa y lamelar presentaron los valores mayores en cuanto a capacitancia y constantes dieléctricas en comparación con las mesofases hexagonal y cristalina. Esto se debe a la capacidad de movilidad iónica que tienen las primeras mesofases mencionadas, por lo que tienen mayor tendencia a polarizarse.

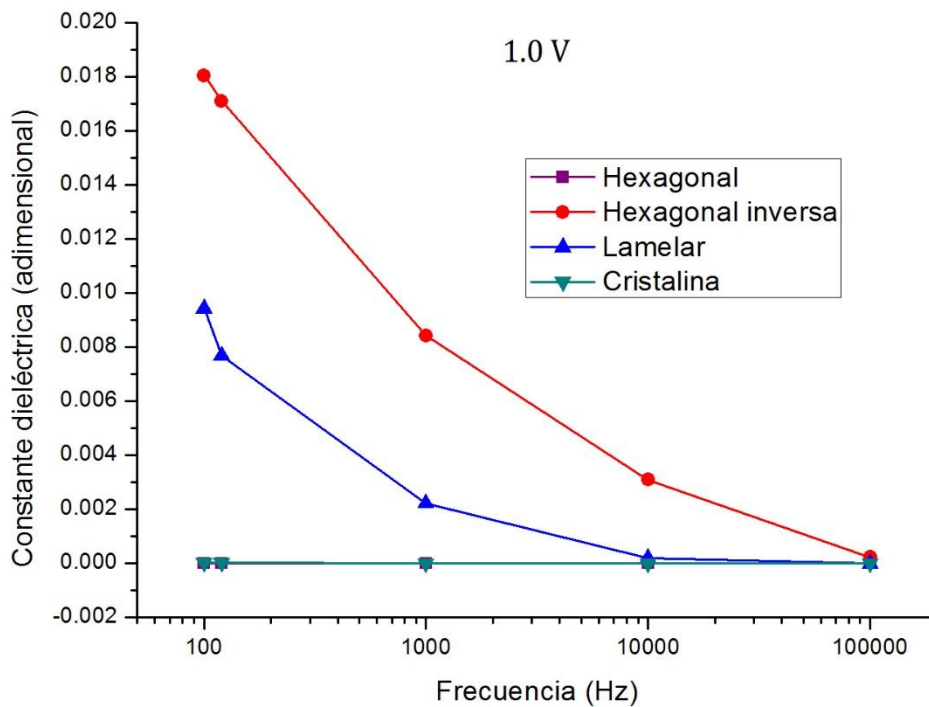
Cabe señalar, que la mesofase lamelar también cuenta con una estructura alargada que facilita el acomodo molecular en la polarización. Por otro lado, una desventaja adicional a la baja capacitancia y constante dieléctrica de la mesofase hexagonal inversa, es la existencia de defectos cónicos focales ya que éstos podrían generar un efecto de dispersión ^[54]. Por lo anterior, la mesofase lamelar podría tener una gran ventaja en cuestión de aplicaciones en arreglos electro-ópticos, pues presenta valores más altos de capacitancia y constante dieléctrica, lo que representa una respuesta superior a la aplicación de campos eléctricos.



Gráfica 11. $\epsilon=f(f)$, $V=cte=0.1V$, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.

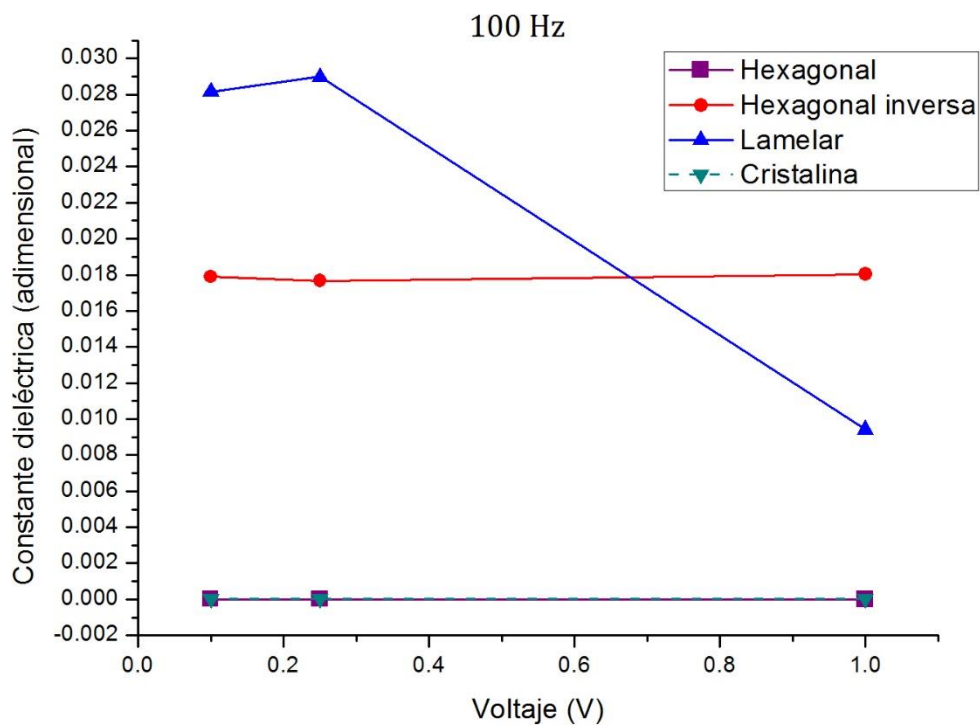


Gráfica 12. $\epsilon=f(f)$, $V=cte=0.25V$, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.

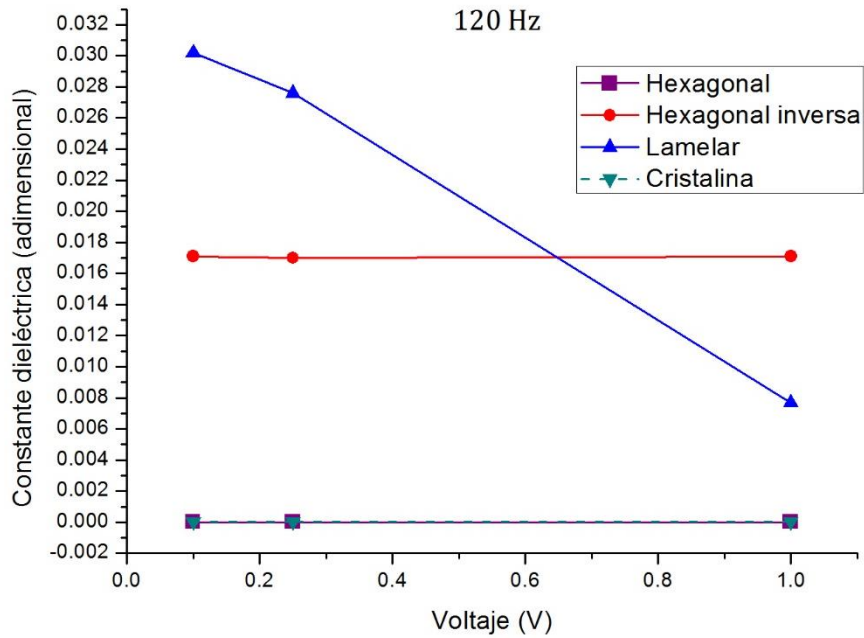


Gráfica 13. $\epsilon=f(f)$, $V=cte=1.0V$, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.

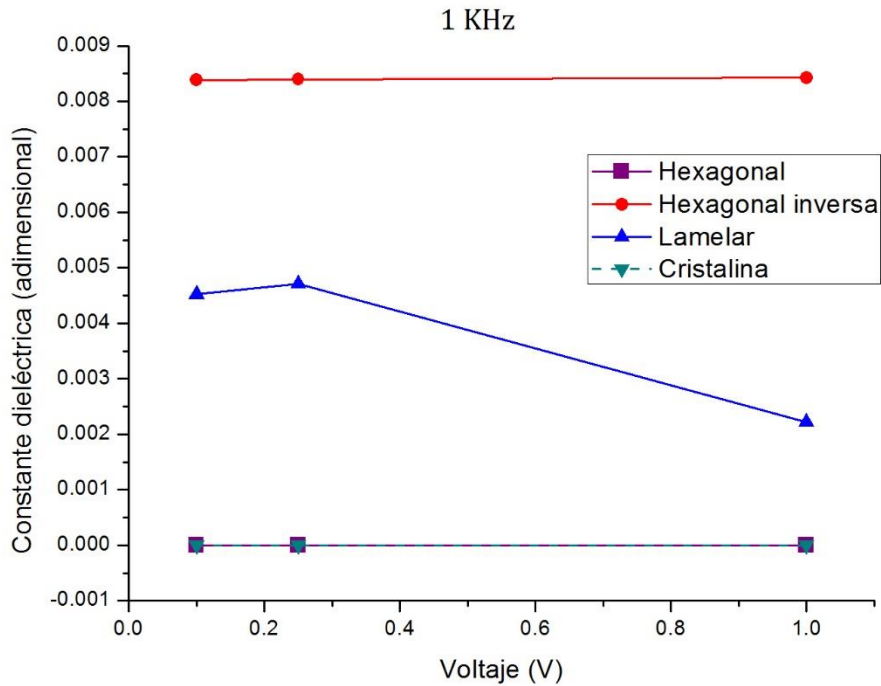
A continuación, se muestran las gráficas 14 a 18, en donde se ha graficado la constante dieléctrica en función del potencial aplicado para los diferentes valores de frecuencia empleada. En todos los casos, las mejores respuestas fueron para las mesofases lamelar y hexagonal inversa. También se puede apreciar, que a mayor frecuencia, la diferencia entre la respuesta de las mesofases lamelar y hexagonal inversa con respecto a la hexagonal y cristalina se hace mayor.



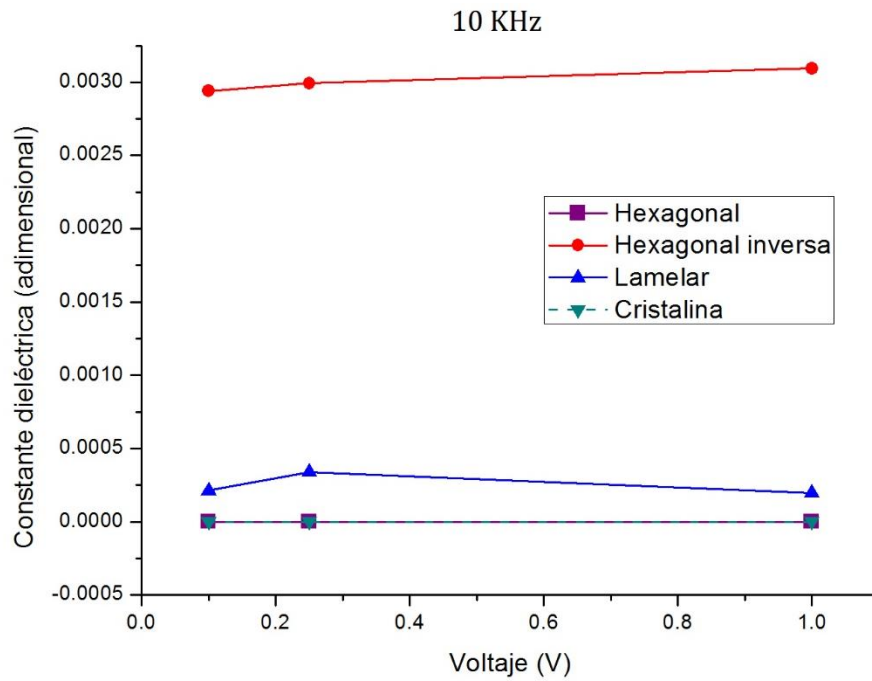
Gráfica 14. $\epsilon=f(V)$, $f=cte=100$ Hz, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.



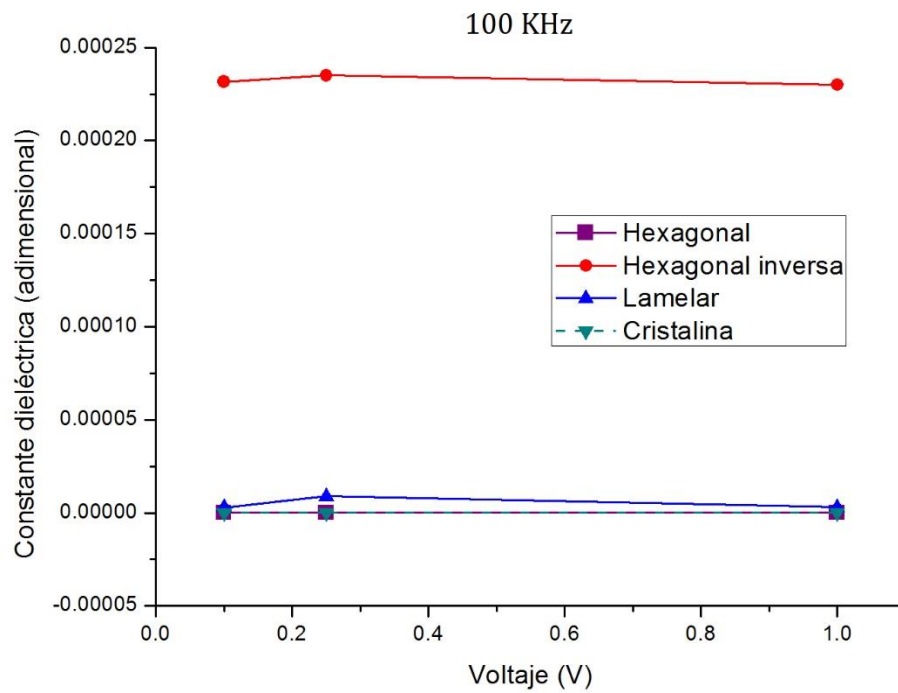
Gráfica 15. $\epsilon=f(V)$, $f=cte=120$ Hz, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.



Gráfica 16. $\epsilon=f(V)$, $f=cte=1$ KHz, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.

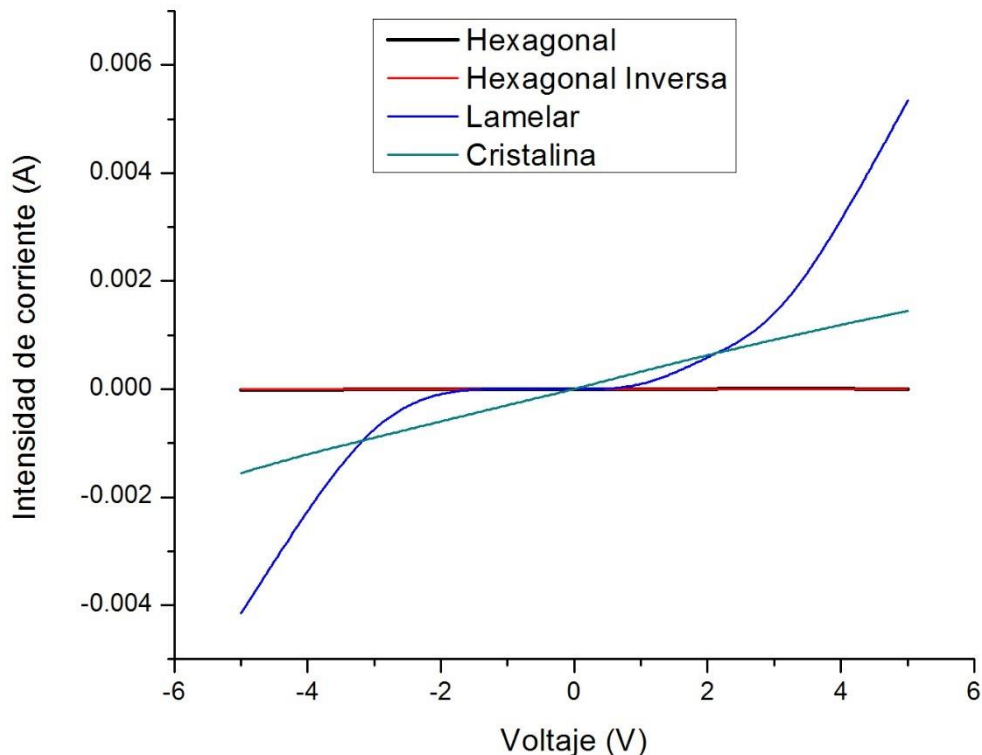


Gráfica 17. $\epsilon=f(V)$, $f=cte=10$ KHz, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.



Gráfica 18. $\epsilon=f(V)$, $f=cte=100$ KHz, de las mesofases hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina.

Por otro lado, también se midió la intensidad de corriente como función de una diferencia de potencial aplicado, gráfica 19.



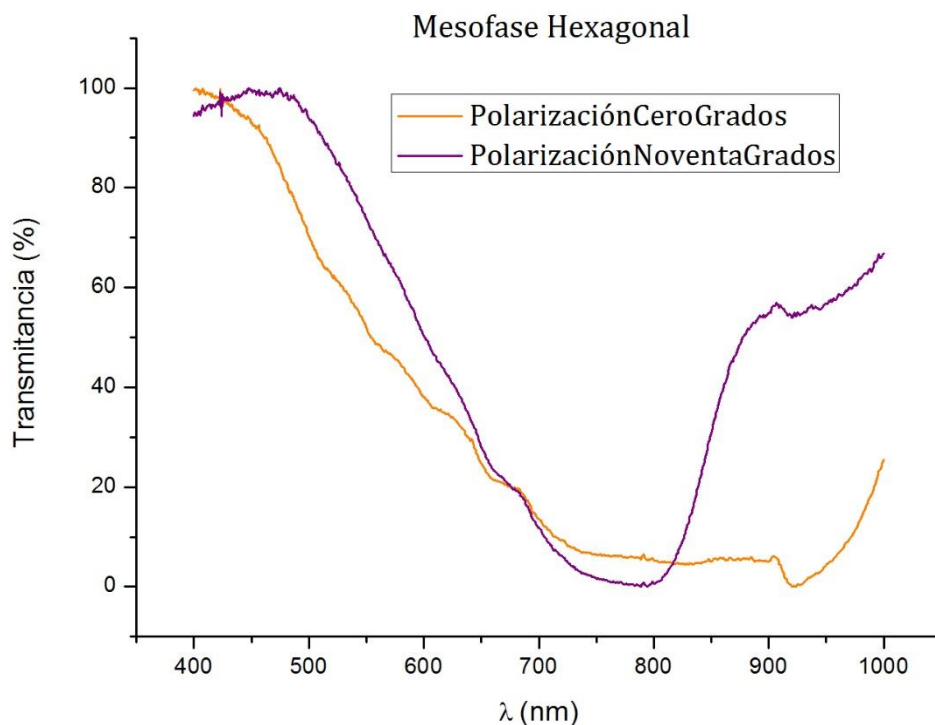
Gráfica 19. $I=f(V)$ de todas las mesofases hexagonal (en color negro), hexagonal inversa (en color rojo), lamelar (en color azul) y cristalina (en color verde).

Con esta información, se comprobó que la mesofase lamelar es la que presenta una mejor respuesta en presencia de un campo eléctrico externo aplicado, ya que los dipolos intrínsecos del sistema se orientan y hay una mayor movilidad iónica. El comportamiento de la corriente para esta mesofase es similar a la de un semiconductor, y llega a ser hasta tres órdenes de magnitud superior a la respuesta de la mesofase cristalina. Esta última, aunque pequeña, tiene una respuesta lineal que puede deberse a que el arreglo molecular dentro de esta mesofase es muy cerrado y los iones pueden llegar a difundirse sin ninguna resistencia. Finalmente, no se observaron cambios en corriente para las mesofases hexagonales para el intervalo de voltaje estudiado.

De los resultados anteriores, se pudo observar que la conductividad de los CL cambia según el tipo de ordenamiento molecular. Adicionalmente, la mesofase lamelar muestra menor resistividad al paso de corriente, y una mayor constante dieléctrica que puede tener ventajas en aplicaciones prácticas, por su buena respuesta de polarización.

IV.4) Efectos de polarización en la respuesta óptica

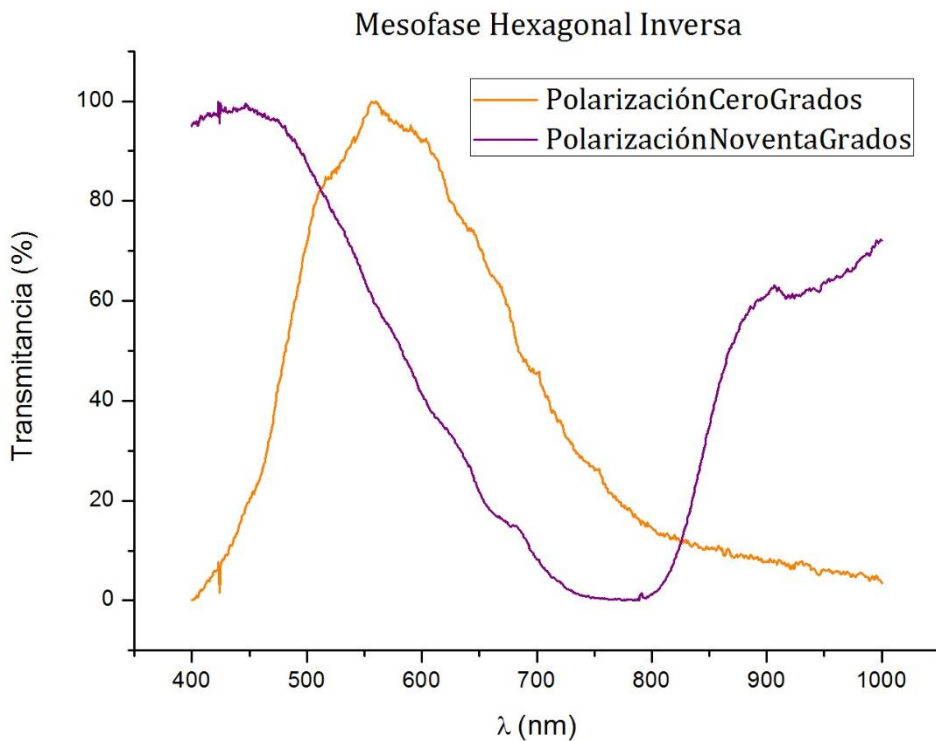
Finalmente, para completar la caracterización de las mesofases estudiadas se realizó espectroscopia UV-Vis con polarizadores cruzados a cero y a noventa grados uno con respecto al otro. Los resultados se presentan en las gráficas 20-23.



Gráfica 20. Espectro de transmisión de la mesofase hexagonal con polarizadores cruzados a 0 y 90 grados.

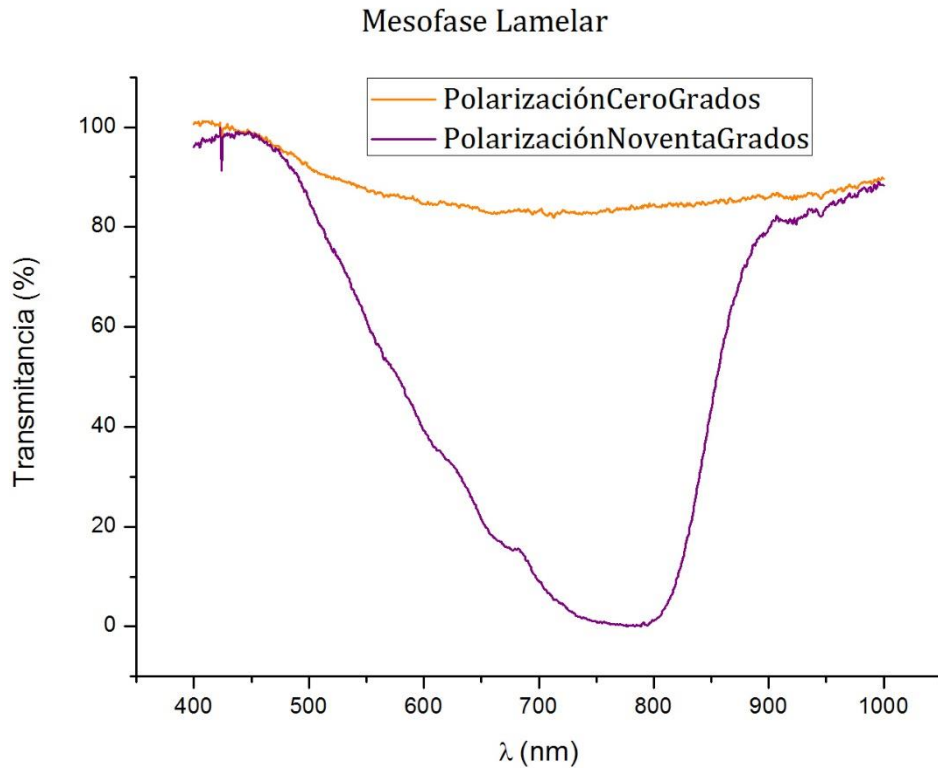
En el caso de la mesofase hexagonal, gráfica 20, se observa un comportamiento muy similar entre ambas polarizaciones. Se puede ver que para longitudes de onda entre 450 nm y 500 nm (azul), la transmitancia es máxima, e incluso, la polarización a noventa grados es ligeramente mayor. Posteriormente, viene un descenso

abrupto de transmitancia entre los 500 nm y los 800 nm (del verde al rojo). Finalmente, se observa un incremento en la transmitancia para polarizadores cruzados por arriba de los 800 nm, pero una respuesta casi nula para polarizadores paralelos.



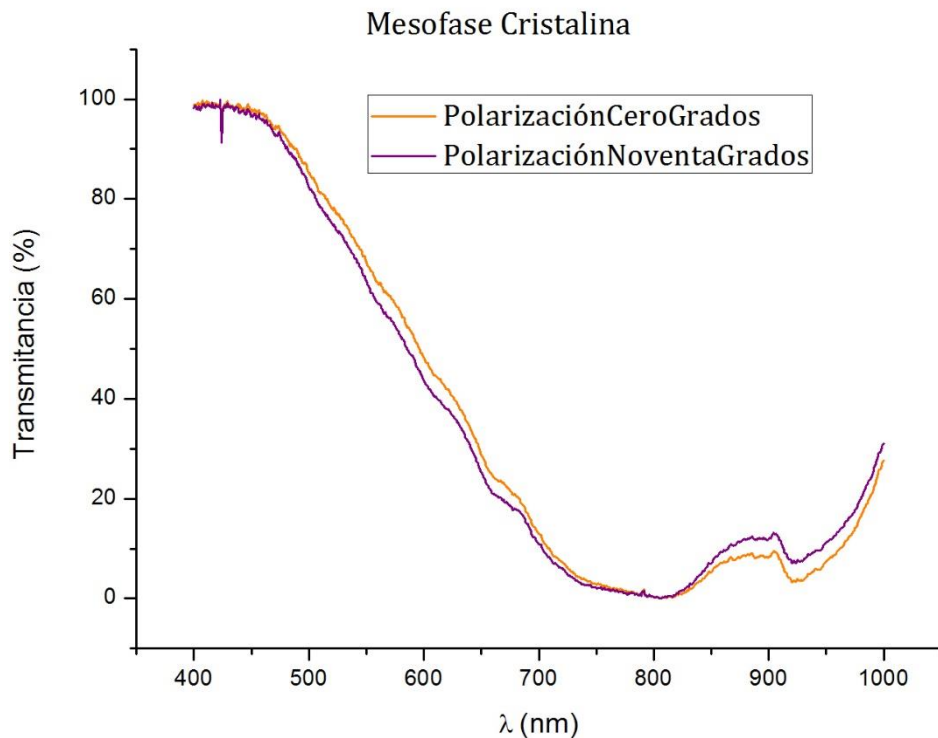
Gráfica 21. Espectro de transmisión de la mesofase hexagonal inversa con polarizadores cruzados a 0 y 90 grados.

En la gráfica 21, se observan las curvas de transmitancia a diferentes polarizaciones para la mesofase hexagonal inversa. A primera vista, se puede ver un comportamiento similar a un corrimiento al rojo para la polarización paralela habiendo un máximo en la transmitancia en el intervalo de 550 nm a 600 nm. A partir de esta longitud de onda, se observa un decremento de la transmitancia que se hace asintótico después de los 800 nm. Por otro lado, usando polarizadores cruzados, la transmitancia disminuye en el intervalo de 450 nm a 800 nm, y posteriormente, muestra un aumento importante entre 800 nm y 900 nm. De estos resultados, se puede observar que con polarizadores paralelos tenemos una buena transmitancia alrededor de los 550 nm, y una máxima transmitancia para polarizadores cruzados para los 450 nm.



Gráfica 22. Espectro de transmisión de la mesofase lamelar con polarizadores cruzados a 0 y 90 grados.

En el caso de la mesofase lamelar, gráfica 22, la diferencia entre ambos ángulos de polarización es muy marcada. Cuando la diferencia de polarización es cero grados, el paso de luz es entre 85 % y 100 % para todos los valores de longitud de onda. En cambio, con una polarización a noventa grados, la transmitancia es máxima para la zona alrededor de 450 nm, y luego disminuye hasta hacerse mínima alrededor de los 775 nm, para posteriormente aumentar por arriba del 90 % después de los 900 nm. Esto quiere decir que para esta mesofase, tenemos una transmitancia casi completa para toda la región del visible con polarizadores paralelos, mientras que la región entre 700 nm y 800 nm el paso de la luz queda casi bloqueado usando polarizadores cruzados.



Gráfica 23. Espectro de transmisión de la mesofase cristalina con polarizadores cruzados a 0 y 90 grados.

Por último, en el caso de la mesofase cristalina, gráfica 23, el comportamiento de la transmitancia es idéntico para ambos polarizadores en toda la zona del visible. A bajas longitudes de onda la transmitancia es máxima, y baja significativamente alrededor de los 800 nm, quedando en bajos valores de transmitancia hasta los 900 nm a partir del cual se aprecia un leve incremento de señal. De estos resultados, se puede ver que hay un decremento gradual desde el violeta al rojo sin importar el estado de polarización. Este comportamiento puede ser debido a la simetría que posee esta mesofase. Volviendo a MOLP, la birrefringencia de este sistema es visiblemente menor comparándola con las otras, lo cual también es debido posiblemente a la simetría de esta estructura.

De los resultados anteriores, las mesofases lamelar y hexagonal inversa presentan cambios muy notorios en sus espectros de transmitancia debido a que, como se observó al estudiar sus propiedades dieléctricas, estas mesofases poseen menos rigidez que las otras, por lo que son más fáciles de polarizar. Las mesofases hexagonal y cristalina son más rígidas y simétricas.

De acuerdo a este estudio, la mesofase lamelar se adecua más a las necesidades de las aplicaciones electro-ópticas, ya que presenta una mayor o menor

transmitancia a la aplicación de un campo eléctrico dependiendo de la dirección de polarización de los filtros. Como resultados, se tiene un comportamiento muy definido para los estados claro y oscuro en toda la región del visible.

Por otro lado, en las cuatro mesofases se presenta la misma absorción pronunciada alrededor de los 750 nm, aproximadamente, que pertenece al inicio del rango de la radiación infrarroja. Este dato nos podría dar información del uso que se le puede dar a estos sistemas. En particular, podrían emplearse en ventanas inteligentes ya que en muchas aplicaciones de este tipo se busca que la ventana sea selectiva en cuanto al intervalo de radiación proveniente del sol, que puede absorber o transmitir.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Se trabajó con el sistema ternario compuesto por CTAB/Agua/Decanol, el cual mostró propiedades líquido cristalinas en función de la relación de concentraciones empleadas. Se obtuvieron las mesofases liotrópicas hexagonal, hexagonal inversa, lamelar y cristalina. Con MOLP se estudiaron las propiedades ópticas de cada mesofase, las cuales presentan birrefringencia y diferentes texturas ópticas. Las mesofases estudiadas mostraron las texturas ópticas características de cada una de sus estructuras.

Se estudió la morfología de las mesofases por medio de SEM. Se observó que la estructura de cada muestra, a pesar de constituirse de los mismos componentes presenta cambios importantes y característicos de cada mesofase. Lo anterior, no solo nos permitió concluir que se obtuvieron las mesofases esperadas, sino además, que el uso de un secador de punto crítico para tratar este tipo de materiales es una buena opción, ya que si es posible conservar la morfología original del CL aún después de remover el agua del sistema.

Se realizó también un análisis termoanalítico de cada mesofase con lo que se logró describir su comportamiento térmico. Empleando TGA, se determinó la temperatura en la cual hay una pérdida significativa de agua, y por tanto, la temperatura a la que se pierde la estructura de la mesofase, siendo que se trata de un CL liotrópico.

Mediante estudios con DSC, se determinaron los intervalos de temperatura en los que ocurre una transformación estructural para cada mesofase. Con ello, se determinó el intervalo de temperatura en el que cada una de las mesofases formadas es estable.

Por otra parte, se logró conocer la respuesta de capacitancia y conductividad eléctrica en función de cambios en el voltaje aplicado en un diseño de condensador eléctrico simple. Bajo la influencia de un campo eléctrico externo, se obtuvieron valores de capacitancia similares a los reportados en CL termotrópicos.

Las moléculas de surfactante y cosurfactante empleadas no poseen dipolos intrínsecos pero si una carga neta en la parte polar del surfactante CTAB después de hidratarse, entonces, existe una cantidad importante de agua y contraiones en

las mesofases formadas. Por lo anterior, el campo eléctrico promueve un reacomodo de dipolos, y al mismo tiempo, una movilidad de iones que contribuyen a incrementar la carga eléctrica y conductividad de los sistemas. De las mesofases estudiadas, se observó que la lamelar presenta no solo una intensidad de corriente eléctrica mayor dentro del medio, sino también, un valor de constante dieléctrica más grande hasta 3 órdenes de magnitud mayor, en comparación con las demás mesofases. Lo anterior, como consecuencia a su alta polarizabilidad y movilidad iónica.

Se estudiaron los espectros de transmitancia óptica empleando la técnica de espectroscopia UV-Vis. De los resultados obtenidos, la mesofase lamelar presentó mejores resultados debido a que en su espectro de transmitancia se observan cambios importantes dependiendo del estado de polarización del arreglo. Esto es, para polarizadores paralelos la transmitancia fue máxima, mientras que al colocar polarizadores cruzados ésta se hace mínima. Este resultado puede dar lugar a posibles aplicaciones en donde se requieren estados tipo “encendido”/”apagado”.

Finalmente, es bien sabido que los CL presentan numerosas aplicaciones, siendo los de tipo termotrópico los más estudiados por sus usos en dispositivos electro-ópticos. Por otro lado, los CL liotrópicos en comparación con los termotrópicos han sido menos estudiados, y sus aplicaciones han sido más limitadas, ya que sus mesofases pueden ser estructuralmente más complejas. Sin embargo, como hemos visto en el presente trabajo, los CL liotrópicos pueden mostrar propiedades muy similares a los termotrópicos, por lo que el campo de estudio de estos sistemas también podría tener usos importantes en arreglos electro-ópticos. Para ello, se requiere de una mayor cantidad de estudios para entender mejor sus propiedades fisicoquímicas, y así, poder incrementar sus aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer. *Crystals that flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*. Taylor & Francis, London, (2004) p. 3, 4, 561.
2. Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H. W., Vill V., *Handbook of liquid crystals*, John Wiley & Sons, Vol. 3 (2014).
3. Collings Peter J. *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*. Adam Hilger, Bristol, England, (1990).
4. Ingo Dierking, Recent developments in polymer stabilised liquid crystals, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 1153-1159.
5. J. P.F. Lagerwall, G. Scalia. *A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio and microtechnology*. Current Applied Physics (12) (2012) 1387-1412.
6. Micelas y liposomas:
<http://www.educa.madrid.org/web/cc.nsdelasabiduria.madrid/Ejercicios/2b/Biologia/Lipidos/micelas.htm>
7. Ingo Dierking and Shakhawan Al-Zangana, *Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials*, Nanomaterials (2017) 7, 305.
8. Fontell F., Khan A., Lindstr B., Maciejewska D., and Puang-Ngern S., *Phase equilibria and structures in ternary systems of a cationic surfactant (C16TABr or (C16TA)2SO4), alcohol and water*, Colloid PolymSci 269:727-742 (1991).
9. Cubic Phase Particles in Drug Delivery, Technical Brief 2012 Volume 4 y Collings P. and Hird M., *Introduction to liquid crystals*, Taylor and Francis Group, Liquid Crystals Book Series, (1997).
New speciality surfactants with natural structural motifs (2006):
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/nj/b610045g/unauth#!divAbstract>
10. Hoja de seguridad del bromuro de cetil trimetil amonio de Sigma Aldrich:
https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/h6269pis.pdf
11. Datos del bromuro de cetil trimetil amonio en Pubchem:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5974#section=Top>
12. Amanda Jayne Mills. Investigating Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) Reverse Microemulsions using Nuclear Magnetic Resonance. School of Chemistry College of Engineering and Physical Sciences, University of Birmingham. September 2015.
13. Carlton Robert Allen, Pharmaceutical Microscopy. *Polarized Light Microscopy*, Chapter 2, Springer Science (2011).
14. Principle of Nicol Prism Engineering Physics (2014):
<http://semesters.in/principle-of-nicol-prism-engineering-physics-b-tech-1st-year/>

15. Huanosta-Tera A. *El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico*, Revista Mexicana de Física 46, 1, (1999) 91-102.
16. Ohanian Hans C., Markert John T. Física para ingeniería y ciencias. 3ª Edición, Vol. 2. McGraw Hill. (2009).
17. Goodby J. W., Chen J., Cranton W., Fihn M., *Handbook of Visual Display Technology, Chapter 7.1.2. Introduction to Defect Textures in Liquid Crystals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012) 1289-1314.
18. Históptica. Portal dedicado al mundo de la óptica: <https://histoptica.com/de-luz-polarizada/>
19. Márcia H. Oyafuso, Flávia C. Carvalho, Tatiane M. Takeshita, Ana L. Ribeiro de Souza, Daniele R. Araújo, Virginia Merino, Maria Palmira D. Gremião and Marlus Chorilli., *Development and In Vitro Evaluation of Lyotropic Liquid Crystals for the Controlled Release of Dexamethasone*, Polymers (2017) 9, 330.
Chávez G., Parra I., Luzardo M., Bravo B. y Márquez N., *Caracterización de cristales líquidos por microscopía óptica en sistemas surfactante polietoxilado-alcano-agua*. Quim. Nova, Vol. 36, No. 9 (2013) 1343-1347.
Y Zhang J., ZongliXie, Manh Hoang, Anita J. Hill, Weiwei Cong, Feng Hua She, Weimin Gao and Ling Xue Kong, *Retention of the original LLC structure in a crosslinked poly (ethylene glycol) diacrylate hydrogel with reinforcement from a silica network*, Soft Matter (2014), No.10, 5192-5200.
20. Hagage-Dobensky D., Aserin A., Garti N., *Progesterone solubilization within reverse hexagonal mesophase*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 516 (2017) 254–261.
21. Lemery E., Brianc S., Chevalier Y., Bordes C., Oddos T., Gohier A., Bolzinger M., *Skin toxicity of surfactants: Structure/toxicity relationships*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 469 (2015) 166–179.
22. Molecular structure (2016): <http://slideplayer.com/slide/8576546/>
23. Márcia H. Oyafuso, Flávia C. Carvalho, Tatiane M. Takeshita, Ana L. Ribeiro de Souza, Daniele R. Araújo, Virginia Merino, Maria Palmira D. Gremião and Marlus Chorilli., *Development and In Vitro Evaluation of Lyotropic Liquid Crystals for the Controlled Release of Dexamethasone*, Polymers (2017) 9, 330.
Chávez G., Parra I., Luzardo M., Bravo B. y Márquez N., *Caracterización de cristales líquidos por microscopía óptica en sistemas surfactante polietoxilado-alcano-agua*. Quim. Nova, Vol. 36, No. 9 (2013) 1343-1347.
Y C.R. LAILI, S. HAMDAN1, M.S. AZHAR1 and R. HASHAM., *Molecular Arrangement of Lamellar Liquid Crystalline Structure with Virgin Coconut Oil*, Asian Journal of Chemistry; Vol. 29, No. 10 (2017), 2129-2132.
24. Collings P. and Hird M., *Introduction to liquid crystals*, Taylor and Francis Group, Liquid Crystals Book Series, (1997).
25. Rosevear F. B., *Liquid Crystals: The Mesomorphic Phases Surfactant Compositions*, J. Soc. Cosmetic Chemists 19, 581-594 (1968).
26. Geochemical Instrumentation and Analysis (2017):
https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
27. Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología:
http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html

28. High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium (2002):
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1046/j.1365-2818.2002.01082.x>
29. Electron Microscopy Sciences (2019):
https://www.emsdiasum.com/microscopy/technical/datasheet/critical_drying.aspx
30. Prin José Luis, El secado de punto crítico como técnica aplicada en la preparación de geles de poli (acrilamida-co-ácido acrílico) por microscopía electrónica de barrido, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012; S5: 20-23.
31. Quantum Design. Manual critical-point dryer: <https://lot-qd.de/en/products/electron-microscopy/sample-preparation-for-electron-microscopy/product/manual-critical-point-dryer/>
32. Comintec. Entendiendo la espectrofotometría UV/Vis:
<http://comintec.com.mx/infomail/mailling45.php>
33. José Luis Prin, Neudys González, Haidetty Villarroel, Marvelis Ramírez y Blanca Rojas de Gáscue, *El secado de punto crítico (spc) como técnica aplicada en la preparación de geles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) por microscopía electrónica de barrido*, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* (2012); S5: 20-23.
34. TA Instruments. Thermal Analysis:
http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TGA_IR_Brochure.pdf
35. Skoog Douglas. *Principios de análisis instrumental*. CENGAGE Learning. 6a edición. (2009).
36. Instructive: TA Instruments Differential Scanning Calorimeter (DSC).
37. J. Schawe, R. Riesen, J. Widmann, M. Schubnell, U. Jörmann, *Information for users of METTLER TOLEDO thermal analysis systems*, Schwerzenbach, Suiza.
38. Sangita Patari, Aparna Nath. *Studies of temperature and frequency dependence of dielectric permittivities of two Schiff's base liquid crystal compounds*. *Journal of Molecular Liquids* 230 (2017) 247–253.
39. Pal K., Narayan U., Pal T., Chandra S., Ghosh S., Kumar S. y Otón J. M., *Switching of ferroelectric liquid crystal doped with cetyltrimethylammonium bromide-assisted CdS nanostructures*, *Nanotechnology* 24 (2013).
40. Tanner J. R., *Novel Alignment Materials for Use in Liquid Crystal Displays*, Chapel Hill.
41. Capacitores con dieléctricos:
<https://johadiaczubides.wordpress.com/cacaitores-con-dielectricos/>
42. Electricidad (2016): <http://slideplayer.es/slide/9938062/#>
43. Influencia de la frecuencia: mecanismos de polarización:
https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm09/pfcm9_3_2.html
44. Propiedades dieléctricas:
http://www4.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Dielectv2.pdf
45. Ruckmongathan T.N., Juneja P. A Simple Technique for Measurement of the Voltage Dependent Capacitance of Pixels in Liquid Crystal Displays. *Proc. Of ASID*, New Delhi 8-12 October 2006.

46. Paralell plate kondensator vektortegning (2015):
<https://publicdomainvectors.org/no/gratis-vektorbilder/Paralell-plate-kondensator-vektortegning/26061.html>
47. Moreno H. Angel. Calibrando medidores de capacitancia empleando equipos multifunción. Encuentro Nacional de Metrología Eléctrica. 15-17 de Junio (2005).
48. C.-J. Chen, K. R. Sarma, and A. Kolosovskaya. *Capacitance–voltage characteristics of liquid crystal displays with periodic interdigital electrodes*. Appl. Phys. Lett., Vol. 74, No. 1, 4 January 1999.
49. Corriente eléctrica y resistencia:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Corriente_Electrica_y_Resistencia_7445.pdf
50. KhanaAmmar A., Morris Stephen M., Gardiner Damian J., Qasim Malik M., Wilkinson Timothy D. y Coles Harry J. *Improving the stability of organosiloxanesmectic A liquid crystal random lasers using redox dopants*. Optical Materials 42 (2015) 441–448.
51. SutorminVitaly S., Krakhalev Mikhail N., PrishchepaOxana O., Lee Wei y ZyryanovVíctor. *Electro-optical response of an ionic-surfactantdopednematic cell with homeoplanar–twisted configuration transition*. OpticalMaterials Express Vol. 4 (2014) 810-815.
52. Chen Y., Zhao Z., Bian Z.,Jin R., ChuanqingKang, XuepengQiu, HaiquanGuo, Zhijun Du and LianxunGao, *Hexagonal LyotropicLiquidCrystalfrom Simple “Abiotic” Foldamers*, ChemistryOpen (2016), 5, 386 – 394.
53. Cuihua Li, Jinhua He, Jianhong Liu. *Self-assembly of lyotropic liquid crystal phases in ternary systems of 1,2-dimethyl-3-hexadecylimidazolium bromide/1-decanol/water*. Journal of Colloid and Interface Science 342 (2010) 354–360.
54. Gyu Jin Choi, Hye Min Jung, Seung Hee Lee. Infrared shutter using cholesteric liquid cristal. Applied Optics. Vol. 55, No. 16, June 2016.