



# Sistemes nanoestructurats mitjançant monocapes de Langmuir

Maria dels Àngels Vallvé Antón

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



# SISTEMES NANOESTRUCTURATS MITJANÇANT MONOCAPES DE LANGMUIR

MARIA DELS ÀNGELS VALLVÉ ANTÓN

Programa de doctorat "Física Avançada" (Departament de Física Fonamental, Bienni 2004-2006)  
Director: Jordi Ignés Mullol                      Tutor: Miguel Rubí Capaceti

Programa de doctorat: Física Avançada (Bienni 2004-2006)

Departament responsable del programa de doctorat: Física Fonamental

Títol de la tesi: Sistemes nanoestructurats mitjançant monocapes de Langmuir

Nom i cognoms del doctorand: Maria dels Àngels Vallvé Antón

Nom i cognoms del director de la tesi: Jordi Ignés Mullol

Nom i cognoms del tutor de la tesi: Miguel Rubí Capaceti

# ÍNDEX

ÍNDEX .....	2
AGRAÏMENTS .....	4
I. INTRODUCCIÓ GENERAL.....	6
1. Monocapes de Langmuir i capes de Langmuir-Blodgett.....	8
2. Preparació de les capes de Langmuir i Langmuir-Blodgett.....	9
2.1. Dispositiu experimental: La cubeta de Langmuir .....	9
2.2. Preparació de les monocapes .....	12
3. Caracterització de les monocapes de Langmuir .....	16
3.1. Isothermes.....	16
3.2. Microscòpia d'angle Brewster .....	18
3.3. Altres tècniques de caracterització .....	22
4. Transferència de les monocapes de Langmuir a substrats sòlids mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett.....	24
5. Objectius de la tesi.....	26
II. CEL·LES DE CRISTALL LÍQUID ESTRUCTURADES AMB MONOCAPES DE LANGMUIR-BLODGETT .....	28
1. Introducció .....	30
1.1. Monocapes de Langmuir del derivat azobenzènic 8Az3COOH.....	30
1.2. Visualització d'estructures mitjançant la formació de cel·les de cristall líquid .....	32
1.3. Objectius.....	33
2. Procediment experimental.....	34
2.1. Condicions d'il·luminació .....	34
2.2. Capes de Langmuir-Blodgett.....	35
2.3. Cel·les de cristall líquid .....	36
2.4. Tractament de les imatges .....	39
3. Resultats.....	41
3.1. Monocapes riques en isòmer <i>trans</i> .....	41
3.2. Monocapes de dissolució fotoestacionària a llum ambient .....	43
3.3. Monocapes riques en isòmer <i>cis</i> .....	46
3.4. Ancoratge induït per les monocapes LB de 8Az3COOH.....	48

3.5. Altres observacions de les monocapes i les cel·les preparades.....	50
3.6. Comparació amb les monocapes de 8Az3COOH a la interfase nemàtic/aigua .....	54
III. DINÀMICA DE DEFECTES EN MONOCAPES DE LANGMUIR .....	60
1. Introducció .....	62
1.1. Defectes en sistemes bidimensionals .....	62
1.2. Energia lliure de Frank .....	63
1.3. Energia d'un defecte en elasticitat isòtropa.....	64
1.4. Energia d'interacció entre dos defectes.....	67
1.5. Força de fricció sobre un defecte en moviment.....	67
1.6. Aniquilació de defectes en monocapes de 8Az3COOH.....	69
1.7. Objectius.....	70
2. Procediment experimental.....	71
2.1. Formació de les monocapes de Langmuir .....	71
2.2. Enregistrament de les imatges BAM.....	71
2.3. Extracció d'informació a partir de les imatges BAM .....	74
3. Resultats.....	75
3.1. Fusió de dominis splay out .....	75
3.2. Evolució de les regions extenses de fase <i>trans</i> .....	86
IV. CRISTALLS COL·LOÏDALS BIDIMENSIONALS .....	92
1. Introducció .....	94
2. Procediment experimental.....	95
2.1. Neteja del material usat per a preparar capes LB de partícules .....	95
2.2. Suspensions de partícules col·loïdals .....	97
2.3. Preparació i transferència de les monocapes de Langmuir .....	100
2.4. Anàlisi de les imatges SEM de les capes LB transferides.....	102
3. Resultats.....	105
3.1. Monocapes de partícules de SiO <sub>2</sub> preparades sota diferents condicions experimentals.....	105
3.2. Monocapes ordenades de partícules de SiO <sub>2</sub> .....	108
V. CONCLUSIONS.....	118
BIBLIOGRAFIA .....	122

## **AGRAÏMENTS**

En primer lloc, vull agrair al meu tutor, el Dr. Rubí, al meu director de tesi, el Dr. Ignés, i a l'investigador principal del projecte i director del grup de recerca, el Dr. Sagués, que em donessin l'oportunitat de realitzar aquesta tesi doctoral, la qual ha estat finançada per una ajuda FPI (BES-2005-10769, associada al projecte BQU2003-05042-C02-01) del Ministeri de Ciència i Innovació (Ministeri d'Educació i Ciència quan me la van concedir) cofinançada pel Fons Social Europeu.

També agraeixo la contribució dels companys del grup SOC&SAM a la realització dels treballs presentats en aquesta tesi, així com la dels col·laboradors del Departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona (que s'han encarregat de la síntesi de les partícules de SiO<sub>2</sub>, l'adquisició de les imatges SEM, la deposició de capes metàl·liques i la caracterització òptica de les capes LB de partícules) i la dels del Departament d'Enginyeria Química i Biològica de la Universitat de Colorado (que han realitzat els experiments a la interfase cristall líquid nemàtic/aigua).

Finalment, vull expressar el meu agraïment a totes les persones que m'han ajudat i que m'han donat suport durant els meus estudis i, en especial, a la meva família, a qui vull dedicar aquesta tesi.



## **I. INTRODUCCIÓ GENERAL**





## **1. Monocapes de Langmuir i capes de Langmuir-Blodgett**

Les monocapes de Langmuir [GAI66] es formen en dipositar dissolucions de molècules amfifiliques sobre la superfície de l'aigua. Les molècules amfifiliques consten de dues parts que es repel·leixen mútuament i/o són solubles en solvents diferents. Les més estudiades són els lípids que tenen un cap hidrofílic i una cua hidrofòbica soluble en oli. Per a que es pugui formar la monocapa, cal que la cadena hidrofòbica sigui prou llarga com per a compensar l'efecte de la part hidrofílica i la molècula sigui insoluble en aigua.

Les dissolucions per a formar monocapes típicament es preparen amb dissolvents hidrofòbics i volàtils, com el cloroform o l'hexà, en concentracions de l'ordre mil·lolar.

En dipositar uns quants microlitres d'una dissolució d'una substància amfifílica sobre aigua, després d'evaporar-se el solvent, la part hidrofílica de les molècules es situa a l'aigua, mentre que la part hidrofòbica queda lliure a l'aire, formant-se una capa d'una molècula de gruix que cobreix tota la superfície de l'aigua. Aquesta capa és el que es coneix com monocapa de Langmuir.

Les capes de Langmuir-Blodgett (LB) [PET96][SCH97][ULM91] es formen quan les monocapes de Langmuir són transferides a un substrat sòlid, en travessar aquest la interfase aigua/aire.

## 2. Preparació de les capes de Langmuir i Langmuir-Blodgett

### 2.1. Dispositiu experimental: La cubeta de Langmuir

Per estudiar les propietats de les monocapes de Langmuir, aquestes es formen en cubetes que consten de barreres mòbils als seus extrems (fig. 1). Aquestes barreres permeten modificar l'àrea disponible per a les molècules [GAI66].

En formar-se una monocapa a la superfície de l'aigua, la tensió superficial disminueix. La diferència entre la tensió superficial de l'aigua pura i la tensió superficial de l'aigua coberta per una monocapa s'anomena pressió superficial. Per mesurar la pressió superficial es fa servir la tècnica de la placa de Wilhelmy: una placa de dimensions conegudes (de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$ ) parcialment submergida a l'aigua, penjada d'una balança. Per poder determinar la pressió superficial a partir de la força mesurada per la balança, cal saber l'angle de contacte entre l'aigua i la placa. Per aquest motiu convé que aquest angle sigui zero, ja que aleshores la pressió superficial es pot obtenir a partir de la força mesurada per la balança directament dividint pel perímetre de la secció de la placa que travessa la superfície de l'aigua.

La placa utilitzada en les mesures de la pressió superficial pot ser de materials com el vidre, el quars o la mica, però les més utilitzades són les de platí i les de paper de filtre. Normalment, es fa servir una placa de paper de filtre perquè això assegura que l'angle de contacte de l'aigua a la placa sigui zero. A més, les plaques de paper són més pràctiques que les de platí, ja que n'hi ha prou de tallar-ne una de nova quan es comença una sèrie d'experiments, mentre que la placa de platí s'ha de netejar amb cura (cremant-la) abans de cada experiment, encara que sigui de la mateixa substància que l'anterior, perquè les monocapes tenen tendència a adherir-s'hi, variant les propietats de mullat de la placa.

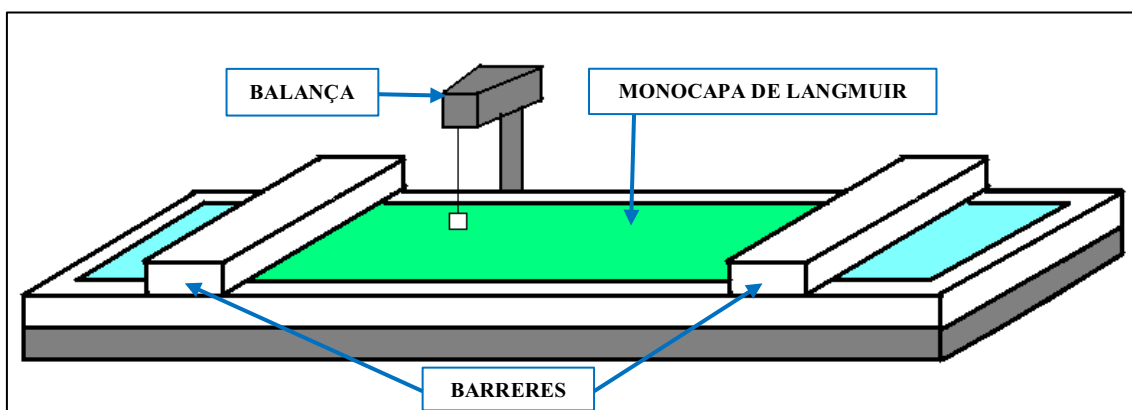


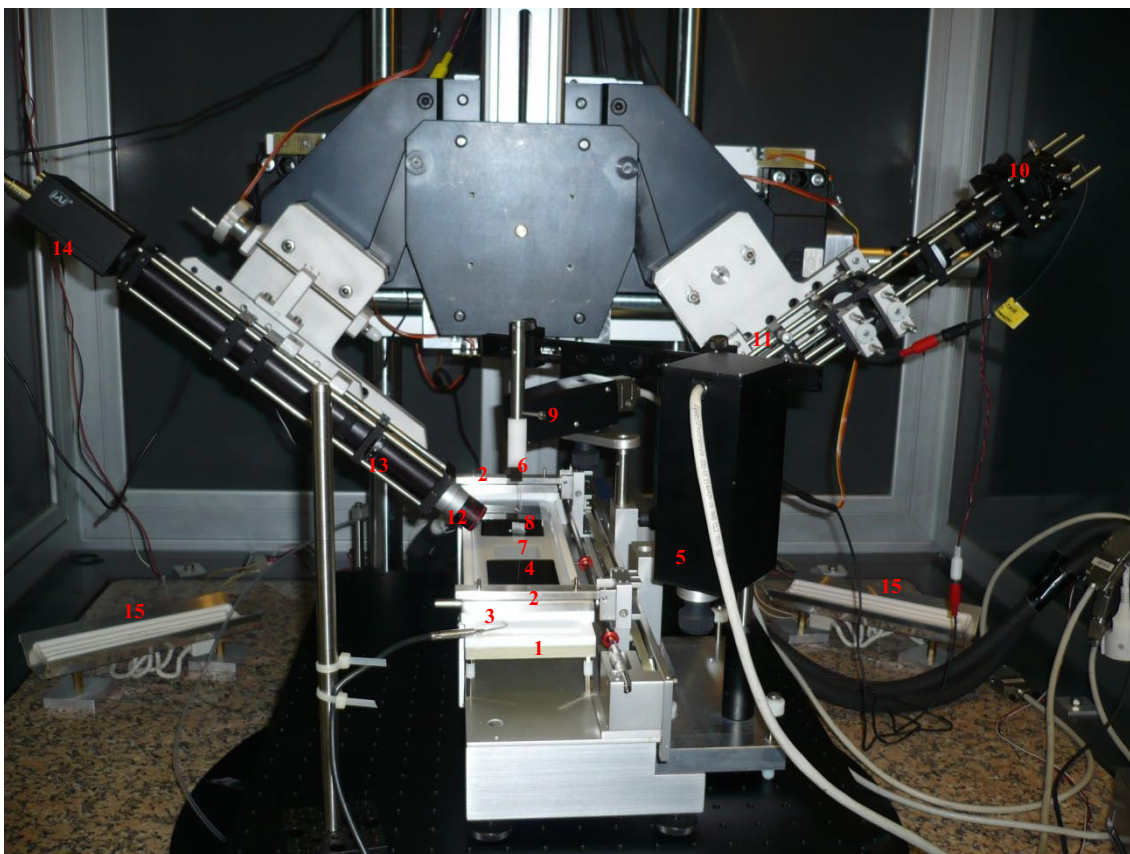
Figura 1: Cubeta de Langmuir.

Si a més es volen transferir capes LB, convé utilitzar cubetes que constin d'una zona més profunda (pou) on hi hagi espai per submergir el substrat. Per realitzar la transferència, el substrat es fixa, mitjançant una pinça, a un suport mòbil que es pot desplaçar verticalment.

Els experiments explicats en els capítols següents s'han fet a una cubeta de tefló KSV Minitrough (KSV Instruments Ltd.), de 300mm x75mm x5mm (llarg x ample x fondària) amb un pou de 37mm x 37mm i 70mm de profunditat (fig. 2). La cubeta és de tefló perquè és un polímer químicament inert, que no contamina la subfase, és molt hidrofòbic i es pot netejar amb àcids forts o dissolvents orgànics, si és necessari.

La cubeta KSV Minitrough ve controlada per un programa proporcionat pel fabricant (KSV LB Control Software, versió 2.44). Aquest programa permet controlar la posició i la velocitat de les barreres, la posició del substrat i la velocitat d'extracció/immersió del substrat a l'aigua i la temperatura de la subfase.

Per a controlar la temperatura de la subfase, es fa circular aigua per un serpentí dins d'una placa d'alumini sobre la qual està enganxada la cubeta. L'aigua arriba al serpentí a través d'uns tubs connectats amb un bany tèrmic (Julabo F12-MV).



**Figura 2:** Fotografia del dispositiu experimental: 1) Cubeta de Langmuir, 2) barreres, 3) sonda per mesurar la temperatura, 4) vidre negre per evitar la reflexió del làser al fons de la cubeta, 5) dispositiu per introduir o extreure el substrat de l'aigua, 6) substrat d'oblea de silici per preparar LB, 7) pou, 8) placa de paper de filtre penjada de la balança, 9) balança, 10) làser, 11) polaritzador, 12) objectiu, 13) analitzador, 14) càmera de vídeo, 15) plaques calefactores.

La cubeta de Langmuir i el sistema òptic per a l'adquisició de les imatges de microscòpia d'angle Brewster, BAM (s'explica més endavant) estan situats a sobre d'una taula antivibracions (Science Desk, tipus Active Frame, de Thorlabs) i tot el conjunt està dins d'una vitrina que serveix tant per evitar la contaminació de les monocapes com per a protegir-les de les corrents d'aire, que indueixen moviment a la monocapa. Les portes de la vitrina consten d'unes plaques opaques que permeten impedir que la llum del laboratori entri a la vitrina un cop aquesta està tancada, cosa útil quan es treballa amb substàncies fotosensibles.

El fet de tenir el sistema experimental dins d'una vitrina permet escalfar la temperatura de l'aire al voltant de la cubeta mitjançant unes plaques calefactores. Això és convenient quan la temperatura de la subfase és superior a la temperatura ambient per evitar el moviment a la monocapa degut a la convecció a l'aigua.

Si s'ha de treballar amb la subfase a temperatures superiors a l'ambient, també és útil comptar amb un aparell que permeti regular el nivell de l'aigua, afegint-la lentament per compensar la que es va evaporant, mantenint el nivell aproximadament constant. L'aparell utilitzat en els nostres experiments va ser dissenyat i construït en el nostre laboratori. Aquest dispositiu consta d'un sensor de posició compacte basat en un fotodiode infraroig i una fotocèl·lula. Aquest sensor activa una electrovàlvula quan el nivell de l'aigua està per sota del valor establert.

És important que el nivell de l'aigua no sigui massa baix perquè es podrien produir fuites de material de la monocapa per sota de les barreres. Per evitar això, si cal treballar amb un nivell d'aigua molt baix, es poden substituir les barreres de tefló per unes de Delrin, un tipus de plàstic hidrofílic. Aquest material té el desavantatge respecte al tefló que es fa malbé amb els àcids i el cloroform.

Altres opcions que es poden triar a l'hora de fer els experiments amb aquest dispositiu són:

- El tipus de substrat utilitzat per a la formació de capes LB i el nombre de capes transferides sobre el substrat.

- Les condicions d'il·luminació (es pot realitzar l'experiment a les fosques, amb llum ambient, ...), rellevant en el cas de materials fotosensibles.

- El tipus de subfase (però tots els experiments explicats en aquesta tesi van ser realitzats amb aigua pura (Milli-Q Gradient A10, MILLIPORE) com a subfase) i, evidentment, el tipus de substància utilitzada per formar la monocapa.

## **2.2. Preparació de les monocapes**

### **2.2.1. Passos previs**

#### **2.2.1.1. Neteja**

La netedat de tots els instruments que entrin en contacte amb la substància de la que es volen formar monocapes és clau per evitar la contaminació de la monocapa. Per aquest motiu, quan es comença una sèrie d'experiments amb una substància nova, cal netejar a fons tot el material per eliminar les restes de la substància anterior que puguin quedar-hi. Entre experiments successius de la mateixa substància també convé netejar la cubeta per a eliminar les restes de la monocapa anterior.

Donada la importància de la pulcritud quan es treballa amb monocapes de Langmuir, és fonamental la utilització de guants tant per a la neteja com per a la realització dels experiments. A més, l'aigua utilitzada per a la neteja ha de ser sempre aigua Milli-Q.

#### **Neteja abans d'iniciar una sèrie d'experiments**

En primer lloc, s'ha de netejar la cubeta amb aigua i sabó. Cal que el sabó utilitzat es pugui esbandir amb facilitat per a que no contami el sistema. Per això s'utilitza octanoat sòdic en pols o sabó concentrat Micro-90 (Sigma-Aldrich) diluïts en aigua Milli-Q.

Un cop neta la cubeta, s'ha de tallar un paper nou per a la balança (agafant el paper de filtre amb pinces per no embrutar-lo) i esbandir-lo amb abundant aigua Milli-Q abans de posar-lo a la cubeta neta.

Pel que fa a la xeringa, en el cas de les suspensions de partícules, és recomanable netejar amb un fil d'acer inoxidable l'interior de l'agulla perquè solen quedar-hi agregats enganxats que poden acabar taponant l'agulla.

#### **Neteja del material de vidre per fer les dissolucions**

La neteja del material de vidre és realitza amb mescla cròmica. La mescla cròmica és una dissolució de dicromat potàssic en àcid sulfúric concentrat. Cal manipular la mescla cròmica amb molta precaució perquè pot causar cremades importants, especialment quan està calenta.

Les pipetes i els tubs de centrifugadora es netegen amb mescla cròmica freda, especialment el material graduat o aforat perquè pot perdre el calibratge en escalfar-se. Per fer-ho, es posen en remull amb mescla cròmica unes 4h com a mínim, després s'esbandeixen amb aigua Milli-Q i s'eixuguen amb argó.

En canvi, els matrassos es netegen amb mescla cròmica calenta i, després d'esbandir-los amb aigua Milli-Q, s'eixuguen escalfant-los a la manta calefactora fins que s'evapora tota l'aigua.

## **Neteja entre experiments fets amb la mateixa dissolució**

Quan es fan diversos experiments seguits amb la mateixa substància, només cal canviar l'aigua de la cubeta uns quants cops (fins que es vegi neta sota observació BAM; aquest procediment és molt més sensible que comprimir la subfase fins que no es detecti pujada de la pressió superficial amb les barreres tancades al màxim) abans i després de cada experiment i esbandir la xeringa amb dissolvent abans i després de dipositar.

### **2.2.1.2. Preparació de les dissolucions**

Les monocapes normalment es formen amb dissolucions de molècules amfifíliques. Però també es poden formar monocapes de partícules col·loïdals funcionalitzades amb tensioactius.

Els requisits que ha de complir el dissolvent per a què després la dissolució serveixi per a formar monocapes és que sigui insoluble en aigua i volàtil.

En el nostre cas, el dissolvent utilitzat habitualment és cloroform (Baker, p.a.). Com el cloroform és molt volàtil, quan no s'està agafant dissolució, és convenient segellar el tap del flascó amb cinta de tefló per evitar l'evaporació i guardar les dissolucions a la nevera quan no s'utilitzin (especialment a l'estiu). Això es fa perquè és important saber la concentració de la dissolució per a després poder calcular l'àrea per molècula a la monocapa.

### **2.2.2. Preparació del sistema per assolir les condicions a les que es vol realitzar l'experiment**

En primer lloc, s'ha de canviar l'aigua de la cubeta per emportar-se la pols que hi pugui haver caigut i/o les restes de monocapa de l'experiment anterior. Per fer això, s'aspira la superfície de l'aigua amb una pipeta Pasteur connectada a una bomba de buit, a través d'un matràs de Kitasatos, habitualment usat en les filtracions al buit. Un cop la cubeta està buida, es torna a omplir amb aigua Milli-Q. Aquest procés es repeteix fins que la imatge BAM de la interfase aigua/aire és fosca, la superfície de l'aigua no reflecteix llum i no es veu cap agregat superficial durant una exploració de la superfície. Excepte en el cas que s'acabi de netejar amb aigua i sabó la cubeta, normalment, com a mínim, s'han de fer 2 ó 3 canvis d'aigua.

Un cop s'ha vist que l'aigua és neta, es posa a escalfar o refredar fins a la temperatura a la que es vol fer l'experiment.

Si la temperatura triada per fer l'experiment és superior a la temperatura ambient, convé engegar també les plaques calefactores per a que s'escalfi l'aire al voltant de la cubeta, ja que la diferència de temperatura entre l'aire i la subfase induiria moviment a la monocapa.

Mentre l'aigua arriba a la temperatura desitjada, es col·loquen les barreres a la posició inicial (es separen les barreres).

En el cas de voler transferir la monocapa a un substrat, s'ha de col·locar a la seva pinça i situar-lo a la posició inicial des d'on començarà la transferència. En el cas de substrats hidrofílics (vidre,  $\text{SiO}_2$ ,...) convé començar la transferència amb el substrat submergit. Per tant, és imprescindible col·locar el substrat a la seva posició inicial abans de formar la monocapa.

Un cop s'ha arribat a la temperatura objectiu, abans de dipositar la monocapa, cal posar a zero la balança.

En el cas de treballar amb condicions d'il·luminació especials (per exemple amb la monocapa a les fosques o irradiant-la amb llum UV), és important assegurar-se abans de començar l'experiment que la llum no entra ni surt de la vitrina dins de la qual es troba el sistema experimental.

Per últim, si la dissolució necessita una preparació especial abans de ser dipositada, per exemple ser irradiada amb llum UV o estar als ultrasons un cert temps, aquesta es pot dur a terme mentre es posa a punt la cubeta per a l'experiment.

### **2.2.3. Formació de les monocapes Langmuir**

Per dipositar les monocapes es fan servir xeringues de vidre de precisió (Hamilton) de 50 ó 100  $\mu\text{l}$ , segons la quantitat de dissolució necessària per a formar la monocapa, calibrades amb divisions de 1  $\mu\text{l}$ . Just abans de dipositar la monocapa, cal esbandir la xeringa uns quants cops amb el mateix tipus de dissolvent amb què s'ha preparat la dissolució. A continuació, s'agafa dissolució amb la xeringa.

Per dipositar el contingut de la xeringa, es forma una petita gota a la punta de l'agulla i s'apropa a la cubeta fins a tocar la superfície de l'aigua. En tocar l'aigua, la gota es desenganxa de la xeringa expandint-se per la superfície. És important no deixar caure la gota des de massa lluny de la superfície perquè podria anar a parar a la subfase (el cloroform és més dens que l'aigua). També cal evitar apropar massa l'agulla i acabar injectant la dissolució directament a la subfase.

Un cop s'ha dipositat prou quantitat de dissolució com per a formar la monocapa, es tanquen les portes i es neteja la xeringa. En el cas que, per formar la monocapa, s'hagi de reomplir l'agulla varies vegades, és recomanable esbandir la xeringa abans de tornar a omplir-la cada cop, especialment en el cas de les suspensions de partícules perquè es podria obstruir l'agulla.

Normalment s'ha dipositat suficient quantitat de dissolució quan els pics de pressió superficial que es produeixen en dipositar cada gota de dissolució comencen a ser de 1 ó 2  $\text{mN/m}$  en lloc de ser només d'unes poques dècimes. En el cas de les monocapes de partícules col·loïdals, sol ser més útil fixar-se en el moviment de la monocapa a les imatges BAM. Si hi ha molt moviment a la monocapa, normalment vol dir que a la superfície de l'aigua hi ha poques partícules i no es podrà fer augmentar la pressió superficial ni formar capes LB.



Abans d'iniciar les mesures és convenient esperar entre 10 i 15min per a que s'evapori el dissolvent i s'equilibri la monocapa.

Un cop s'ha acabat l'experiment, convé canviar l'aigua de la cubeta almenys un parell de cops per netejar les restes de la monocapa.

### **3. Caracterització de les monocapes de Langmuir**

#### **3.1. Isotermes**

El tipus de mesures més habitual per a caracteritzar des d'un punt de vista termodinàmic una monocapa de Langmuir consisteix en l'enregistrament d'isotermes. En una isoterma es mesura com canvia la pressió superficial,  $\Pi$ , en funció de l'àrea disponible per a cada molècula a la monocapa, mantenint la temperatura constant (fig. 3).

Per a que la isoterma enregistrada sigui útil per a la caracterització de la substància, és important conèixer la concentració de la dissolució per poder calcular l'àrea per molècula. Per tant, convé utilitzar dissolucions acabades de preparar per evitar que l'evaporació del dissolvent faci variar la concentració inicial.

Per adquirir una isoterma, es comença formant la monocapa amb les barreres completament separades i després es van ajuntant lentament (a una velocitat de l'ordre de 1mm/min) per a comprimir la monocapa mentre es mesura la pressió superficial mitjançant una balança.

A mesura que l'àrea per molècula disminueix, la monocapa pot passar per diferents fases: gas, líquid expandit, líquid condensat inclinat i líquid condensat no inclinat (figura 3) [GAI66].

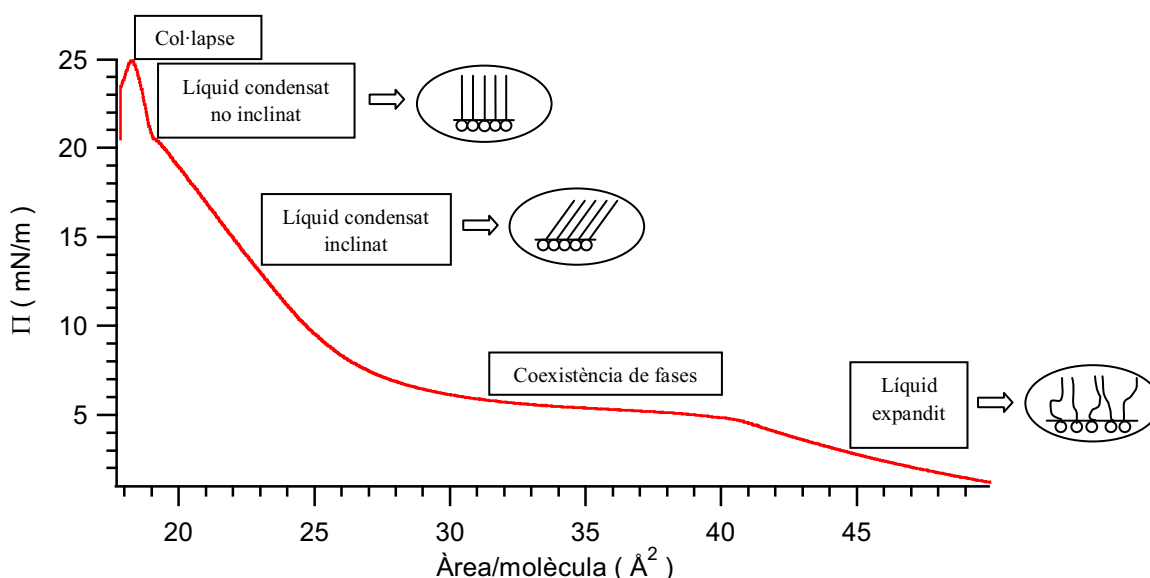
Inicialment, quan hi ha tan poques molècules a la superfície de l'aigua que no interaccionen entre elles, la monocapa està en fase gas. Si l'àrea disponible per molècula disminueix, pot començar a aparèixer la fase de líquid expandit. En aquestes dues fases les molècules estan desordenades (les imatges BAM mostren una monocapa òpticament isòtropa).

La diferència entre una monocapa en fase gas i una monocapa en fase de líquid expandit és que, mentre la fase gas es manté a pressió aproximadament zero, en comprimir la fase de líquid expandit, la pressió superficial augmenta.

Per a àrees per molècula prou reduïdes, les molècules es veuen obligades a organitzar-se, apareixent les fases de líquid condensat (inclinat i no inclinat). En els dos casos de líquid condensat, les cues de les molècules s'ordenen paral·lelament les unes a les altres. La diferència entre les dues fases és la inclinació de les molècules respecte a la normal a la monocapa. Mentre en el líquid condensat inclinat, les molècules formen un cert angle amb la normal a la interfase aigua/aire, en el líquid condensat no inclinat les molècules s'ordenen perpendicularment a la interfase. Per aquest motiu disminueix la compressibilitat en arribar a aquesta fase: en comprimir la monocapa, l'àrea ja no pot disminuir variant l'angle d'inclinació de les molècules com ho feia en el líquid condensat inclinat.

Per altra banda, es poden trobar diferents fases de líquid condensat inclinat, segons el tipus d'ordre orientacional a la monocapa ja que, per una mateixa inclinació respecte a la normal a la interfase, es poden donar diferents tipus d'ordenament segons l'orientació dels angles azimuthals descrits per les projeccions de les molècules sobre l'aigua. Així, per exemple, les cues de les molècules poden estar orientades cap als primers veïns o cap als segons veïns de la xarxa hexagonal que caracteritza l'ordre posicional de curt abast en aquestes fases [KAG99].

Per últim, si una monocapa en fase de líquid condensat no inclinat es continua comprimint, primer augmenta ràpidament la pressió superficial. Però arriba un moment en què comencen a formar-se agregats tridimensionals, disminuint bruscament la pressió superficial. En aquest moment, s'ha produït el col·lapse de la monocapa [GAI66].



**Figura 3:** Exemple: Isoterma d'àcid mirístic (àcid tetradecanoic) a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ .

Un cop conegudes les isoterms es poden fer altres tipus de mesures. Per exemple, es pot demanar al programa de control que mantingui unes determinades condicions de pressió i temperatura per observar l'evolució de la monocapa en aquestes condicions o per transferir-la sobre un substrat sòlid mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett [PET96] [SCH97][ULM91]. També es pot modificar la temperatura o la pressió de la monocapa durant l'experiment per observar l'aparició d'estructures deguda al canvi de condicions. Un altre exemple d'experiment que es pot fer és estudiar la relaxació de la monocapa, veient com evoluciona la pressió amb temps llargs quan es deixa de comprimir.

## 3.2. Microscòpia d'angle Brewster

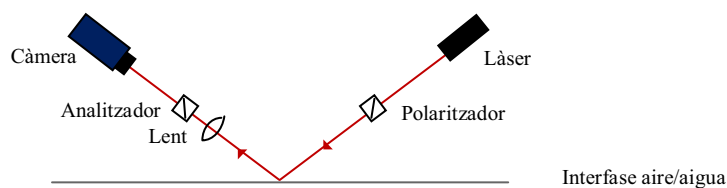
### 3.2.1. Formació de les imatges

Per obtenir imatges de les monocapes, s'ha utilitzat la microscòpia d'angle Brewster (BAM) [HEN91][HON91]. Aquesta tècnica es basa en el fet que, quan la llum incideix sobre una superfície amb un angle igual a l'angle de Brewster, només es reflecteix la component del camp elèctric polaritzada segons la direcció perpendicular al pla d'incidència. L'angle incident serà l'angle de Brewster,  $\theta_B$ , quan  $\tan(\theta_B) = n'/n$ , on  $n$  i  $n'$  són els índexs de refracció al medi des d'on incideix la llum i al medi on es transmet, respectivament.

Així, en condicions d'angle de Brewster, si la llum incident està polaritzada paral·lelament al pla d'incidència, no hi haurà llum reflectida.

En la microscòpia d'angle Brewster, per aprofitar aquest fet, s'il·lumina la interfase aigua/aire amb un feix làser (en el nostre cas, s'utilitza un diode làser de 650nm i 30mW) que incideix amb un angle igual a l'angle Brewster, fent passar prèviament el feix per un polaritzador (en el nostre muntatge, s'han utilitzat prismes de Glan-Thomson) per a que estigui polaritzat paral·lelament al pla d'incidència quan arriba a l'aigua. Això fa que, quan només hi ha aigua pura a la cubeta, no hi hagi feix reflectit. Per això, el feix reflectit obtingut en els experiments és degut a la presència de la monocapa.

Aquest feix reflectit és recollit per un microscopi i enregistrat per una càmera de vídeo (JAI CV-M50 IR) situada a continuació per al posterior tractament i anàlisi de les imatges. Per facilitar la interpretació de les imatges, entre la lent del microscopi i la càmera es situa un segon polaritzador (anomenat analitzador).

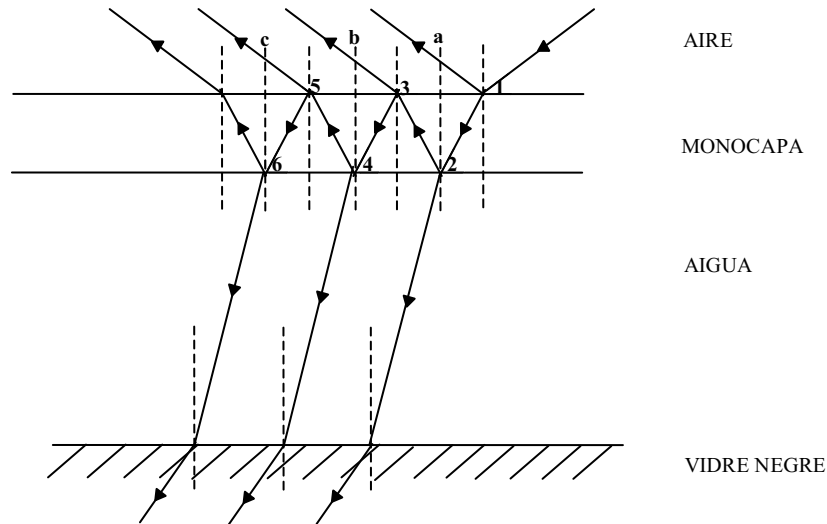


**Figura 4:** Esquema del muntatge per a l'obtenció d'imatges de microscòpia d'angle Brewster.

Donat que la cubeta de Langmuir és de tefló blanc, per evitar que la llum dispersada en el fons de la cubeta s'afegeixi a la llum reflectida per la monocapa, es cobreix el fons de la cubeta amb vidres negres i rugosos, que absorbeixen la llum (veure figura 5).

### 3.2.2. Reflexió deguda a una monocapa isòtropa

En el cas de que la monocapa presenti una fase òpticament isòtropa, es pot veure de forma intuïtiva quines seran les contribucions principals al feix reflectit de les ones que surten de la monocapa (figura 5).



**Figura 5:** Reflexió i transmissió en presència d'una monocapa de Langmuir isòtropa.

Com la llum incident està polaritzada segons el pla d'incidència, només cal considerar el coeficient de reflexió per al camp paral·lel al pla d'incidència,

$$r_{\parallel} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad (1.1)$$

on  $\theta$  i  $\theta'$  són l'angle d'incidència i de transmissió, respectivament, per a un feix de llum que arriba a una interfase. Sabent que el feix incident arriba a la primera interfase amb un angle igual a l'angle Brewster de l'aigua,  $\theta_B = \tan^{-1}(1.33)$ , tenint en compte que  $n \sin \theta = n' \sin \theta'$ , i considerant que els índexs de refracció valen 1 per l'aire, un valor típic de 1.7 per la monocapa i 1.33 per l'aigua, es poden calcular la resta d'angles per trobar el coeficient de reflexió a cada interfase.

A partir del coeficient de reflexió, es poden calcular els factors de reflexió,  $R_{\parallel} = r_{\parallel}^2$ , i de transmissió,  $T_{\parallel} = 1 - R_{\parallel}$  :

1-Interfase aire/monocapa:  $r_{\parallel 1} \approx -0.0731$ ,  $R_{\parallel 1} \approx 0.0053$ ,  $T_{\parallel 1} \approx 0.9947$ .

2-Interfase monocapa/aigua:  $r_{\parallel 2} \simeq 0.0730$ ,  $R_{\parallel 2} \simeq 0.0053$ ,  $T_{\parallel 2} \simeq 0.9947$ .

3-Interfase monocapa/aire:  $r_{\parallel 3} \simeq 0.0731$ ,  $R_{\parallel 3} \simeq 0.0053$ ,  $T_{\parallel 3} \simeq 0.9947$ .

4-...

Si  $A_0$  és el mòdul de l'amplitud de l'ona incident, el valor per les amplituds de les ones que es reflecteixen en la interfase seran :

$$A_a = A_0 r_1, \quad A_b = A_0 t_1 r_2 t_3 = A_0 r_2 (1 - r_1^2) \simeq A_0 r_2, \quad A_c = A_0 t_1 r_2 r_3 r_4 t_5 = A_0 t_1 r_2^2 r_3 t_5, \dots$$

on  $r_{\parallel j}$  i  $t_{\parallel j}$  són els coeficients de reflexió i transmissió a la interfase  $j$ , i

$$r_j \equiv |r_{\parallel j}|, \quad t_j \equiv |t_{\parallel j}|.$$

A partir de  $A_c$  totes les amplituds seran proporcionals a  $r_2^2 = R_{\parallel 2} \simeq 0.0053$ , elevat a una certa potència relacionada amb el nombre de cops que l'ona es reflexa a l'interior de la monocapa abans de sortir a l'aire. Per tant, només contribuiran apreciablement a la intensitat observada les dues primeres ones,  $a$  i  $b$ , perquè l'amplitud de les altres ones serà molt menor. A més, com en aquest cas  $r_{\parallel 2} \simeq -r_{\parallel 1}$ , el camp reflectit serà

$$\vec{E}_R \simeq \vec{E}_a + \vec{E}_b \simeq \vec{E}_a - \vec{E}_a e^{i\delta} \quad (1.2)$$

on  $\delta$  és el desfasament entre les ones  $a$  i  $b$  degut a la diferència de camí òptic seguit per cadascuna d'elles. Aquest desfasament serà  $\delta = (2\pi/\lambda)2n'd\cos\theta'$  per a una monocapa de gruix  $d$ .

En el cas d'una capa prima, desenvolupem en sèrie de potències l'exponencial i l'expressió per al camp reflectit queda

$$\vec{E}_R \simeq -i\delta \vec{E}_a \quad (1.3)$$

Aleshores, la intensitat reflectida serà

$$I \propto (A_a)^2 \delta^2 = A_0^2 R_{\parallel 1} \delta^2 \Rightarrow I \simeq R_{\parallel 1} \delta^2 I_0 \quad (1.4)$$

on  $I_0$  és la intensitat de l'ona incident.

Considerant que per a una monocapa amb un gruix d'uns 2nm  $\delta \sim 10^{-2}$  i tenint en compte el valor trobat per a  $R_{\parallel 1}$ , es pot estimar la intensitat reflectida:

$$I \simeq 5.3 \cdot 10^{-7} I_0$$

La intensitat provinent de la monocapa és molt petita degut a que el feix incident inicial hi arriba segons l'angle de Brewster de l'aigua. Així, com més semblant sigui l'índex de refracció de la monocapa al de l'aigua, menor serà la quantitat de llum reflectida per la monocapa.

### 3.2.3. Reflexió deguda a monocapa birefringent

Si la monocapa, en lloc de ser un medi isòtrop, és birefringent (les seves propietats òptiques depenen de la direcció considerada), també cal considerar la component del camp reflectit perpendicular al pla d'incidència, però els factors de reflexió i transmissió seran del mateix ordre.

Donada la forma allargada de les molècules que formen la monocapa, aquesta es pot considerar com un medi uniaxial amb coeficients dielèctrics  $\varepsilon_{\parallel}$  i  $\varepsilon_{\perp}$  per la llum polaritzada en les direccions paral·lela i perpendicular, respectivament, a l'eix de la molècula. El valor de l'índex de refracció en aquestes direccions serà l'arrel quadrada del coeficient dielèctric corresponent.

Si la monocapa és un medi uniaxial [IGN04], aleshores tenint en compte la presència de l'analitzador i que la llum reflectida tindrà una component paral·lela i una component perpendicular, la intensitat de llum incident que arriba a la càmera després de reflectir-se a la monocapa i passar per l'analitzador és

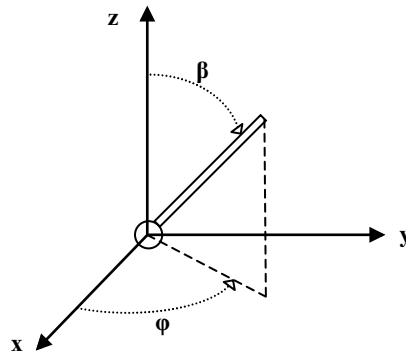
$$R = |r_{pp} \cos(\alpha_a) + r_{sp} \sin(\alpha_a)|^2 \quad (1.5)$$

on  $\alpha_a$  és l'angle de l'analitzador. Per a una monocapa de gruix  $d$ , l'aproximació fins a ordre  $\Delta^2$  ( $\Delta = 2\pi d/\lambda_0 \sim 10^{-2}$ ) de les expressions analítiques de  $r_{pp}$  i  $r_{sp}$  dona [IGN04]

$$r_{pp} = \frac{\Delta}{2 \cos(\theta_B)} \left( 1 - \cos(\theta_B)^2 \left[ \varepsilon_{\perp} + \frac{n^2 + \varepsilon_{\perp} \varepsilon_a \cos(\varphi)^2 \sin(\beta)^2}{\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cos(\beta)} \right] \right) \quad (1.6)$$

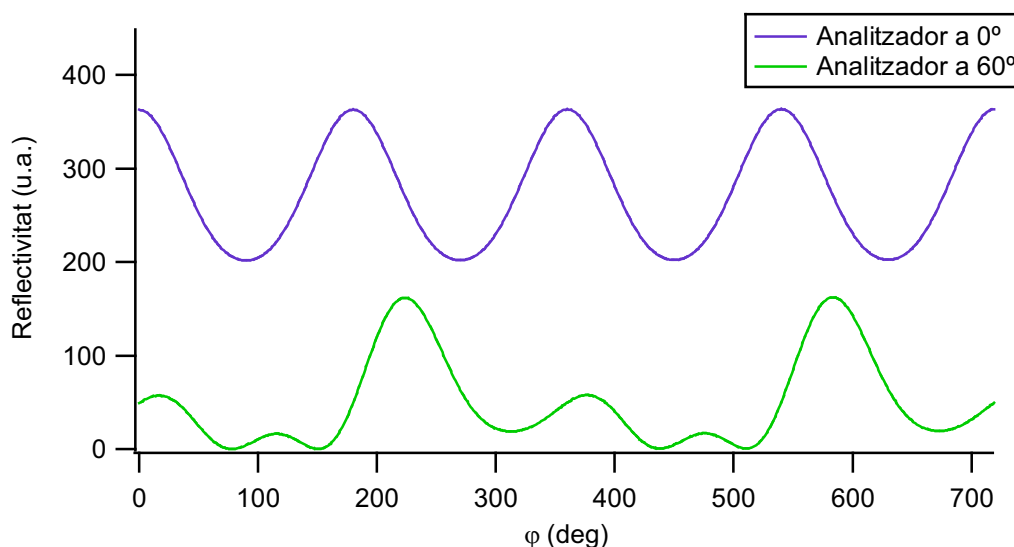
$$r_{sp} = \frac{-\Delta \varepsilon_a \sin(\varphi) \sin(\beta)}{(1+n^2)[\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cos(\beta)^2]} [\varepsilon_{\perp} \cos(\varphi) \sin(\beta) - n \cos(\beta)] \quad (1.7)$$

on  $\beta$  és l'angle d'inclinació de les molècules respecte a la normal a la monocapa,  $\varphi$  és l'angle azimutal de la projecció de les molècules sobre el pla de la monocapa (fig. 6),  $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$  és l'anisotropia dielèctrica,  $n$  és l'índex de refracció de l'aigua i  $\theta_B$  l'angle Brewster de l'aigua ( $\theta_B \approx 53^\circ$ ).



**Figura 6:** Angles que descriuen l'orientació de les cadenes hidrofòbiques de les molècules a la monocapa.

D'acord amb l'expressió (1.5), la llum reflectida per una mateixa monocapa que arriba a la càmera canviarà segons l'orientació de l'analitzador. Per exemple, a la figura 7, es veu que, mentre per  $\alpha_a = 0^\circ$  tots els màxims de la funció reflectivitat tenen la mateixa amplitud, per  $\alpha_a = 60^\circ$ , no. Això fa que aquesta configuració de l'analitzador ( $\alpha_a = 60^\circ$ ) sigui més convenient per a l'extracció d'informació de les imatges BAM, ja que permetria diferenciar a quin angle azimutal correspondria un determinat màxim de reflectivitat segons la seva intensitat [CRU04].



**Figura 7:** Representació de la funció reflectivitat (en unitats arbitràries) d'una monocapa birefringent en funció de l'angle azimutal de les molècules per a dues posicions diferents de l'analitzador.

### 3.3. Altres tècniques de caracterització

Malgrat que no s'han utilitzat per als treballs presentats en aquesta tesi, a part de l'enregistrament d'isotermes i de l'adquisició d'imatges BAM, existeixen altres tècniques de caracterització de les monocapes de Langmuir [DYN01]. Per exemple, es poden realitzar mesures del potencial superficial (mesurant la diferència de potencial entre la subfase i un elèctrode situat per sobre de la superfície aigua /aire) [GAI66] o de la viscositat superficial [DER09] deguts a la presència de la monocapa. També es pot utilitzar la difracció de raigs X [KAG99] o la reflexió de neutrons [JLU00] per estudiar l'estructura de la monocapa de Langmuir a nivell molecular.

Per visualitzar la monocapa, a més de la microscòpia d'angle Brewster, també es pot utilitzar microscòpia de fluorescència, incorporant una petita proporció de molècules fluorescentes a la monocapa [LOS84].

Per caracteritzar les propietats òptiques de les monocapes, es poden fer mesures d'el·lipsometria [TOM93]. Amb aquesta tècnica es mesuren els canvis en la polarització de la llum quan es reflecta a la monocapa. A partir d'aquestes mesures es pot determinar



el gruix i l'índex de refracció de la monocapa, els quals estan relacionats amb la seva estructura. Però, per extreure informació sobre l'estructura de la monocapa, les mesures d'el·lipsometria sovint es combinen amb informació obtinguda amb altres mètodes. Per exemple, es poden realitzar les mesures d'el·lipsometria al mateix temps que s'enregistra la pressió superficial o el potencial superficial [DUC90] en funció de l'àrea per molècula. També es poden combinar les mesures d'el·lipsometria amb les dades estructurals obtingudes amb raigs X [PAU92] o amb dades obtingudes amb generació de suma de freqüències [CAS96]. La generació de suma de freqüències és un tipus de mesura d'òptica no lineal [GHE99]. Una altra tècnica basada en mesures d'òptica no lineal és la generació de segon harmònic. Aquestes tècniques es basen en la polarització de segon ordre induïda a la interfase per la llum incident [EIS96].

Per altra banda, la espectroscòpia de IR combinada amb una ràpida modulació de la polarització del feix incident permet obtenir informació sobre l'orientació i ordenament de les molècules a la monocapa [BLA96]. També es pot obtenir informació sobre l'estructura de la monocapa enregistrant el seu espectre d'absorció en el rang del visible i UV [WAN94].

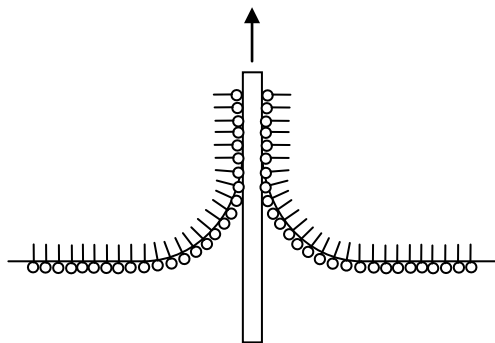
A més, també es pot transferir la monocapa de Langmuir sobre un substrat sòlid per realitzar altres tipus d'observacions [PET96][ULM91], per exemple amb microscòpia electrònica de rastreig o amb microscòpia de força atòmica.

#### 4. Transferència de les monocapes de Langmuir a substrats sòlids mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett

Per preparar una capa de Langmuir-Blodgett, en primer lloc, cal preparar una monocapa de Langmuir. A continuació, s'ha de comprimir fins que la pressió superficial assoleixi el valor al que es vol fer la transferència. Un cop a la pressió objectiu, es programa que es mantingui la pressió constant automàticament (obrint i tancant les barreres com calgui) durant la transferència de la monocapa al substrat. Aleshores, el substrat ha de travessar la superfície de l'aigua a velocitat constant. En fer-ho, la monocapa s'hi adhereix produint-se la transferència (figura 8).

Per caracteritzar la qualitat de la transferència s'utilitza un paràmetre conegut com a "transfer ratio". Aquest paràmetre es defineix com el quocient entre el que ha disminuït l'àrea de la monocapa de Langmuir durant la transferència i l'àrea del substrat que ha travessat la monocapa per formar-hi la LB. Idealment, si la transferència és bona, el valor de la "transfer ratio" hauria de ser 1. Però, l'obtenció de valors diferents de la unitat no indica necessàriament que la monocapa no s'hagi transferit correctament. Si, per exemple, la monocapa fos parcialment soluble en la subfase, es formessin agregats 3D a la monocapa durant la transferència o, simplement, la distribució de les molècules canviés en transferir-les al substrat respecte a l'ordre que tenien a la monocapa a la interfase aigua/aire, els valors obtinguts per la "transfer ratio" també podrien ser diferents de 1.

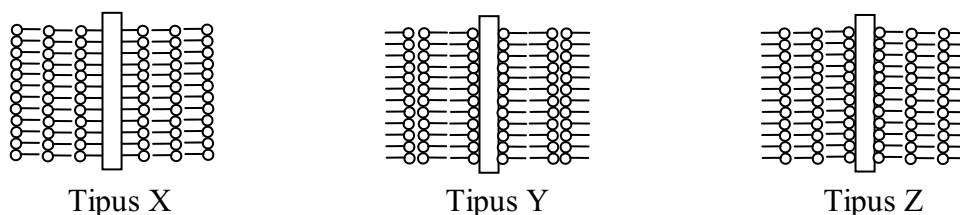
Segons el tipus de substrat, la manera de fer travessar la monocapa per a que es formi la LB és diferent. En el cas de substrats hidrofílics (vidre, silici oxidat,...), el més convenient és començar amb el substrat submergit i transferir la monocapa mentre s'extreu el substrat de l'aigua. En aquest cas, les molècules de la monocapa s'adhereixen al substrat pel cap hidrofílic. En canvi, en el cas dels substrats hidrofòbics, la transferència de la primera capa es produeix quan es submergeix el substrat travessant la monocapa, essent la part hidrofòbica de les molècules la que queda en contacte amb el substrat.



**Figura 8:** Formació d'una capa de Langmuir-Blodgett sobre un substrat hidrofílic.

Un cop transferida una capa, les propietats de mullat dels substrats s'inverteixen: els substrats hidrofílics queden hidrofòbics i els hidrofòbics, hidrofílics. Aleshores, si es vol transferir una segona capa al substrat, cal tornar a travessar la monocapa desplaçant el substrat en sentit contrari al de la primera capa. Degut a aquest fet, a les multicapes LB, les cues d'una capa s'enganxen a les de l'anterior quan la transferència es realitza submergint el substrat i els caps s'enganxen amb els caps de la capa anterior quan la transferència es produeix mentre s'extreu el substrat de l'aigua. A aquest tipus de transferència se l'anomena tipus Y [PET96].

Però també s'han observat altres tipus de deposicions, els tipus X i Z (figura 9). En aquests tipus de transferència totes les capes es transfereixen orientades en el mateix sentit, de manera que les cues de les molècules d'una capa s'enganxen als caps de la capa anterior (tipus X) o posterior (tipus Z). El fet que sigui tipus X o tipus Z depèn de com es transfereix al substrat la primera capa. Aquests tipus de transferència es donen quan la monocapa es transfereix només quan el substrat travessa la monocapa en un sentit, cap amunt o cap avall. Quan s'observen estructures intermèdies, sovint se les anomena capes tipus XY [PET96].



**Figura 9:** Tipus de multicapes.

Si es continua submergint i extraient el substrat de la subfase, es pot continuar depositant capes sobre el substrat. Suposant que la substància que forma la monocapa i les condicions experimentals permetin la formació de multicapes sobre el substrat, aquest procés tampoc no es pot prolongar indefinidament ja que arribarà un moment en què no quedarà prou material a la interfase com per a realitzar la transferència al substrat i mantenir la pressió superficial constant.

També és possible dipositar capes de partícules col·loïdals en lloc de capes de molècules. En aquest cas, la monocapa s'ha de formar amb una suspensió d'aquestes partícules. Per a que formin monocapes, les partícules normalment estaran recobertes d'un agent tensioactiu, el qual definirà el seu comportament respecte a l'aigua.

## **5. Objectius de la tesi**

Els treballs presentats en aquesta tesi es basen en la preparació de monocapes de Langmuir a partir de dissolucions de molècules amfifíliques o de suspensions de partícules col·loïdals. Depenent del cas, l'objectiu ha estat estudiar directament la dinàmica de les estructures observades a la monocapa de Langmuir o bé transferir-la sobre un substrat sòlid, mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett, per a la seva posterior caracterització.

L'objectiu dels experiments presentats en el segon capítol és, en primer lloc, la transferència, mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett, de monocapes de Langmuir de la molècula fotosensible 8Az3COOH, sota diferents condicions d'il·luminació i temperatura, sobre substrats de vidre, verificant si les estructures ordenades sobre la interfase aigua/aire es mantenen sobre el substrat sòlid. Es vol utilitzar els vidres amb les capes LB per a la fabricació de cel·les de cristall líquid. Amb la preparació de cel·les de cristall líquid es pretén visualitzar les estructures de les capes transferides, en observar les cel·les en un microscopi òptic amb polaritzadors creuats, i comparar aquestes imatges amb les de microscòpia d'angle Brewster de la monocapa de Langmuir corresponent. A més, es vol comprovar si és possible modificar la configuració de la cel·la de cristall líquid variant les condicions d'il·luminació, de manera que aquesta variació indueixi un canvi en l'estructura de la capa LB, de forma similar al comportament descrit sobre la interfase aigua/aire, que es transmeti al cristall líquid que està en contacte amb ella.

Les monocapes de Langmuir de la molècula fotosensible 8Az3COOH, utilitzada en els experiments del segon capítol, sota llum ambient, presenten dues fases en coexistència: a la monocapa s'observen dominis d'una fase amb ordre orientacional de llarg abast envoltats d'una fase isòtropa. L'evolució en el temps de la monocapa dona lloc a fusions entre els dominis que porten associades processos de creació i aniquilació de defectes.

Anteriorment, l'anàlisi de la dinàmica de defectes, en unes determinades condicions experimentals, va permetre obtenir paràmetres materials del sistema. L'objectiu dels experiments del tercer capítol és generalitzar aquest tipus d'estudi a unes condicions experimentals diferents, analitzant la dinàmica de defectes i proposant models senzills que permetin estimar, a partir de l'anàlisi realitzada, paràmetres materials del sistema.

L'objectiu dels experiments presentats en el quart capítol és l'obtenció de cristalls bidimensionals de partícules col·loïdals mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett. Les partícules utilitzades per a la formació de les monocapes LB són de diòxid de silici i estan recobertes d'un agent tensioactiu, el qual determina l'organització de les partícules a la interfase aigua/aire. La caracterització de les propietats òptiques dels cristalls bidimensionals obtinguts és realitzada al Departament de Física Aplicada i Òptica.



## **II. CEL·LES DE CRISTALL LÍQUID ESTRUCTURADES AMB MONOCAPES DE LANGMUIR-BLODGETT**



## **1. Introducció**

En aquest capítol s'explica la preparació de cel·les de cristall líquid per a la visualització de les estructures transferides mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett. El procediment seguit ha estat, en primer lloc, transferir monocapes del derivat azobenzènic (4-(8-alkil)-4'-(carboxi-(3-alkil)-oxi)azobenzè (8Az3COOH) sobre substrats de vidre. A continuació, els vidres recoberts de derivat azobenzènic s'han fet servir com a plaques per a formar cel·les de cristall líquid que, finalment, s'han observat mitjançant un microscopi òptic amb polaritzadors creuats.

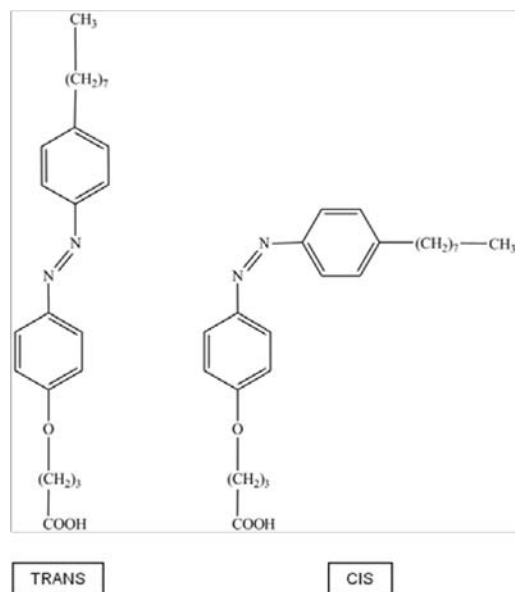
A més, les observacions realitzades de les monocapes de Langmuir de 8Az3COOH es comparen amb les corresponents a monocapes del mateix compost adsorbides a la interfase cristall líquid nemàtic/aigua, trobant comportaments diferents per a les monocapes en aquests dos tipus de sistemes.

### **1.1. Monocapes de Langmuir del derivat azobenzènic 8Az3COOH**

La substància utilitzada per a formar les monocapes en aquest cas és el derivat azobenzènic 8Az3COOH, el qual té dos isòmers, *cis* (molècula plegada) i *trans* (molècula estirada) [figura 1]. Aquests isòmers s'organitzen de manera molt diferent si s'escampen sobre la interfase aigua/aire [YIM03], donant lloc a monocapes amb propietats òptiques diferents. L'isòmer *cis* és òpticament isòtrop i la seva imatge BAM és un fons fosc uniforme. En canvi, l'isòmer *trans* és birefringent, donant lloc a imatges BAM amb gradients de reflectivitat ("textures"). A més, el 8Az3COOH té la propietat de ser fotosensible: l'exposició a la llum indueix la transició entre els isòmers *trans* i *cis* [CRU04]. Així, la composició de la dissolució utilitzada per a preparar les monocapes depèn de la seva exposició a la llum:

Després d'un mínim d'un dia a les fosques, la dissolució només conté isòmer *trans*. Després d'un temps similar exposada a la llum ambient, la composició esdevé fotoestacionària contenint aproximadament un 60% d'isòmer *trans* i un 40% d'isòmer *cis* [CRU04]. Finalment, després d'irradiar durant 10 minuts la dissolució amb llum UV, aquesta pràcticament només conté isòmer *cis*.





**Figura 1:** Molècula de 8Az3COOH: isòmer *trans* (esquerra) i isòmer *cis* (dreta).

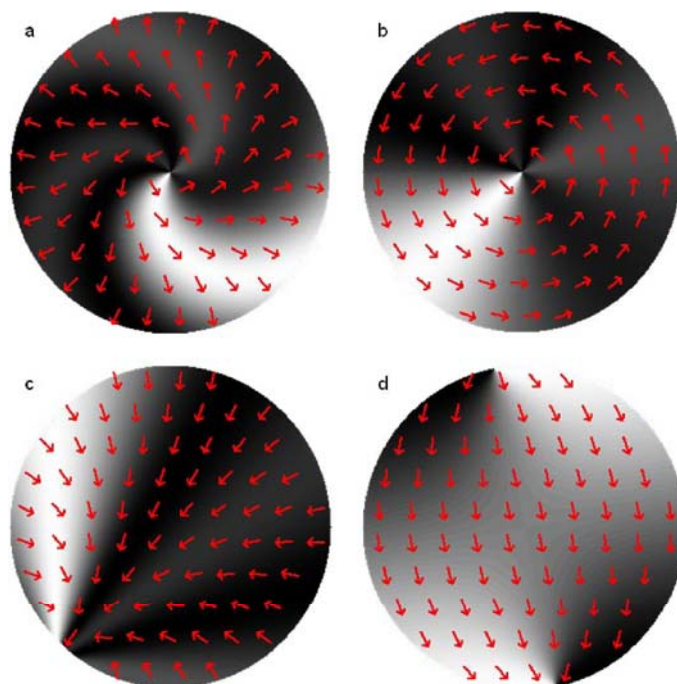
En formar monocapes de Langmuir amb dissolució fotoestacionària a llum ambient, s’observa que els dos isòmers no són miscibles, donant lloc a dominis rics en *trans* amb ordre orientacional de llarg abast, envoltats de regions riques en isòmer *cis* isotropes [CRU04]. Aquests dominis (que anomenem “gotes”) són pràcticament circulars, presumiblement per minimitzar la tensió de línia i presenten unes textures de les quals es dedueix una simetria rotacional del camp d’orientacions moleculars, que posa en evidència les condicions d’ancoratge al contorn dels dominis. Aquest ancoratge impedeix una distribució uniforme de l’orientació de les molècules dins de les gotes: és per aquest motiu que el camp d’orientacions presenta singularitats [IGN05](veure capítol següent).

Els diferents tipus de configuracions dels dominis rics en isòmer *trans* són els següents (figura 2):

Si la singularitat es troba a l’interior del domini, la projecció de les molècules sobre la interfase aigua/aire pot ser paral·lela al contorn circular (figura 2.b) o radial (figura 2.a). En el primer cas, la configuració s’anomena “bend” i en el segon, “splay”. Aquestes paraules provenen de l’anglès, on s’utilitzen per indicar si les projeccions de les molècules giren (bend) o es separen entre sí (splay).

Si la singularitat es troba al contorn, les configuracions observades s’anomenen “boojums”<sup>1</sup> o “dobles boojums”, depenent de si presenten una (figura 2.c) o dues singularitats (figura 2.d).

<sup>1</sup> Aquesta paraula va ser introduïda per D. Mermin en 1976, inspirant-se en un poema de L. Carroll.



**Figura 2:** Exemple de configuracions adoptades per les gotes: a, domini tipus splay; b, domini tipus bend; c, domini tipus boojum; d, domini tipus doble boojum. Les fletxes sobre els dominis indiquen la direcció en la que s'orienten les molècules en el seu interior.

L'orientació del camp molecular en els dominis tipus bend pot ser horària o antihorària. Ambdues són equiprobables, d'acord amb la natura aquiral de la molècula. Els dominis tipus splay poden ser splay-in o splay-out, segons si les molècules estan orientades cap endins o cap enfora del domini. La configuració adoptada per un cert domini depèn de la pressió superficial, la temperatura i la mida de la gota [IGN05]. Quan les gotes són petites (diàmetre inferior a 100 micres) sempre és tipus bend. Però, quan superen aquesta mida, l'estructura depèn de la temperatura i la pressió. Així, per exemple, si la pressió és baixa, per a temperatures baixes es troben dominis tipus bend, mentre que per temperatures altes, hi ha dominis tipus splay-out.

## 1.2. Visualització d'estructures mitjançant la formació de cel·les de cristall líquid

Les cel·les formades amb els substrats recoberts amb capes LB s'omplen amb cristall líquid en fase nemàtica per visualitzar les estructures transferides [FAN99].

Aquests materials presenten ordre orientacional de llarg abast i absència d'ordre posicional. Les seves molècules s'alineen paral·leles les unes a les altres. La direcció d'alineament es pot descriure mitjançant un vector unitari localment tangent a aquesta direcció anomenat director. Sense camps aplicats, la configuració d'equilibri està determinada per les condicions de contorn, l'ancoratge, en les parets que limiten la mostra [OSW05].

Les superfícies de la cel·la trenquen la isotropia espacial imposant l'orientació del nemàtic. Segons l'orientació del cristall líquid a la superfície, l'ancoratge s'anomena homeotròpic (si el director s'orienta perpendicularment a la superfície), oblic (si el director està inclinat un cert angle respecte la normal a la superfície) o planar (si el director és paral·lel a la superfície).

Així, quan es forma una cel·la de cristall líquid amb plaques on s'ha transferit una monocapa de Langmuir, aquesta determina l'orientació del cristall líquid en contacte amb ella [JER91].

El fet que el cristall líquid segueixi l'orientació azimutal de les molècules de la capa LB permet visualitzar l'estructura de la capa mitjançant un microscopi òptic de polarització. Aquesta imatge pot ser comparada amb les imatges BAM de la monocapa abans de ser transferida. Això permet comprovar si hi ha les mateixes estructures sobre el vidre que sobre l'aigua o si s'ha produït algun canvi durant la transferència de la monocapa.

La fabricació de cel·les de cristall líquid amb plaques amb un recobriment fotosensible és interessant perquè l'ancoratge del cristall líquid a la cel·la pot modificar-se amb llum [ICH00][YAG06]. Això es pot utilitzar per a la fabricació de dispositius fotosensibles.

### **1.3. Objectius**

Els objectius dels experiments presentats en aquest capítol són, en primer lloc, la transferència de monocapes de Langmuir de 8Az3COOH a substrats de vidre sota diferents condicions d'il·luminació i temperatura.

En segon lloc, es vol formar cel·les de cristall líquid utilitzant com a plaques superiors de les cel·les els substrats amb les capes LB de 8Az3COOH per a visualitzar les estructures transferides a aquests substrats, validant la fidelitat de la transferència.

En tercer lloc, interessa comprovar la fotosensibilitat de les cel·les de cristall líquid formades d'aquesta manera.

Per últim, es compararà els resultats obtinguts amb les observacions realitzades per a capes de 8Az3COOH adsorbides a la interfase cristall líquid nemàtic/aigua, en particular els canvis foto-induïts en el sistema.

## **2. Procediment experimental**

En aquesta sèrie d'experiments es van preparar monocapes de 8Az3COOH i es van transferir, mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett, sobre vidres que després es van utilitzar per a formar cel·les de cristall líquid. Les monocapes es van preparar en tres condicions d'il·luminació diferents i per a cada tipus d'il·luminació es van fer experiments a quatre temperatures diferents: 10°C, 25°C, 35°C i 45°C.

### **2.1. Condicions d'il·luminació**

Les condicions d'il·luminació considerades en els experiments són les següents:

- Foscor
- Llum ambient
- Llum UV (365nm)

Aquestes condicions d'il·luminació determinen diferents composicions de la monocapa:

<b>Il·luminació</b>	<b>Composició de la monocapa</b>
foscor	isòmer <i>trans</i>
llum ambient	barreja fotoestacionària de <i>trans</i> (60%) i <i>cis</i> (40%)
llum UV	màxima quantitat d'isòmer <i>cis</i>

#### **2.1.1. Preparació de les mostres *trans***

Per preparar la dissolució, després de pesar la substància, s'apaga el llum i s'afegeix el cloroform amb tot a les fosques, excepte un llum vermell (que no afecta a l'isòmer *trans*). Abans de tornar a encendre els llums, el matràs amb la dissolució es guarda dins d'una capsa opaca. Aquesta capsa s'emmagatzema dins de la vitrina on està la balança de Langmuir, a temperatura ambient. L'interior d'aquesta vitrina queda completament a les fosques un cop tancades les portes. La dissolució s'emmagatzema com a mínim 24h a les fosques abans d'usar-la per formar monocapes.

La monocapa es prepara a les fosques, excepte un llum vermell. Quan s'acaba de dipositar, s'apaga el llum vermell i es tanquen les portes de la vitrina, quedant la monocapa a les fosques.

La LB de *trans* es manipula evitant que li doni la llum en cap moment, per si l'afecta encara que estigui transferida sobre vidre. Per aquest motiu, la cel·la també es munta i s'observa il·luminant només amb llum vermell.

### **2.1.2. Preparació de les mostres fotoestacionàries a llum ambient**

La dissolució per a preparar les monocapes es guarda a la vitrina del dispositiu experimental i es deixen els llums de la vitrina sempre encesos per assegurar-se que la composició de la dissolució és fotoestacionària.

Els llums es mantenen encesos durant la formació de la monocapa de Langmuir i la transferència al substrat.

Els vidres amb les capes LB i les cel·les fetes amb ells també es guarden a la vitrina (amb els llums encesos), en una capsa de plàstic transparent, per a que estiguin sempre il·luminats.

### **2.1.3 Preparació de les mostres *cis***

Per formar la monocapa de Langmuir, s'utilitza dissolució fotoestacionària a llum ambient. La monocapa s'irradia, des de que es forma fins al final de la transferència al vidre, amb llum UV de 365nm. Durant aquest temps, els llums de la vitrina del dispositiu experimental estan apagats per evitar que la llum visible indueixi el pas de l'isòmer *cis* al *trans*.

Davant la impossibilitat de dur a terme totes les manipulacions posteriors sota llum UV, just després d'acabar la transferència de la monocapa al vidre, s'han de muntar les cel·les, ja que en deixar de irradiar amb llum UV l'estructura de la monocapa transferida podria canviar degut a la isomerització *cis*→*trans*.

## **2.2. Capes de Langmuir-Blodgett**

### **2.2.1. Neteja dels substrats utilitzats per a transferir les capes LB**

La neteja dels substrats es realitza de la següent manera:

- 1-Es renten els substrats amb aigua i sabó (el mateix que s'utilitza per a netejar la cubeta, veure capítol anterior).
- 2-Es posa cadascun en un vas de precipitats, plans al fons (o, si els recipients són petits, inclinats).
- 3-S'omplen els vasos amb aigua i un raig del mateix sabó.
- 4-Es posen els vasos als ultrasons 1/2h.
- 5- Després d'apagar els ultrasons, es deixen els substrats en remull 2-2.5h.
- 6-Es tornen a posar als ultrasons 1/4h.
- 7-S'esbandeixen amb aigua Milli-Q.

8-S'assequen amb argó i es guarden.

Aquest mètode de neteja és diferent del seguit per a netejar els substrats per a la transferència de monocapes de partícules (capítol 4). La raó per al canvi de mètode (els experiments amb partícules es van començar a realitzar abans dels descrits en aquest capítol) és que, com s'explica més endavant, el substrats utilitzats com a base de les cel·les porten un recobriment conductor que podria fer-se malbé si s'utilitzen àcids per netejar-los. Com, amb aquest mètode de neteja, els substrats queden prou nets com per transferir-hi monocapes, els vidres sense recobriment per a la placa superior de la cel·la també s'han netejat de la mateixa manera.

### **2.2.2. Capes de Langmuir-Blodgett de 8Az3COOH**

Els vidres utilitzats com a substrats per a transferir les capes de Langmuir-Blodgett de 8Az3COOH són trossos de vidre portaobjectes (gruix 1mm) tallats amb unes mides de 12 mm x 26 mm (amplada del portaobjectes).

Per preparar les capes LB, les monocapes de Langmuir es formen amb dissolucions de 8Az3COOH (sintetitzat al departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona) en cloroform amb una concentració de  $\sim 0.5$ mg/ml. Aquestes monocapes es comprimeixen tancant les barreres a una velocitat de 12mm/min fins arribar a una pressió superficial de 2mN/m, pressió a la que es realitza la transferència de la monocapa al substrat. La velocitat utilitzada per extreure el vidre de l'aigua és 2mm/min.

Durant la compressió i la transferència al substrat, s'enregistren les imatges BAM de la monocapa de Langmuir.

## **2.3. Cel·les de cristall líquid**

Un cop transferides les capes de Langmuir-Blodgett, aquestes s'utilitzen per a formar cel·les de cristall líquid, les quals es formen enganxant els vidres amb les capes LB de 8Az3COOH a sobre de plaques tractades per a presentar ancoratge homeotrópic, mantenint separades les dues plaques mitjançant uns espaiadors que permetin que la cel·la tingui un gruix uniforme .

### **2.3.1. Preparació de les bases de les cel·les**

#### **2.3.1.1. Ancoratge homeotrópic**

Per muntar les cel·les de cristall líquid, a més del vidre amb la capa LB de 8Az3COOH, cal una altra placa que faci de base de la cel·la, sobre la qual interessa que hi hagi un ancoratge uniforme.

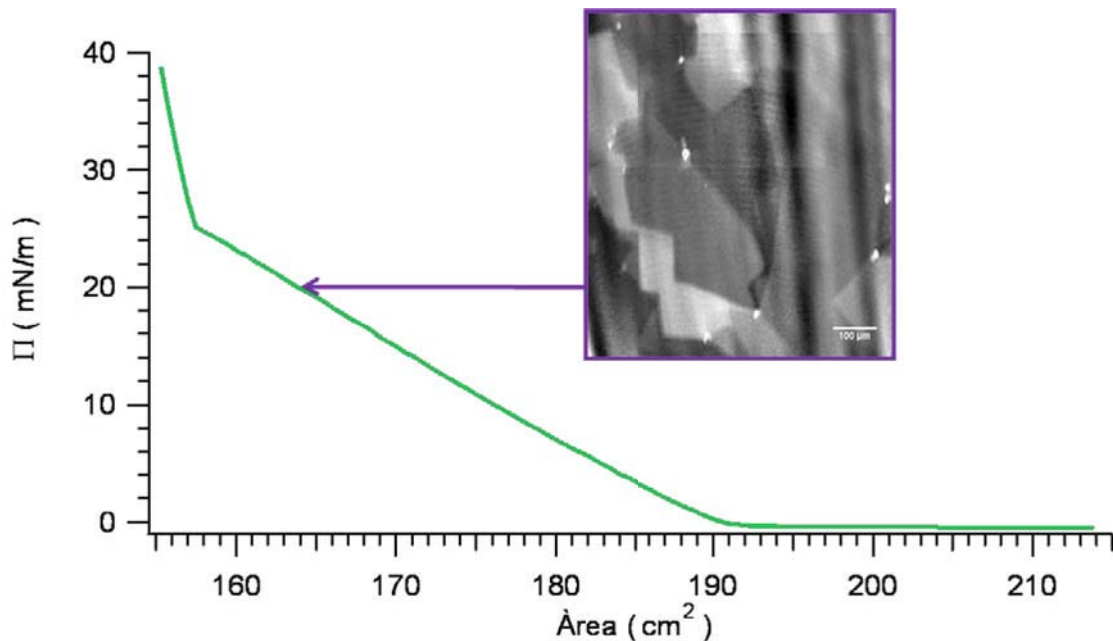
Si s'utilitza un vidre net (sense cap tractament) com a base de la cel·la, aquest indueix un ancoratge planar. Però aquest ancoratge és degenerat si no hi ha res que marqui una orientació azimutal preferencial. Per tant, a sobre del vidre hi poden haver zones on la direcció azimutal adoptada pel cristall líquid en cadascuna d'elles sigui diferent. Això dóna lloc a l'aparició de textures aleatòries superposades a les de la monocapa de 8Az3COOH que es vol visualitzar.

Una manera de tenir el cristall líquid amb una orientació uniforme a la base de la cel·la és tractar-la per a que indueixi un ancoratge homeotròpic. Una possibilitat per aconseguir-ho és transferint sobre la placa que farà de base una monocapa de Langmuir en fase condensada. Però, si la placa és de vidre, en formar la cel·la, s'observen les estructures d'aquesta monocapa superposades a les que es volen visualitzar. Per aquest motiu s'utilitza vidre amb un recobriment conductor d'òxid d'indi i estany, ITO (de l'anglès *indium tin oxide*), com a substrat per transferir la monocapa [FAZ98].

A més, per poder visualitzar les estructures de la placa recoberta amb 8Az3COOH, cal que l'ancoratge del cristall líquid a la placa homeotròpica no sigui més fort que a l'altra. Si l'ancoratge és massa fort [PRI06], tota la cel·la acaba essent homeotròpica i no es poden observar les estructures de la LB de 8Az3COOH. En aquest cas, s'ha vist que amb l'àcid esteàric sobre vidre recobert amb ITO s'aconsegueix un ancoratge ben homeotròpic i que no domina sobre el de la capa de derivat azobenzènic. Per tant, s'utilitza aquest mètode ([FAZ98]) per induir ancoratge homeotròpic a la base de les cel·les.

Els substrats que s'utilitzen com a base de les cel·les es tallen amb una mida de 15x30mm, de manera que siguin una mica més grans que els vidres amb les capes LB de 8Az3COOH, que aniran enganxats a sobre.

Per transferir la capa LB al substrat, es preparen monocapes de Langmuir a  $T=25^{\circ}\text{C}$  amb una dissolució d'àcid esteàric (Sigma) en cloroform amb una concentració de 1.25mg/ml. La monocapa es comprimeix tancant les barreres amb una velocitat de 0.40mm/s fins a assolir una pressió superficial de 20mN/m (figura 3). Aleshores, s'extreu el substrat de l'aigua fent-lo pujar a una velocitat de 10mm/min.



**Figura 3:** Isotherma d'acid esteàric. Al requadre interior es veu una imatge BAM de la monocapa d'acid esteàric a la pressió a la que es fa la transferència (20mN/m).

Les plaques ITO recobertes amb àcid esteàric guardades a capsos opaques i ben tancades, per a que no hi entri pols, es conserven en bon estat durant setmanes. Per tant, es poden preparar amb antelació i emmagatzemar-les fins que es necessitin per a formar les cel·les.

### 2.3.1.2. Comprovació de l'ancoratge homeotròpic

Per comprovar que l'ancoratge és homeotròpic després de fer aquest tractament a les plaques, es pot formar una cel·la de cristall líquid amb dues plaques amb recobriment ITO on s'ha transferit una monocapa d'acid esteàric.

Si es prepara la cel·la i s'observa en el microscopi òptic amb polaritzadors creuats, es troba que, quan la cel·la s'acaba d'omplir passa llum. Però, després, es va enfosquint a mesura que les molècules del cristall líquid es van ordenant segons l'ancoratge homeotròpic, fins que s'observa una extinció uniforme, cosa que confirma que l'ancoratge és homeotròpic.

### 2.3.2. Preparació de les cel·les

Per formar la cel·la, en primer lloc, es posa la placa que farà de base sobre la superfície de treball, amb la cara amb el recobriment conductor i la capa d'acid esteàric cap a munt. A sobre de la base, als extrems, es situen els trossos de separador i, a sobre dels separadors, la placa amb la monocapa de 8Az3COOH.



Com a separadors s'utilitzen quatre trossos de làmina de politereftalat d'etilè o Mylar (Goodfellow), de 13 $\mu$ m de gruix. Els separadors es tallen amb bisturí i es manipulen amb molta cura per evitar doblegar-los o embrutar-los ja que això alteraria el seu gruix.

Un cop juntes les dues plaques, les cel·les s'enganxen pels costats llargs amb adhesiu ràpid epoxy de dos components. Mentre cura l'adhesiu, es col·loquen uns pesos sobre la cel·la per assegurar-se que el seu gruix és el més uniforme possible. Un cop sec l'adhesiu, es poden omplir les cel·les amb el cristall líquid per a ser observades amb el microscopi. Les cel·les s'omplen a temperatura ambient per capil·laritat amb el cristall líquid E7 (Merck), que es manté en fase nemàtica fins a 58°C (transició de nemàtic a isòtrop).

### 2.3.3. Observació de les cel·les

L'observació de les cel·les de cristall líquid es realitza amb un microscopi òptic Nikon E400Pol, entre polaritzadors creuats. Les cel·les s'observen amb un objectiu 20X, amb una obertura de 0.2. Les fotografies de les cel·les observades es prenen amb una càmera digital Olympus E400.

Per observar amb el microscopi les cel·les *trans*, es posa un filtre vermell (RG-645-50.8, Lambda Research Optics) davant de la font de llum del microscopi per a evitar la possible aparició d'isòmer *cis* a la mostra durant l'observació.

## 2.4. Tractament de les imatges

Les imatges de microscòpia d'angle Brewster de les monocapes es poden comparar amb les fotografies de les textures observades a les cel·les. Però per fer-ho, primer s'ha de corregir la distorsió deguda a la inclinació del microscopi en el muntatge per adquirir les imatges BAM. A més, per fer mesures sobre les imatges cal introduir l'escala. Per corregir la distorsió i prendre mesures sobre les imatges, s'utilitza el programa de tractament d'imatges ImageJ [RAS97].

- Fotografies de les cel·les:

En primer lloc, s'ha d'introduir l'escala de les imatges obtingudes amb el microscopi. Això es fa mitjançant un regle de calibratge pel microscopi. En les imatges que es mostren més endavant, l'escala per a les fotografies de les cel·les és 8.4 píxels/ $\mu$ m.

- Imatges BAM:

En aquest cas, en primer lloc s'ha de corregir la distorsió de la imatge deguda al BAM. A continuació, s'ha d'introduir l'escala de les imatges al programa de la mateixa manera que es fa per a les fotografies de les cel·les. En les imatges que es mostren, l'escala és 0.7 píxels/ $\mu$ m.

- Mesura del nivell de gris:

Un cop corregida la distorsió i introduïda l'escala, es pot mesurar el nivell de gris a la imatge emprant el programa ImageJ. Per a això, es traça una recta al lloc on es vol realitzar la mesura i, mitjançant l'opció 'plot profile' del programa, s'obté la gràfica de la variació del nivell de gris a la recta.

### 3. Resultats

En aquesta sèrie d'experiments, totes les capes de Langmuir-Blodgett de 8Az3COOH es van preparar a una pressió superficial de 2mN/m. Per comparar amb les fotografies de les cel·les de cristall líquid preparades amb aquestes capes LB, es van prendre imatges BAM de les monocapes de Langmuir també a  $\Pi = 2\text{mN/m}$ .

#### 3.1. Monocapes riques en isòmer *trans*

La figura 4 mostra les imatges BAM de monocapes de Langmuir amb composició majoritària d'isòmer *trans* per a diferents temperatures (imatges de l'esquerra) i les imatges de microscòpia de polarització de les cel·les de cristall líquid corresponents (imatges de la dreta).

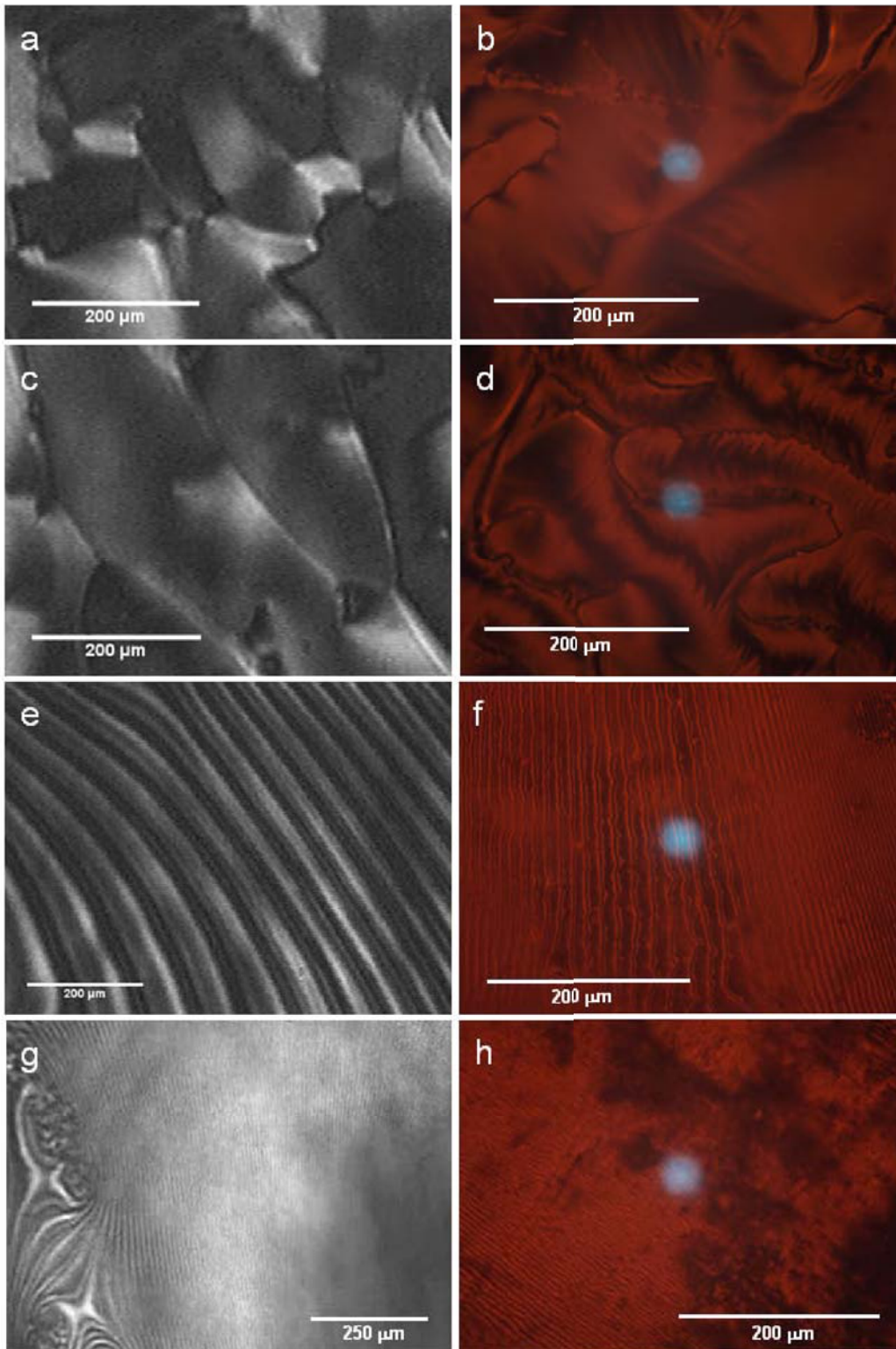
Per evitar l'aparició d'isòmer *cis*, l'observació de les cel·les de cristall líquid es va realitzar a les fosques i amb un filtre vermell davant de la font de llum del microscopi. Per aquest motiu les fotografies de les cel·les són de color vermell.

A temperatures baixes,  $T = 10^\circ\text{C}$  (imatges **a** i **b**) i  $T = 25^\circ\text{C}$  (imatges **c** i **d**), les monocapes presenten regions amb fronteres anguloses i abruptes. Però dins d'aquestes regions s'observen gradients de reflectivitat ("textures") de la qual cosa es dedueix que l'orientació del camp molecular no és uniforme.

A temperatures elevades ( $T = 35^\circ\text{C}$  i  $T = 45^\circ\text{C}$ ), apareixen estructures amb ondulacions suaus (que anomenarem tires), on l'orientació azimuthal de les molècules canvia de manera periòdica [TAB99]. L'amplada mitja de les tires va disminuint en augmentar la temperatura: A  $T = 45^\circ\text{C}$  (imatges **g** i **h**), les tires són molt més estretes que a  $T = 35^\circ\text{C}$  (imatges **e** i **f**). A més, a  $T = 45^\circ\text{C}$ , en algunes zones les tires deixen de distingir-se.

La diferència en l'aspecte de les tires entre les imatges BAM i les fotografies de les cel·les es deu a que l'analitzador en el muntatge per adquirir les imatges BAM està situat a  $60^\circ$ , cosa que fa que no tots els màxims de la funció reflectivitat tinguin la mateixa amplitud (veure capítol anterior). Això permet determinar a quina orientació molecular correspon cada màxim, cosa que no és possible a les fotografies de les cel·les, perquè en aquest cas les imatges s'obtenen entre polaritzadors creuats.

En general, veiem que les textures observades a les fotografies de les cel·les són qualitativament similars a les de les imatges BAM. Per tant, concloem que aquestes monocapes es poden transferir mantenint la seva estructura mesoscòpica a totes les temperatures.



**Figura 4:** Imatges BAM de monocapes riques en isòmer *trans* (esquerra) i fotografies de les cel·les de cristall líquid preparades amb les capes de Langmuir-Blodgett corresponents (dreta) a diferents temperatures: imatges **a i b** preparades a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ ; **c i d**, a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; **e i f**, a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ ; **g i h**, a  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .

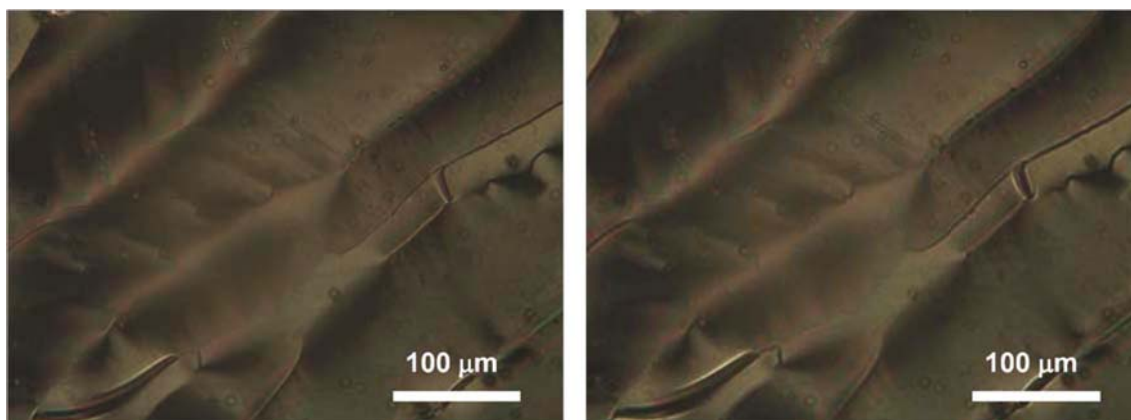
### Fotosensibilitat de les cel·les

Encara que inicialment es va pensar que les cel·les de cristall líquid formades amb capes LB de 8Az3COOH podien ser fotosensibles i es van manipular tenint en compte aquesta

possibilitat, més endavant, es va comprovar que no ho són, o que ho són molt menys que les corresponents monocapes de Langmuir [CRU05].

Després d'haver fet les fotografies amb el filtre vermell, es va tornar a observar les cel·les amb llum blanca, sense filtre al microscopi.

En concret per a la cel·la corresponent a la monocapa *trans* a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , es va fotografiar la mateixa zona dos cops (figura 5), sense filtre vermell, amb 30 minuts de diferència, deixant el llum del microscopi encès per a que la cel·la rebés la màxima irradiació durant l'espera.

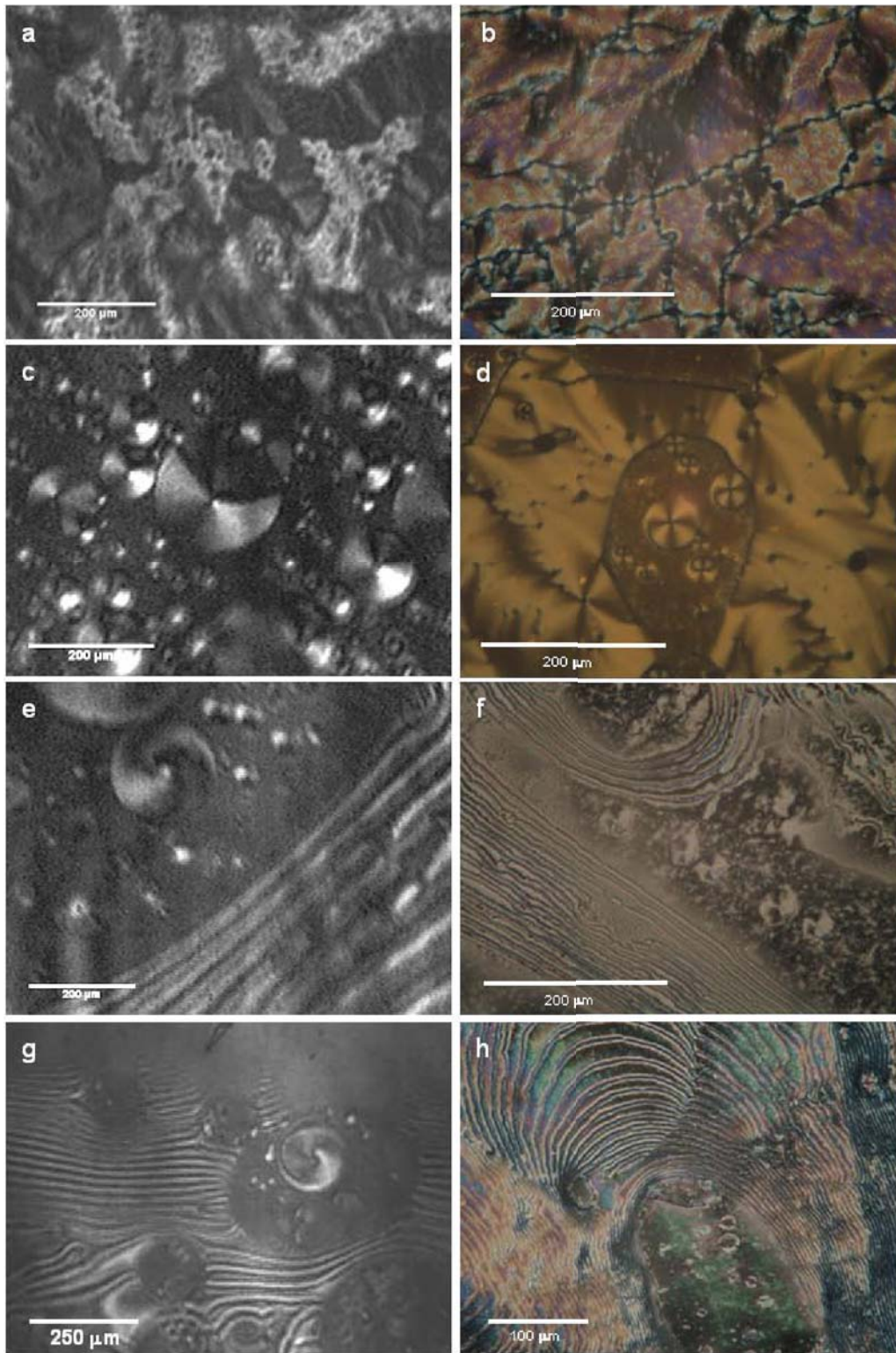


**Figura 5:** Fotografies de cel·la corresponent a monocapa *trans* a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ . La fotografia de la dreta es va prendre 30min després que la de l'esquerra. Durant aquests 30min, la cel·la va estar exposada a llum visible.

A les fotografies de la cel·la no s'aprecia cap diferència remarcable entre les dues imatges. Per tant, no sembla que la cel·la sigui fotosensible. Com a mínim per als temps d'exposició, la potència de llum usada no canvia l'estructura de la cel·la.

### **3.2. Monocapes de dissolució fotoestacionària a llum ambient**

La figura 6 mostra les imatges corresponents a les monocapes preparades amb dissolució fotoestacionària a llum ambient per a diferents temperatures.



**Figura 6:** Imatges BAM de monocapes fotoestacionàries a llum ambient (esquerra) i fotografies de les cel·les de cristall líquid preparades amb les capes de Langmuir-Blodgett corresponents (dreta) a diferents temperatures: imatges **a i b** preparades a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ ; **c i d**, a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; **e i f**, a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ ; **g i h**, a  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .

Les imatges corresponents a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , mostren zones de la monocapa riques en isòmer *trans*. Però, a aquesta temperatura, les monocapes també presenten zones àmplies riques en isòmer *cis* separades de les anteriors (que no es mostren a les imatges), a diferència del que passa a les monocapes corresponents a temperatures superiors, que presenten

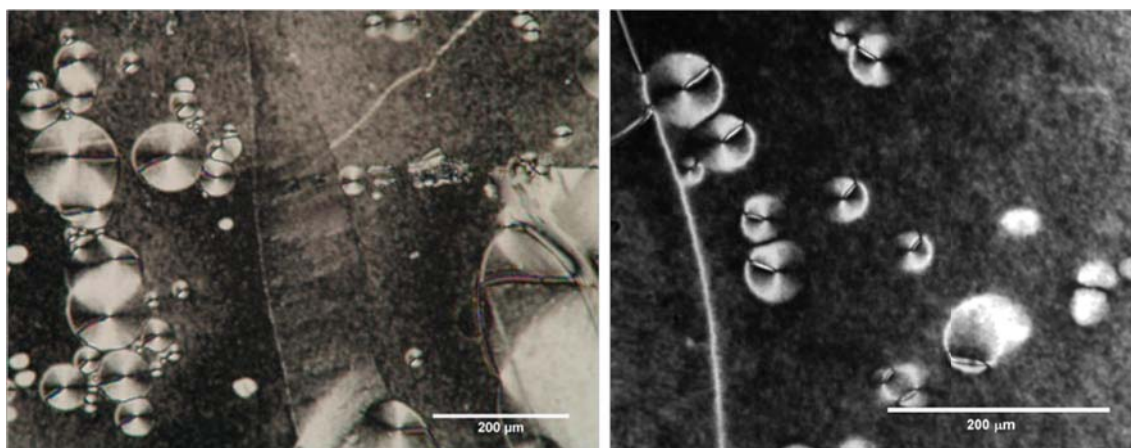
multitud de dominis rics en isòmer *trans* envoltats d'isòmer *cis*. Això probablement és degut a que la miscibilitat entre els dos isòmers disminueix en disminuir la temperatura (veure apartat 3.5.2.).

Com en el cas de les monocapes riques en *trans*, les cel·les de cristall líquid preparades amb capes de Langmuir-Blodgett de dissolució fotoestacionària a llum ambient, presenten textures similars a les imatges BAM de les monocapes corresponents. Però, a temperatures elevades ( $T = 35^{\circ}\text{C}$  i  $T = 45^{\circ}\text{C}$ ), sembla que els dominis de fase rica en *trans* petits es veuen una mica deformats a les imatges de les cel·les. És possible que el moviment de la monocapa a aquestes temperatures deformi els dominis petits ja abans d'iniciar-se la transferència.

### Fotosensibilitat de les cel·les

La possible fotosensibilitat de les cel·les preparades amb dissolució fotoestacionària a llum ambient no hauria d'afectar les imatges obtingudes d'aquestes cel·les si s'ha tingut el llum sempre encès des de que es va preparar la capa LB fins que es fotografia la cel·la.

En canvi, si són fotosensibles i es guarden a una capsa opaca, amb el temps l'isòmer *cis* hauria d'anar passant a *trans*. Això no sembla que passi un cop la cel·la està muntada i omplerta de cristall líquid. Es va guardar a les fosques una cel·la de dissolució fotoestacionària a llum ambient durant dos anys. Després d'aquest temps, la cel·la presenta algunes zones on l'ancoratge a la capa de 8Az3COOH s'ha degradat. Però encara hi ha zones on s'observen el mateix tipus d'estructures (figura 7) que quan es va preparar. Si els canvis a la cel·la fossin deguts a la isomerització associada a la relaxació tèrmica, s'esperaria que s'haguessin produït de manera uniforme a tota la cel·la. Així que, probablement, la degradació observada estigui relacionada amb la solubilitat del 8Az3COOH en el cristall líquid i la feblesa de la interacció de la monocapa de 8Az3COOH amb el substrat.

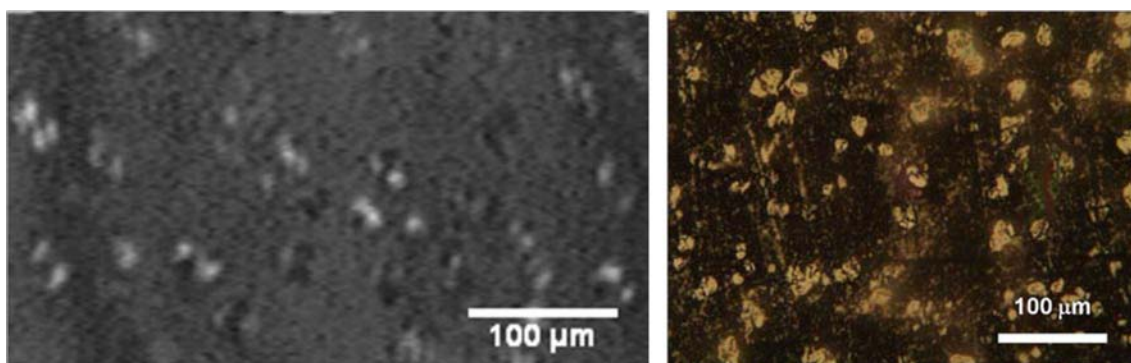


**Figura 7:** Fotografies de cel·la feta amb placa amb LB de dissolució fotoestacionària a llum ambient preses al març del 2007 (esquerra) i al març del 2009 (dreta). Les imatges estan preses en dues regions diferents de la cel·la.

Si enlloc de guardar a les fosques la cel·la de cristall líquid plena, es guarden els vidres amb les capes LB per separat i després d'un parell d'anys es forma la cel·la de cristall líquid, a la cel·la formada no s'observen ni les textures pròpies de la composició fotoestacionària ni les corresponents a la fase rica en *trans*. La monocapa de 8Az3COOH en contacte amb l'aire es degrada més ràpidament que en contacte amb el cristall líquid nemàtic.

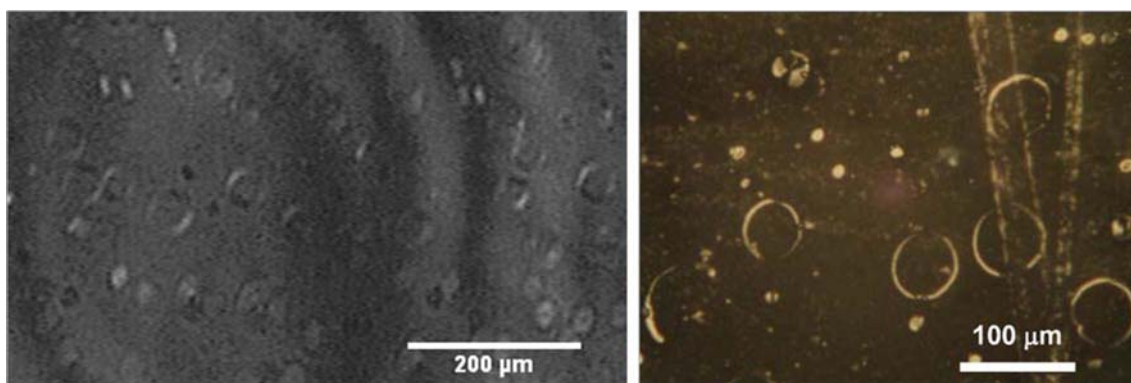
### 3.3. Monocapes riques en isòmer *cis*

#### 3.3.1. Monocapes riques en *cis* a temperatures baixes



**Figura 8:** Imatge BAM de monocapa rica en *cis* a  $T = 10^{\circ}\text{C}$  (esquerra) i fotografia de la cel·la de cristall líquid preparada amb la LB corresponent (dreta).

A les imatges corresponents a la monocapa preparada a  $10^{\circ}\text{C}$  (figura 8), es veuen petits dominis rics en *trans* que no han passat a isòmer *cis* en irradiar la monocapa amb llum UV.



**Figura 9:** Imatge BAM de monocapa rica en *cis* a  $T = 25^{\circ}\text{C}$  (esquerra) i fotografia de la cel·la de cristall líquid preparada amb la LB corresponent (dreta).

Les imatges corresponents a  $T = 25^{\circ}\text{C}$  (figura 9) presenten anells i dominis petits de fase rica en *trans*. Els anells observats semblen provenir de dominis rics en isòmer *trans* l'interior dels quals ha passat de *trans* a *cis* (cal recordar que, durant tot l'experiment, el sistema s'irradia amb llum UV).



De la mateixa manera que en el cas de les monocapes fetes a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , sembla que irradiar la monocapa amb llum UV no és suficient per obtenir una capa completament isòtropa. Es podria pensar que a temperatures baixes es necessita més temps per a passar de *trans* a *cis* i s'hauria d'haver deixat sota el llum UV més estona abans de preparar la LB. Però, a  $10^{\circ}\text{C}$  i a  $25^{\circ}\text{C}$ , es va irradiar la monocapa més d'una hora sense aconseguir que només hi hagués fase rica en *cis*, quan, a temperatures elevades, amb un temps d'irradiació menor (entre 1/4h i 1/2h) s'aconsegueix una monocapa isòtropa. A més, l'aspecte de la monocapa no experimenta canvis apreciables a partir de la 1/2h d'irradiació.

Com per obtenir monocapes riques en *cis* a  $T = 25^{\circ}\text{C}$  no n'hi ha prou amb irradiar la monocapa amb llum UV, seria més aconsellable dipositar la dissolució ja en fase *cis*. S'ha observat que irradiant la dissolució abans de dipositar-la, es pot obtenir una monocapa isòtropa a temperatura ambient [PET09]. Després de dipositar, caldria seguir irradiant la monocapa per evitar la formació de dominis *trans*.

Una altra possibilitat seria irradiar la monocapa a temperatura elevada i, quan fos isòtropa, refredar-la sense deixar d'irradiar.

### 3.3.2. Monocapes riques en *cis* a temperatures altes

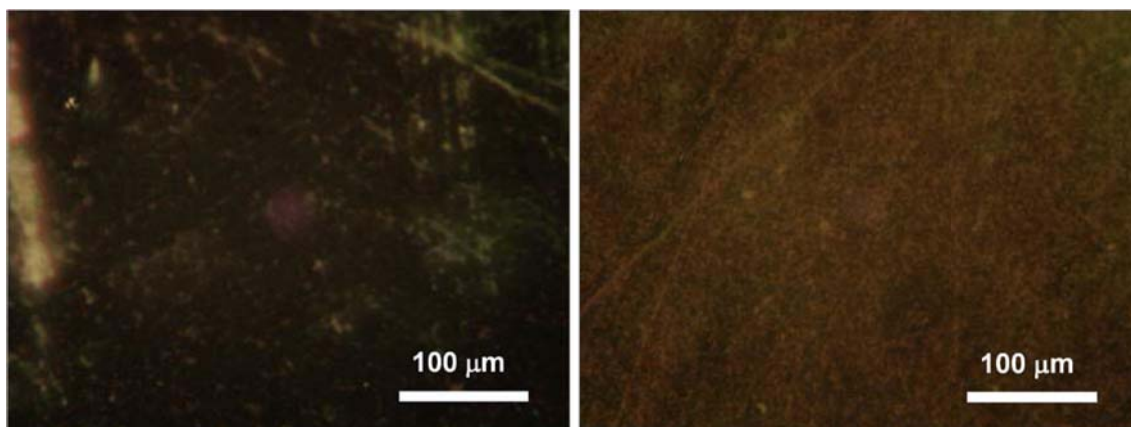
A temperatures altes ( $T = 35^{\circ}\text{C}$  i  $T = 45^{\circ}\text{C}$ ), les imatges BAM de les monocapes riques en *cis* (figura 10) són isòtropses a totes les pressions.



**Figura 10:** Imatge BAM de monocapa rica en *cis* a  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .

A les fotografies de les cel·les de cristall líquid corresponents a les monocapes de temperatures elevades (figura 11) es veu que la capa LB transferida també és isòtropa:

no s'aprecia cap tipus d'estructura, només alguna zona on la transferència falla degut a la presència de ratllades al suport.



**Figura 11:** Fotografies de cel·les de cristall líquid corresponents a monocapes riques en *cis* a T=35°C (esquerra) i a T=45°C (dreta).

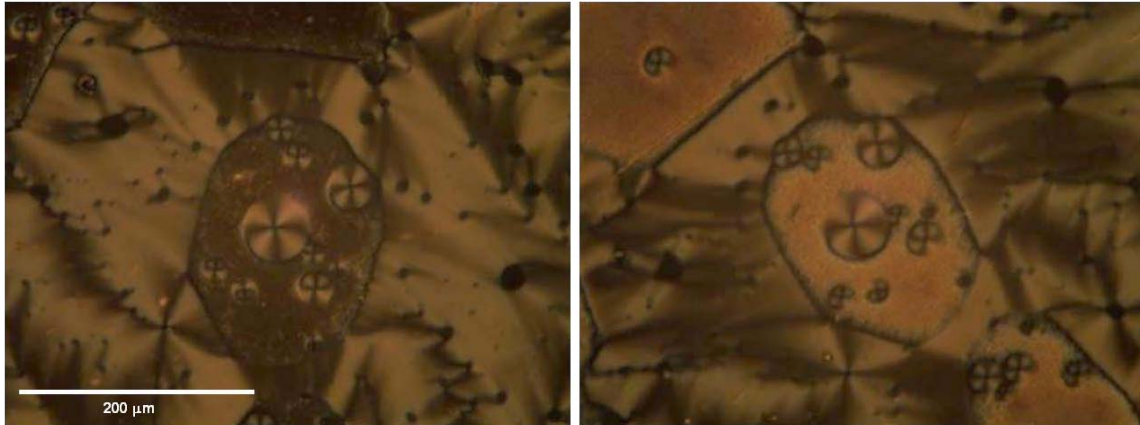
En resum, després de veure les imatges corresponents a les diferents condicions d'il·luminació i temperatura, es pot dir que, exceptuant el cas dels dominis *trans* petits a temperatures altes, en tots els casos estudiats, les imatges de les cel·les de cristall líquid presenten estructures similars a les que es poden observar amb BAM a la monocapa de Langmuir abans de ser transferida. Això vol dir dues coses: Per una banda, les monocapes de Langmuir de 8Az3COOH es transfereixen bé als vidres hidrofílics mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett. Per l'altra, les cel·les de cristall líquid formades permeten visualitzar les monocapes transferides.

### 3.3.3. Fotosensibilitat de les cel·les

Igual que abans, no s'observen canvis en les cel·les de cristall líquid en canviar les condicions d'il·luminació, en deixar d'irradiar amb llum UV. Per tant, tampoc s'observen signes de fotosensibilitat de les LB preparades amb *cis*-8Az3COOH.

## 3.4. Ancoratge induït per les monocapes LB de 8Az3COOH

Les imatges de les cel·les de cristall líquid corresponents a monocapes riques en *cis*, com la de l'esquerra de la figura 11, poden fer pensar que el tipus d'ancoratge que indueix una monocapa d'aquest isòmer és homeotròpic. Però, si es gira la base del microscopi mentre s'observa una zona on hi ha monocapa rica en *cis* (figura 12), es comprova que, en realitat, l'ancoratge és planar: si l'ancoratge a la zona rica en *cis* fos homeotròpic, aquesta zona es veuria fosca sempre, independentment de l'orientació azimutal de la mostra, cosa que no passa.



**Figura 12:** Fotografies de cel·la feta amb placa amb LB de dissolució fotoestacionària a llum ambient a  $T=25^{\circ}\text{C}$ . La cel·la va ser girada  $45^{\circ}$  entre les dues fotografies.

En el cas de monocapes riques en isòmer *trans*, el fet de visualitzar les estructures transferides demostra que l'ancoratge induït a la cel·la tampoc no és homeotròpic en aquest cas. Si ho fos, la cel·la es veuria fosca entre polaritzadors creuats.

Així doncs, si la monocapa de 8Az3COOH transferida a la placa de la cel·la fos fotosensible, el canvi en les condicions d'il·luminació implicaria un canvi entre un ancoratge planar (*cis*) i un ancoratge oblic (*trans*). Aquest tipus de canvi comportaria un canvi en la birefringència de la cel·la molt menor que en el cas de plaques recobertes de polímers que contenen azobenzens [SEK89], on l'ancoratge canvia entre planar (*cis*) i homeotròpic (*trans*).

Per altra banda, en el nostre cas, pot ser que, un cop fixades sobre el substrat, les molècules no tinguin prou espai com per a que es produeixi la isomerització *trans*→*cis*. Però, en el cas de les zones riques en *cis*, l'espai entre molècules no hauria de ser un impediment per a que les molècules passessin a la forma *trans*, ja que aquesta ocupa menys espai que la *cis*. Aquesta isomerització comportaria un canvi en la birefringència de la cel·la.

Aquest canvi en la birefringència, encara que fos molt menor que en altres tipus de cel·les, s'esperaria que fos apreciable, ja que en les cel·les es veu de diferent color les zones riques en *cis* i les riques en *trans*. Per tant, sembla que les cel·les no són fotosensibles. Malgrat tot, per assegurar-se de que no es produeix cap canvi en la birefringència que sigui massa feble per a ser observat, caldria fer mesures quantitatives de la birefringència (per exemple amb un compensador).

## 3.5. Altres observacions de les monocapes i les cel·les preparades

### 3.5.1. Experiments a temperatures elevades

La temperatura més elevada a la que es van preparar monocapes de Langmuir en aquesta sèrie d'experiments va ser  $T = 45^{\circ}\text{C}$ . Aquesta temperatura està al límit superior de les possibilitats del nostre sistema experimental. Per aquest motiu, no és habitual treballar a  $45^{\circ}\text{C}$  i, en realitzar els experiments, ens vam trobar amb dificultats i observacions inesperades.

#### 3.5.1.1. Dificultats per fer la transferència a $45^{\circ}\text{C}$

Quan es van començar a preparar les cel·les corresponents a  $T = 45^{\circ}\text{C}$ , es va trobar que les monocapes no quedaven ben transferides. A les cel·les preparades amb les capes LB fetes a  $45^{\circ}\text{C}$  gairebé no s'observava cap estructura, només en alguna zona petita s'observaven textures corresponents a la monocapa transferida, però la major part del substrat semblava no tenir recobriment.

Aleshores es va observar que a aquesta temperatura els vidres s'entelen pel vapor quan estan a prop de la superfície de l'aigua (calenta). Això podria fer malbé la monocapa transferida o directament no deixar que s'enganxés al vidre. Per tant, es va provar a pujar els vidres a màxima velocitat ( $85\text{mm}/\text{min}$ ) un cop fora de l'aigua, immediatament després d'acabar la transferència, per allunyar-los tan aviat com fos possible de l'aigua calenta i evitar la condensació sobre el vidre.

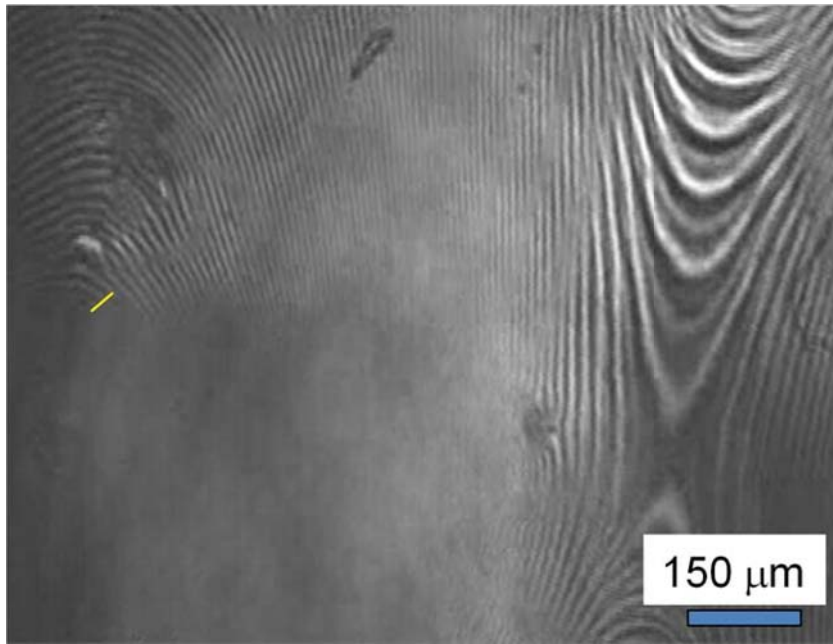
Seguint aquest procediment, no s'aprecien problemes de transferència en muntar la cel·la, la transferència és bona.

Malgrat això la cel·la corresponent a la dissolució d'isòmer *trans* encara presenta zones isotropes. Això podria ser degut a la presència de tires molt primes i juntes que el cristall líquid no és capaç de resseguir.

#### 3.5.1.2. Imatges de la fase rica en *trans* a temperatures elevades

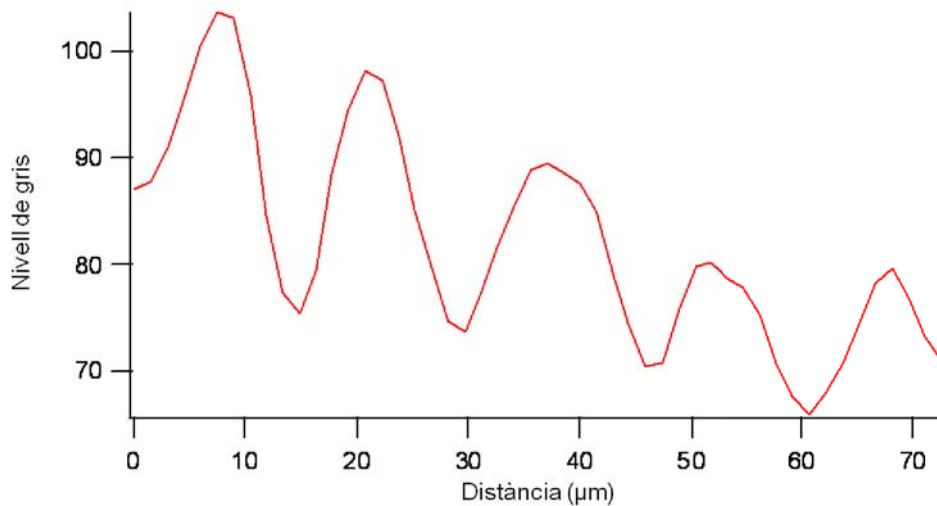
A les imatges BAM dels experiments realitzats a  $T = 45^{\circ}\text{C}$  amb dissolució d'isòmer *trans* o dissolució fotoestacionària a llum ambient, s'observen zones riques en *trans* on les tires es van fent primes i es difuminen fins que deixen de distingir-se.

En aquestes zones, s'ha mesurat l'amplada de les tires més primes, sobre les fotos de les cel·les i sobre les imatges BAM de les monocapes de les dissolucions d'isòmer *trans* i fotoestacionària a llum ambient a  $T = 45^{\circ}\text{C}$  i  $\Pi = 2\text{mN}/\text{m}$  (p. ex. en la figura 13) .



**Figura 13:** Imatge BAM de monocapa de dissolució *trans* a  $T = 45^{\circ}\text{C}$  i  $\Pi = 2\text{mN/m}$ . La ratlla groga indica el lloc on s'ha mesurat el nivell de gris.

Quan s'obté el perfil del nivell de gris per una recta perpendicular a les tires en una zona on comencen a fer-se borroses, es veu com és el contrast el que va disminuint, sense canviar la periodicitat de la corba, o sigui, l'amplada de les tires. Això es pot veure per exemple a la figura 14, on s'ha representat la corba del nivell de gris en funció de la distància sobre la recta dibuixada a la imatge BAM de la figura 13.



**Figura 14:** Perfil del nivell de gris a la ratlla groga de la figura 13. A la gràfica, cada pic correspon a una tira.

A partir de la gràfica del nivell de gris, es pot mesurar l'amplada de les tires. En realitzar aquesta mesura per les tires més estretes observades, les amplades mínimes mesurades són les següents:

	BAM	Microscopi
<b>Dissolució fotoestacionària a llum ambient</b>	8.3 $\mu$ m	3.4 $\mu$ m
<b>Dissolució d'isòmer <i>trans</i></b>	8.5 $\mu$ m	3.0 $\mu$ m

L'amplada de les tires és aproximadament la mateixa als experiments realitzats amb dissolució fotoestacionària a llum ambient que als de dissolució d'isòmer *trans*. No sembla que l'estructura a l'interior de les zones riques en *trans* es vegi afectada per la presència de *cis* a altres zones de la monocapa, com seria d'esperar degut a la immiscibilitat dels dos isòmers.

A les imatges de les cel·les es poden observar tires més primes que a les imatges BAM de la monocapa. Les mesures fetes sobre fotografies de les cel·les donen valors inferiors a la meitat dels de les tires més estretes vistes amb BAM. Això pot ser degut a dos motius:

Per una banda, en l'observació entre polaritzadors creuats hi ha una degeneració de 180° en el nivell de gris en funció de l'orientació, a cada tira li corresponen dos màxims del nivell de gris de la mateixa alçada. Per tant, les mesures fetes sobre les fotografies de les cel·les de la periodicitat de la corba del nivell de gris corresponen, en realitat, a l'amplada de mitja tira. Això no passa a les imatges BAM perquè, amb l'analitzador a 60°, un dels màxims té una amplitud molt més gran que l'altre, de manera que el màxim d'amplitud menor és imperceptible a la gràfica del nivell de gris.

Per l'altra, és normal que es puguin mesurar tires més estretes a les fotografies de les cel·les, ja que es van prendre amb un objectiu de 20X, mentre l'objectiu del BAM és de 4X. Així, en les imatges BAM, una mesura de 3 $\mu$ m correspon només a uns 2 píxels.

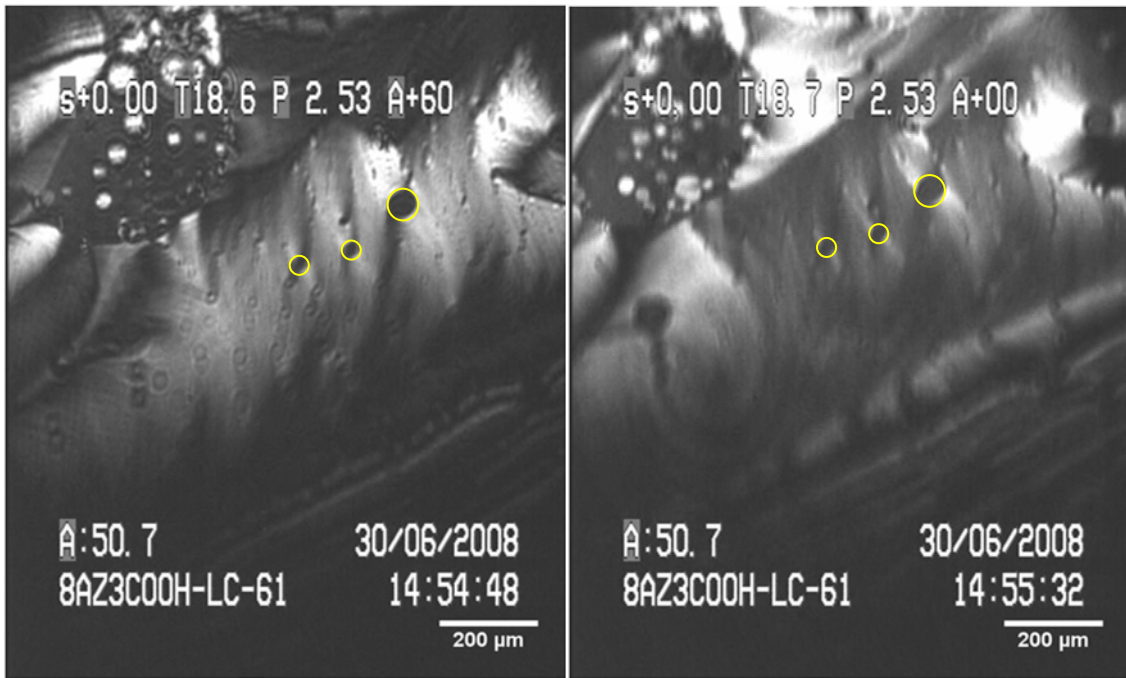
Però, això no explica que tires que per la seva mida sí que es veuen amb el BAM, perdin contrast fins ser indistingibles.

Un problema de les imatges BAM és que la monocapa es mou bastant a aquestes temperatures. Aquest moviment podria fer que no es veiessin prou nítides les tires més estretes.

### 3.5.2. Miscibilitat *cis-trans*

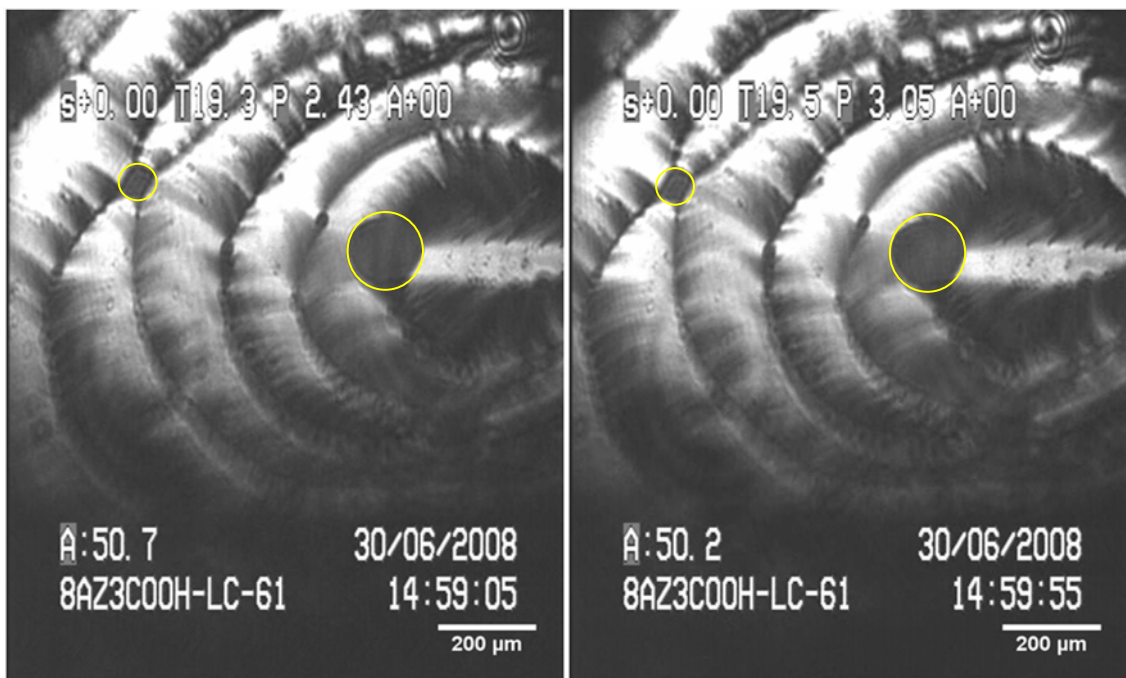
Quan es fa una monocapa de dissolució fotoestacionària a llum ambient a temperatura elevada (T~40°C o superior) i després es fa refredar fins a temperatura ambient (T~20°C), s'observa l'aparició de petits dominis foscos a les regions de fase rica en *trans*.

Si es canvia la posició de l'analitzador, aquests dominis segueixen sent foscs. Per tant, no es tracta de fase rica en *trans* (figura 15).



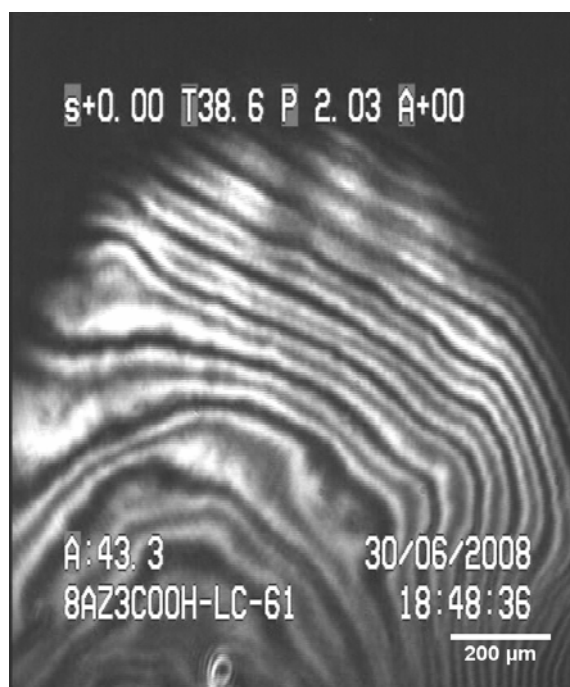
**Figura 15:** Imatges BAM de monocapa fotoestacionària, dipositada a  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  i refredada fins a  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ , amb l'analitzador a dues posicions diferents:  $60^{\circ}$ (esquerra) i  $0^{\circ}$ (dreta). A les imatges hi ha dominis foscs (alguns marcats en groc) la reflectivitat dels quals no varia en canviar la posició de l'analitzador.

Si es comprimeix la monocapa, es veu que els dominis negres no desapareixen quan comença a augmentar la pressió superficial. Per tant, no es tracta de fase gas (figura 16).



**Figura 16:** En comprimir la monocapa de les imatges (regió rica en *trans* de monocapa fotoestacionària dipositada a  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  i refredada fins a  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ), la pressió passa de  $2.43\text{mN/m}$  (imatge BAM de l'esquerra) a  $3.05\text{mN/m}$  (imatge BAM de la dreta). A aquests valors de la pressió, les zones fosques (com les marcades en groc) no poden ser fase gas.

A més, si la temperatura de la subfase torna a augmentar, els dominis foscos de les tires tornen a desaparèixer (figura 17).



**Figura 17:** Imatge BAM de regió rica en *trans* de monocapa fotoestacionària dipositada a ~40°C, refredada fins a ~20°C (figura 15 i figura 16) i tornada a escalfar.

Així doncs, si no són fase rica en *trans* ni fase gas, una possible explicació és que aquests dominis foscos siguin fase rica en *cis*. Si la miscibilitat de l'isòmer *cis* amb l'isòmer *trans* disminueix en disminuir la temperatura, l'isòmer *cis* que hi ha barrejat amb la fase rica en *trans* a temperatura elevada es separarà en passar a temperatures inferiors, donant lloc als dominis foscos dins de les regions riques en *trans*. En tornar a augmentar la temperatura, tornarà a augmentar la miscibilitat i per això desapareixeran.

L'aspecte de la monocapa a temperatura ambient és diferent quan s'ha dipositat a temperatura elevada i després s'ha fet refredar que quan es diposita a temperatura ambient perquè, si es diposita a temperatura ambient, els dos isòmers ja es separen inicialment.

### **3.6. Comparació amb les monocapes de 8Az3COOH a la interfase nemàtic/aigua**

#### **3.6.1. Monocapes a la interfase nemàtic/aigua**

En aquest capítol, s'ha vist que les cel·les formades amb plaques recobertes de capes LB de 8Az3COOH i omplertes de cristall líquid nemàtic no mostren fotosensibilitat. Per això, també s'ha estudiat la capacitat d'una monocapa de 8Az3COOH per a induir un

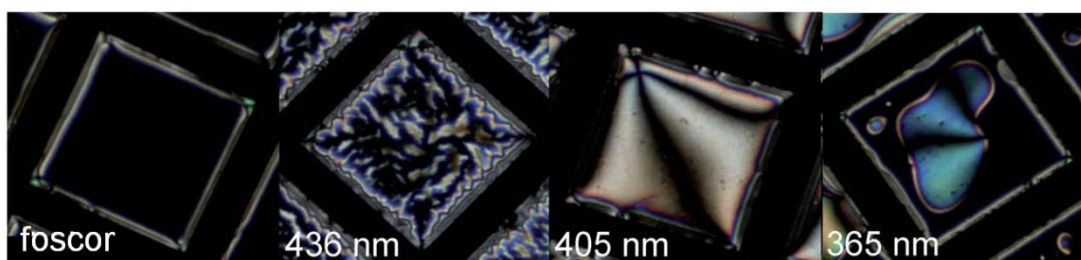


ancoratge fotosensible en el cristall líquid en un altre tipus de sistema: la interfase cristall líquid nemàtic/aigua [BRA02][LOC05], on la monocapa s'adsorbeix a partir del 8Az3COOH dissolt inicialment amb el cristall líquid. D'aquesta forma, es sabrà si la pèrdua de fotosensibilitat de les capes LB és deguda a l'ancoratge dels tensioactius sobre el substrat sòlid o a la interacció amb el cristall líquid. Els experiments a la interfase nemàtic/aigua s'han realitzat al Departament d'Enginyeria Química i Biològica de la Universitat de Colorado.

Aquests estudis s'han fet per a diferents concentracions de 8Az3COOH en la barreja amb el cristall líquid nemàtic, diferents temperatures i sota diferents condicions d'il·luminació.

Per preparar les monocapes a la interfase cristall líquid nemàtic/aigua [PRI09], en primer lloc, es barreja 8Az3COOH dissolt en cloroform amb cristall líquid nemàtic (el mateix que s'utilitza per omplir les cel·les) i, a continuació, s'asseca amb nitrogen. Amb aquesta barreja s'omple per capil·laritat una reixeta TEM (amb forats quadrats de 205µm de costat), prèviament posada sobre una placa tractada per induir ancoratge homeotròpic [WAL04]. A continuació, s'escalfa el cristall líquid per sobre de la seva temperatura de transició de nemàtic a isòtrop i es deixa refredar lentament. Amb això s'aconsegueix una capa de cristall líquid d'unes 20µm de gruix. Aleshores, la reixeta TEM sobre la placa amb ancoratge homeotròpic es submergeix dins d'aigua a 55°C durant 60min. Fent això, es forma una monocapa de 8Az3COOH a la interfase nemàtic/aigua.

L'estat de la monocapa de 8Az3COOH a la interfase nemàtic/aigua es reflexa en la birefringència que presenta el cristall líquid nemàtic [PRI06], ja que la monocapa determina l'ancoratge del cristall líquid a aquesta interfase, mentre que l'ancoratge és homeotròpic en l'altra superfície del nemàtic.



**Figura 18:** Imatges de diferents estats fotoestacionaris sota diferents condicions d'il·luminació del sistema cristall líquid nemàtic/aigua per a una barreja de 16.44mM de 8Az3COOH amb nemàtic a 25°C obtingudes en un microscopi amb polaritzadors creuats. La mida del costat dels quadrats de les imatges és 205µm.

En la figura 18 es veu com diferents condicions d'il·luminació, induint diferents proporcions de *cis/trans* a la monocapa de 8Az3COOH, donen lloc a diferents ancoratges per al cristall líquid nemàtic a la interfase nemàtic/aigua, que resulten en valors diferents de la birefringència observada. En el cas que l'ancoratge sigui homeotròpic, la birefringència és nul·la i la imatge observada entre polaritzadors creuats

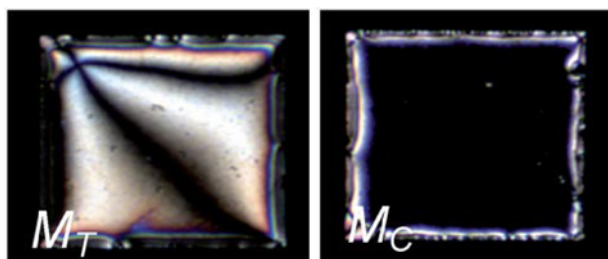
és fosca. Quan l'orientació del cristall líquid a la interfase nemàtic/aigua es separa de la normal, la birefringència augmenta. En el cas de les imatges mostrades en la figura 18, la birefringència augmenta d'esquerra a dreta.

### 3.6.2. Comparació de les monocapes en els dos tipus de interfases

En treballs anteriors [PRI07], es va emprar aquest mateix sistema experimental per tal d'estudiar l'adsorció d'àcids grassos en la interfase nemàtic/aigua i es va posar de manifest que els diagrames de fases són com els de la interfase aigua/aire (monocapes de Langmuir), però a una temperatura inferior: els diagrames queden desplaçats uns 40°C per sota dels corresponents a la interfase aigua/aire [PRI07].

Tenint en compte això, es podria pensar que és possible que les monocapes de 8Az3COOH a la interfase aigua/aire presentin les mateixes fases que es troben a la superfície nemàtic/aigua per a temperatures molt inferiors a les dels experiments amb les monocapes de Langmuir.

Però, si es comparen els experiments realitzats en els dos tipus de sistemes [PRI09], es troba que, mentre a les monocapes de Langmuir de dissolució fotoestacionària a llum ambient s'observen dominis rics en fase *trans* envoltats de fase isotropa rica en *cis* degut a la baixa miscibilitat entre els dos isòmers a tot el rang de temperatures estudiat, a les monocapes a la interfase nemàtic/aigua, per a barreges de *cis* i *trans*, existeixen condicions experimentals en què es troba una única fase, on els dos isòmers són completament miscibles [PRI09]. Segons les condicions d'il·luminació i, per tant, la composició de la monocapa, la fase única observada és diferent: Quan la il·luminació és tal que la composició de la monocapa és rica en *trans*, apareix la fase  $M_T$  (figura 19, esquerra). Quan la composició de la monocapa és rica en *cis*, la fase observada és  $M_C$  (figura 19, dreta).



**Figura 19:** Imatges de dos fases amb barreja d'isòmers *cis* i *trans* a les monocapes de 8Az3COOH a la interfase cristall líquid nemàtic/aigua per a una barreja de 16.44mM de 8Az3COOH amb nemàtic a 25°C obtingudes en un microscopi amb polaritzadors creuats. La fase  $M_T$  (esquerra) és una barreja rica en isòmer *trans* que s'observa il·luminant amb llum de 405nm. La fase  $M_C$  (dreta) és una barreja rica en isòmer *cis*, amb una composició intermitja entre la corresponent a la monocapa sota llum de 405nm i llum de 365nm, ja que aquesta fase s'observa en canviar la il·luminació de 405nm a 365nm. La mida del costat dels quadrats de les imatges és 205µm.

És possible que a la interfase nemàtic/aigua apareguin fases que no es donen a les monocapes de Langmuir de 8Az3COOH degut a la interacció de la monocapa amb el

crystal·líquid. També podria ser que, en el cas concret de les monocapes de 8Az3COOH, el desplaçament dels diagrames de fases de les monocapes a la interfase nemàtic/aigua respecte als de les monocapes a la interfase aigua/aire fos molt més gran de 40°C. Aleshores, l'existència de les fases observades a la interfase nemàtic/aigua no es podria comprovar perquè aquestes fases es trobarien a temperatures que no es poden assolir amb el nostre sistema experimental.

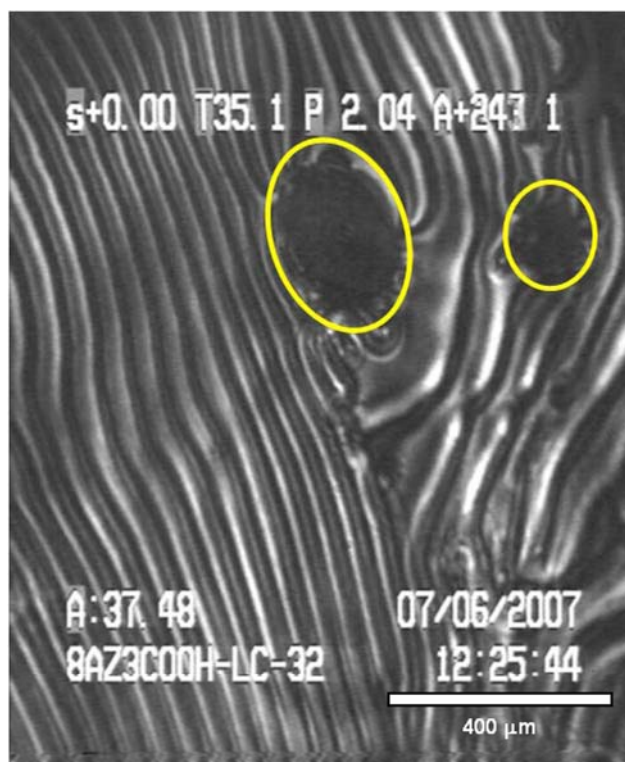
### 3.6.3. Existeix alguna fase *trans* isòtropa a la interfase aigua/aire?

En el cas de les monocapes de *trans*-8Az3COOH a la interfase nemàtic/aigua, per a temperatures de 15°C o superiors, existeix una fase isòtropa (ancoratge homeotròpic) [PRI09]. Per aquest motiu, es va voler comprovar si aquest tipus de fase també existia en la interfase aigua/aire per a monocapes de Langmuir de *trans*-8Az3COOH.

A les monocapes de Langmuir de dissolució d'isòmer *trans*, a temperatures elevades, es van observar zones fosques que semblaven de fase isòtropa. Per tant, s'han repetit els experiments extremant les precaucions per assegurar-se que la dissolució dipositada i la monocapa estan sempre a les fosques per evitar la formació d'isòmer *cis*.

En comprimir aquestes monocapes, les zones isòtropes (minoritàries) no desapareixen quan comença a augmentar la pressió superficial, segueixen existint a pressions baixes però per sobre de zero, per exemple  $\Pi = 2\text{mN/m}$  (figura 20). Si aquestes zones fosques fossin gas, la pressió superficial hauria de ser zero.

Si es continua comprimint la monocapa, arriba un moment ( $\Pi \sim 10\text{mN/m}$ ) en què ja no es troben zones fosques. Això indicaria que aquesta fase no és *cis* perquè, si ho fos, no hauria de desaparèixer en augmentar la pressió.



**Figura 20:** Imatge BAM de monocapa d'isòmer *trans* a  $T=35^{\circ}\text{C}$  i  $\Pi=2\text{mN/m}$  amb zones isotropes(marcades en groc).

Pel que fa al rang de temperatures, les zones isotropes s'observen a les monocapes a  $T = 35^{\circ}\text{C}$  (figura 20) i  $T = 45^{\circ}\text{C}$  (figura 21). En canvi, a temperatura ambient ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ), no s'han observat mai. Per tant, no poden ser dominis de fase rica en *cis*, ja que també haurien de ser presents a temperatures baixes, sobre tot si es té en compte que, segons es discuteix en l'apartat 3.5.2., la miscibilitat *cis-trans* disminueix en fer-ho la temperatura. Per tant, l'aparició de les zones isotropes no sembla relacionada amb una disminució de la miscibilitat entre els dos isòmers.



**Figura 21:** Imatge BAM de monocapa d'isòmer *trans* a  $T = 45^\circ\text{C}$  i  $\Pi = 2\text{mN/m}$  amb zona isòtropa (marcada en groc).

Les zones fosques de les monocapes d'isòmer *trans* també podrien ser degudes a algun tipus de contaminació de la dissolució. Però, per una banda, s'han observat a experiments realitzats amb dissolucions diferents i, per l'altra, no s'observen en preparar monocapes amb aquestes dissolucions a temperatura ambient.

Així doncs, si no pot tractar-se de fase gas ni de fase rica en *cis* i suposant que no són degudes a contaminació, aquestes zones fosques podrien tractar-se d'una fase nova, isòtropa, en coexistència amb les estructures periòdiques presents a temperatures elevades i pressions baixes.

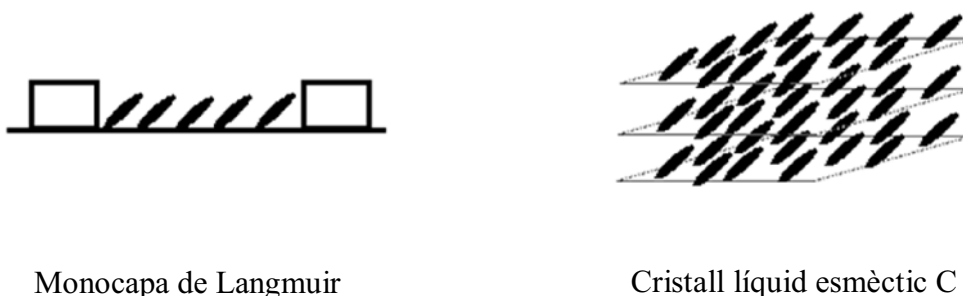
### **III. DINÀMICA DE DEFECTES EN MONOCAPES DE LANGMUIR**



# 1. Introducció

## 1.1. Defectes en sistemes bidimensionals

Els cristalls líquids nemàtics, els esmètics C [GEN93] i les monocapes de Langmuir de *trans*-8Az3COOH [veure capítol anterior] són exemples de sistemes en els que les molècules tenen tendència a orientar-se paral·leles les unes a les altres (figura 1). Aquests sistemes presenten ordre orientacional de llarg abast i desordre posicional (en una o més de les dimensions de l'espai).



**Figura 1:** Orientació de les molècules a una monocapa de *trans*-8Az3COOH i a un cristall líquid esmèctic C.

Pel que fa a les monocapes de Langmuir de lípids simples (p. ex. àcids grassos), és habitual que les mesofases presentin ordre hexàtic [FIS94], amb un cert ordre posicional a més de l'ordre orientacional [KAG99]. Les monocapes d'alguns derivats azobenzènics, com el 8Az3COOH, són una excepció perquè presenten mesofases sense ordre posicional [TAB95][TAB99][CRU04][IGN05].

En una monocapa de Langmuir de 8Az3COOH, l'ordre de les molècules a la superfície de l'aigua seria la pròpia d'un nemàtic bidimensional o la d'un pla d'esmèctic C, però amb la diferència que els dos extrems de les molècules no són equivalents en les monocapes.

En aquest tipus de sistemes, tal i com s'ha comentat en el capítol anterior, les condicions de contorn poden impedir que el camp molecular sigui continu causant l'aparició de defectes topològics, on el camp és singular. Però, els defectes també poden aparèixer com a conseqüència de processos fora de l'equilibri, com un canvi de fase ràpid de la fase isotròpia a la de cristall líquid o pel flux del cristall líquid.

Quan el camp és singular, els defectes topològics poden ser puntuals, lineals, o també superficials en el cas dels nemàtics [KLE03]. Els defectes lineals de l'ordre



orientacional s'anomenen disclinacions [FRA58] i són anàlegs a les dislocacions en els sòlids cristal·lins [CHA95], on es trenca l'ordre posicional. Els defectes superficials es produeixen quan existeixen dues configuracions del sistema amb la mateixa energia per a la deformació deguda a la presència de camps elèctrics i magnètics. Aleshores, després d'aplicar el camp, apareixen dominis corresponents a cada una de les configuracions simultàniament a punts diferents de la mostra. Aquests dominis estan separats entre sí per parets [OSW05].

Donat que, tant a les monocapes de Langmuir de *trans*-8Az3COOH com a les capes d'esmèctic C, l'angle d'inclinació de les molècules respecte a la normal a la capa és uniforme<sup>2</sup> i les estructures observades per microscòpia de polarització (o BAM, en el cas de les monocapes) estan relacionades només amb variacions en el camp azimuthal, les textures d'aquest tipus de sistemes poden ser descrites per un camp de directores bidimensional. Per aquest motiu es poden utilitzar com a sistemes model en 2D. Aquest tipus de descripció en 2D també és possible per als nemàtics quan les línies de defectes són rectes i perpendiculars al pla observat.

## 1.2. Energia lliure de Frank

En aquest tipus de sistemes, el director  $\hat{n}$  és el vector unitari localment tangent a la direcció de l'alineament molecular promig. La configuració de mínima energia és aquella on  $\hat{n}$  és paral·lel a una direcció fixa en tota la mostra.

Per distorsions respecte aquesta configuració, la densitat d'energia lliure  $f$  associada a la distorsió elàstica es pot expandir en una sèrie de potències de les successives derivades espacials de  $\hat{n}$ . Tenint en compte les simetries d'aquest tipus de sistemes, expandint fins a segon ordre, la densitat d'energia lliure de distorsió elàstica escrita en la forma de Frank és:

$$f = \frac{1}{2}K_1[\nabla \cdot \hat{n}]^2 + \frac{1}{2}K_2[\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})]^2 + \frac{1}{2}K_3[\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \quad (3.1)$$

Les constants elàstiques  $K_1$ ,  $K_2$  i  $K_3$  s'anomenen constants de Frank. Cadascuna d'elles està associada a un tipus de distorsió del camp de directores. La constant  $K_1$  correspon a una deformació tipus **splay** del camp de directores, la  $K_2$  està relacionada amb una deformació tipus **twist** i la  $K_3$ , amb una deformació tipus **bend** [OSW05].

En general, aquest tipus de medis són anisotròpics: les constants elàstiques són de diferent magnitud. L'anisotropia de les constants elàstiques pot ser d'un ordre de magnitud o més, segons el sistema. Però, en alguns casos, les constants elàstiques tenen valors molt similars i l'anisotropia es pot negligir (com a mínim, en primera aproximació).

---

<sup>2</sup> En el cas de les monocapes de Langmuir de derivats azobenzènics, això només és cert per a gradients del camp azimuthal petits [TAB99].

### 1.3. Energia d'un defecte en elasticitat isòtropa

En l'aproximació d'elasticitat isòtropa, les constants elàstiques satisfan  $K_1=K_2=K_3=K$ . Aleshores, quan el director està contingut en un pla, si  $\varphi(x,y)$  és l'angle entre el director  $\hat{n}$  i l'eix  $x$ , la densitat d'energia lliure de Frank, associada a la distorsió elàstica, és [OSW05]:

$$f = \frac{1}{2} K(\nabla\varphi)^2 \quad (3.2)$$

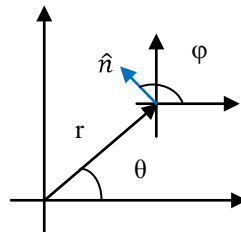
L'energia total del sistema és mínima quan

$$\Delta\varphi = 0 \quad (3.3)$$

Aquesta equació escrita en coordenades cilíndriques amb origen en el nucli del defecte té com a solució (figura 2):

$$\varphi = s\theta + \varphi_0 \quad (3.4)$$

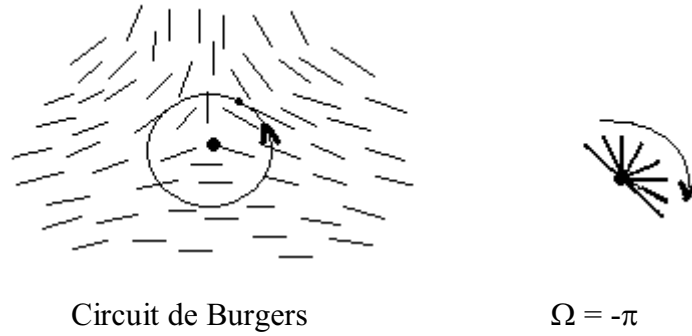
que representa un defecte de rang topològic  $s$ , i on  $\varphi_0$  és una constant.



**Figura 2:** Esquema dels angles relacionats amb el director en el cas que aquest estigui contingut en un pla.

El rang topològic d'un defecte es defineix considerant un circuit tancat  $\gamma$  (circuit de Burgers) al voltant del defecte (figura 3). Aquest circuit és orientat, definint un sentit de rotació positiu. Començant per un punt determinat sobre aquest contorn, es dibuixen els vectors unitaris tangents a la direcció molecular (el director  $\hat{n}$ ) que es van trobant. Després d'una volta completa,  $\hat{n}$  haurà girat un angle  $\Omega$  que pot ser positiu o negatiu depenent del sentit de rotació. Aleshores, el rang  $s$  es defineix com:

$$\Omega = 2\pi s \quad (3.5)$$



**Figura 3:** Exemple de circuit de Burgers per un defecte de rang  $s = -1/2$ . El director fa un gir de mitja volta en el sentit contrari al recorregut del circuit de Burgers.

En els nemàtics,  $s$  pot ser un nombre sencer o semi-sencer perquè  $\hat{n}$  i  $-\hat{n}$  són equivalents. En canvi, en un sistema de spins els defectes de rang semi-sencer estan prohibits. En el cas de les monocapes de Langmuir, la part del cap i de la cua de les molècules són diferents. Per tant, els valors dels rangs dels seus defectes han de ser nombres sencers, com en el cas dels sistemes de spins.

Substituint l'expressió de  $\varphi(r,\theta)$  (3.4) a la densitat d'energia lliure de Frank per a elasticitat isòtropa (3.2), la densitat d'energia lliure queda com

$$f = \frac{1}{2} K \left(\frac{s}{r}\right)^2 \quad (3.6)$$

Aquesta expressió es pot integrar al pla per obtenir l'energia associada al defecte

$$E = \iint \frac{1}{2} K \left(\frac{s}{r}\right)^2 r dr d\theta \quad (3.7)$$

Però cal introduir uns límits d'integració a la integral sobre  $r$  per evitar que l'energia divergeixi degut al terme logarítmic que resulta. Per aquest motiu, la integral es realitza entre  $r_c$  i  $R$ ,

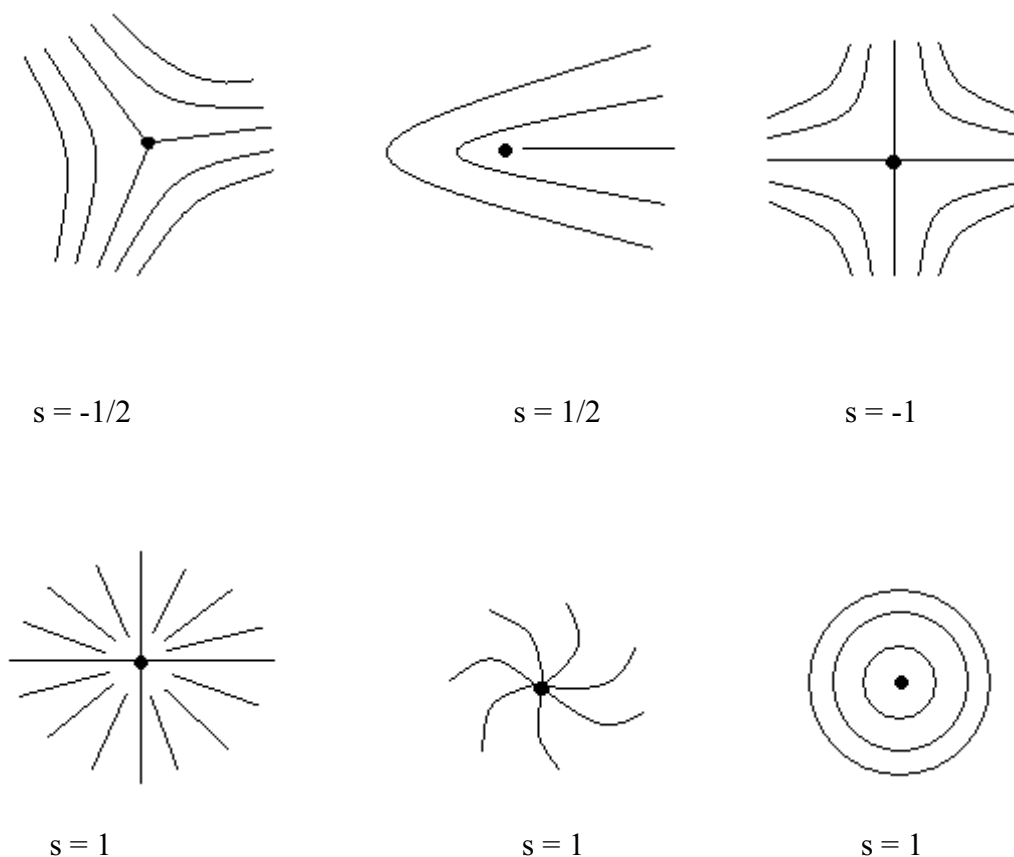
$$E = \pi K s^2 \int_{r_c}^R \frac{1}{r} dr . \quad (3.8)$$

$R$  és la mida de la mostra si el defecte és únic. Però, generalment, les mostres contenen molts defectes i  $R$  s'ha de prendre com la distància mitja entre ells. Pel que fa a  $r_c$ , és el radi del nucli del defecte, habitualment de mida atòmica. Dins del nucli del defecte l'organització de les molècules és diferent a la resta del sistema i sovint és difícil de caracteritzar.

Tenint en compte aquests límits d'integració, es troba que l'energia associada al defecte és:

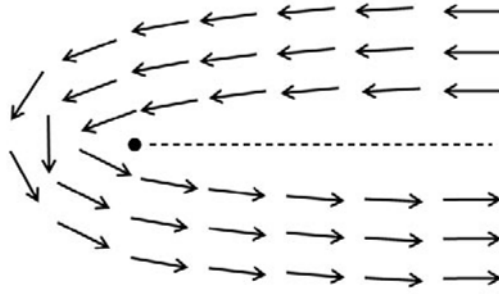
$$E = \pi K s^2 \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (3.9)$$

L'energia d'un defecte depèn, doncs, de  $s^2$ . Per tant, els defectes de rang topològic baix són afavorits energèticament i, experimentalment, és difícil trobar defectes amb rang diferent de  $s=\pm 1$  o  $s=\pm 1/2$  (figura 4). Un cas notable són les monocapes de Langmuir de derivats azobenzènics [TAB99] on s'han descrit defectes puntuals de rang superior.



**Figura 4:** Exemples de configuracions possibles al voltant dels defectes. S'il·lustren les línies de camp, a les quals és tangent el director.

En els sistemes amb polaritat, on els dos extrems de la molècula no són indistingibles, els defectes semi-enters presenten una branca de discontinuïtat (figura 5). Per aquest motiu, en les monocapes de Langmuir de 8Az3COOH, aquest tipus de defectes estan confinats a la frontera dels dominis d'isòmer *trans* amb el medi isòtrop, amb la branca discontinua situada al medi isòtrop.



**Figura 5:** Configuració al voltant d'un defecte de càrrega  $s = 1/2$  en un sistema amb polaritat.

### 1.4. Energia d'interacció entre dos defectes

Considerem ara que, en lloc d'un defecte aïllat, hi ha dos defectes de rangs  $s_1$  i  $s_2$  separats per una distància  $a$  [IMU73]. Si el director està contingut a un pla i l'elasticitat és isòtropa, l'angle  $\varphi$  entre el director i l'eix  $x$  ha de verificar  $\Delta\varphi = 0$ . Com l'equació és lineal, les solucions corresponents a cada defecte es poden superposar:

$$\varphi = s_1\theta_1 + s_2\theta_2 + \varphi_0 \quad (3.10)$$

on  $\varphi_0$  és una constant.

Substituint aquesta expressió a la densitat d'energia lliure de Frank i integrant en el pla, es pot calcular l'energia total (considerant  $r_c \ll a \ll R$ ),

$$E = \pi K s_1^2 \ln(R/r_c) + \pi K s_2^2 \ln(R/r_c) + 2\pi K s_1 s_2 \ln(2R/a) \quad (3.11)$$

on l'últim terme representa l'energia d'interacció entre els defectes.

A partir d'aquesta expressió es pot trobar la força d'interacció entre els defectes

$$F_{12} = -\partial E / \partial a = 2\pi K s_1 s_2 / a \quad (3.12)$$

Per tant, si els defectes són del mateix signe, es repelen i, si són de signes oposats, s'atrauen, apropant-se mútuament fins que finalment s'aniquilen (si eren del mateix rang) o formen un nou defecte de rang  $s_1 + s_2$ .

### 1.5. Força de fricció sobre un defecte en moviment.

Donat un defecte de rang  $s$  movent-se amb una velocitat constant  $V$  al llarg de l'eix  $x$ , el seu desplaçament genera una rotació del director, limitada per la viscositat rotacional del medi. Per trobar la força de fricció exercida pel medi sobre el defecte en moviment, cal determinar l'energia dissipada en el sistema per unitat de temps [OSW05],

$$\Phi = \gamma \int [\mathbf{n} \times (\partial \mathbf{n} / \partial t)]^2 dx dy \quad (3.13)$$

on  $\gamma$  és la viscositat rotacional.

En el sistema de referència (X, Y) solidari amb el defecte ( $X = x - Vt$  i  $Y = y$ ) l'equació anterior queda:

$$\Phi = \gamma V^2 \int (\partial \mathbf{n} / \partial X)^2 dX dY \quad (3.14)$$

que expressada en termes de  $\varphi$ , l'angle entre el director i l'eix X, esdevé:

$$\Phi = \gamma V^2 \int (\partial \varphi / \partial X)^2 dX dY \quad (3.15)$$

on la integració va des del radi del nucli,  $r_c$ , fins infinit, considerant que la dissipació al nucli és negligible.

Per poder realitzar aquesta integral, cal conèixer l'angle  $\varphi(x, y)$ . Per valors de la velocitat petits, es pot estimar l'energia dissipada per unitat de temps utilitzant la solució estàtica per a elasticitat isòtropa  $\varphi = s\theta$ :

$$\Phi \approx \gamma V^2 s^2 \int (\partial \theta / \partial X)^2 dX dY \approx \gamma V^2 s^2 \iint (\sin \theta / r)^2 r dr d\theta \quad (3.16)$$

on la integral sobre  $\theta$  es fa entre 0 i  $2\pi$ . Pel que fa a la integral sobre  $r$ , en integrar fins infinit aquesta expressió divergeix. Una solució a aquest problema és considerar un límit superior  $R$  per a la integral, corresponent a la mida de la mostra, com es fa per a calcular l'energia d'un defecte aïllat. Fent això s'obté

$$\Phi \approx \pi \gamma V^2 s^2 \ln(R/r_c) \quad (3.17)$$

Aquesta solució, en realitat, correspon al cas de nombre d'Ericksen,  $E_r = \gamma V r_c / K$ , igual a zero [RYS91].

Un càlcul més acurat, tenint en compte nombres d'Ericksen petits ( $E_r \ll 1$ ), però diferents de zero, permet trobar un valor finit per a la energia dissipada per unitat de temps integrant a tot l'espai [RYS91]:

$$\Phi \approx \pi \gamma V^2 s^2 \ln(3.6/E_r) \quad (3.18)$$

L'energia dissipada per unitat de temps no divergeix amb  $R$  perquè l'efecte del moviment del defecte només es nota fins a una certa distància del defecte,  $r \approx 3.6K/\gamma V$ , corresponent a la longitud de difusió dels canvis en l'orientació. A distàncies superiors a aquesta, la configuració del director pràcticament no es veu afectada pel defecte en moviment i, per tant, la dissipació és negligible.

En el cas que la mida de la mostra,  $R$ , sigui inferior a la longitud de difusió, l'energia dissipada per unitat de temps és aproximadament la corresponent a la solució estàtica del camp de directors, que en aquest cas no divergirà:

$$\Phi \approx \pi \gamma V^2 s^2 \ln(R/r_c) \quad (\text{si } R < 3.6K/\gamma V) \quad (3.19)$$

A partir d'aquestes expressions per a l'energia dissipada per unitat de temps, es pot determinar la força de fricció que actua sobre el defecte [OSW05], tenint en compte que en el règim estacionari

$$\Phi = -\mathbf{F}_v \cdot \mathbf{V} \quad (3.20)$$

on  $\mathbf{F}_v$  és la força de fricció. Així, finalment, tenint en compte les expressions trobades abans, la força de fricció serà:

$$\mathbf{F}_v = -\pi\gamma s^2 \ln[(3.6K)/(\gamma V r_c)]\mathbf{V} \quad \text{per una mostra infinita} \quad (3.21.a)$$

$$\mathbf{F}_v = -\pi\gamma s^2 \ln(R/r_c)\mathbf{V} \quad \text{per } R < (3.6K)/(\gamma V) \quad (3.21.b)$$

Aquestes expressions es troben considerant una única constant elàstica i que el moviment del defecte no comporta un flux de molècules, només una reorientació del camp de directors. Per tant, en el cas d'anisotropia elàstica o de l'existència d'un flux al material, aquestes expressions no seran vàlides, només serviran com una primera aproximació a la solució corresponent.

## 1.6. Aniquilació de defectes en monocapes de 8Az3COOH

Les monocapes de Langmuir del derivat azobenzènic 8Az3COOH proporcionen la possibilitat d'estudiar la dinàmica d'aniquilació de defectes puntuals en dues dimensions. En aquest capítol, s'expliquen els experiments realitzats en monocapes de dissolució fotoestacionària de 8Az3COOH.

Les dissolucions de 8Az3COOH fotoestacionàries a llum ambient contenen aproximadament un 60% de *trans* i un 40% de *cis* [CRU04]. Degut a la immiscibilitat d'aquests dos isòmers sobre la interfase aigua/aire, les monocapes formades amb aquestes dissolucions presenten dominis circulars (que anomenem "gotes") formats majoritàriament per isòmer *trans* envoltats d'una fase contínua formada majoritàriament per isòmer *cis*. Per simplificar, anomenarem "*trans*" als dominis rics en isòmer *trans*, i fase "*cis*" a l'entorn dels dominis que és ric en isòmer *cis*.

Les molècules dins dels dominis *trans* tenen una inclinació uniforme respecte a la normal a la monocapa, l'angle polar és fix [CRU04]. Per tant, les textures observades estan relacionades únicament amb l'orientació azimuthal de les cues de les molècules. Així doncs, les textures es poden descriure mitjançant un camp de directors bidimensional, relacionat amb les projeccions de les molècules sobre el pla de la interfase.

Degut a les condicions de contorn al perímetre dels dominis *trans*, l'orientació del director sobre el pla no pot ser uniforme. Això fa que aquests dominis presentin singularitats topològiques puntuals, amb una càrrega total  $s=+1$ . La majoria de gotes

tenen una única singularitat puntual  $s=+1$  a prop del centre, tot i que, en altres condicions experimentals, també podria estar al seu contorn [IGN05].

Degut a la tensió de línia al contorn de la gota, els petits dominis existents en acabar de dipositar la monocapa tenen tendència a fusionar-se per formar-ne de més grans. Durant la fusió, una de les singularitats  $+1$  s'aniquila amb els nous defectes generats en posar-se en contacte les dues gotes. Així, per tal que el balanç de càrregues en el domini resultant sigui  $+1$ , s'ha de generar una càrrega total  $-1$  en el procés de fusió. A més, el procés d'aniquilació és més lent que la relaxació de la forma de la gota, així que pot considerar-se que la dinàmica de defectes té lloc dins d'una gota circular.

## 1.7. Objectius

L'objectiu dels experiments d'aquest capítol és l'estudi de la dinàmica de defectes en monocapes de dissolució fotoestacionària de 8Az3COOH a  $T = 35^{\circ}\text{C}$  per obtenir estimacions de paràmetres del sistema. En concret, s'analitza l'aniquilació de defectes en el procés de fusió de dominis tipus splay out [veure la figura 2 del capítol anterior] [VAL09].

El procés de fusió de dominis *trans*, amb el temps, acaba donant lloc a regions de fase *trans* extenses. Aquestes regions presenten estructures allargades, que anomenarem tires, similars a les parets que connecten els defectes en la part final del procés d'aniquilació en la fusió de dominis splay out. L'evolució d'aquestes tires també és motiu d'estudi en el present treball.



## **2. Procediment experimental**

### **2.1. Formació de les monocapes de Langmuir**

Per observar la dinàmica de defectes durant el procés de fusió de dominis tipus splay out i l'evolució de les tires a les zones extenses de *trans*, es preparen monocapes de Langmuir de dissolució fotoestacionària de 8Az3COOH en cloroform amb una concentració de 0.5mg/ml aproximadament.

Les condicions experimentals més adequades per observar dominis splay out són les següents:

Temperatura de la subfase	T = 35.0°C
Pressió superficial	$\Pi = 1.0\text{mN/m}$

Per assolir aquestes condicions, després de dipositar la monocapa, es deixen passar uns 5 minuts per a que s'evapori el dissolvent i s'estabilitzi la temperatura de l'aire dins de la vitrina del BAM un altre cop. Passat aquest temps, es comprimeix la monocapa tancant les barreres amb una velocitat de 24mm/min fins a arribar a una pressió superficial de 1mN/m. Un cop assolida la pressió objectiu, aquesta es manté constant movent les barreres automàticament amb una velocitat de 5mm/min.

Si bé a pressions superficials una mica per sobre de 1mN/m (per exemple a 3 ó 4 mN/m) també s'observen dominis splay out, els experiments es realitzen a  $\Pi = 1\text{mN/m}$  perquè, a pressions superiors, s'ha observat que els dominis tenen tendència a presentar defectes en el seu contorn que alteren la dinàmica de l'aniquilació de defectes durant la fusió, dificultant una anàlisi semi-quantitativa com la que es presenta aquí.

### **2.2. Enregistrament de les imatges BAM**

Un cop assolides les condicions a les que es vol realitzar l'experiment, cal observar la monocapa buscant una zona on sembli possible que es produeixi el fenomen que es vol enregistrar. Així, quan es volen enregistrar fusions de dominis, es busca una zona on siguin abundants. Quan es volen enregistrar tires encongint-se, es busca zona de *trans* amb tires [veure fig.4, capítol 2]. Aquestes zones normalment apareixen després de que la major part dels dominis s'hagin fusionat donant lloc a zones extenses de *trans*.

En el cas de l'enregistrament de fusions de dominis, és habitual que altres dominis comencin a fusionar-se amb la parella de dominis observada abans de que el procés de fusió observat finalitzi. Això altera la dinàmica de defectes i, aleshores, les imatges

enregistrades no es poden aprofitar. Per tant, per poder obtenir uns quants exemples de fusions que no es vegin alterades per altres dominis que s'afegeixen a la fusió, cal realitzar molts experiments i seguir l'evolució de moltes parelles de dominis en cada experiment.

### **2.2.1. Moviment a la monocapa**

Per obtenir bones imatges de les fusions i de les tires, cal minimitzar el moviment a la monocapa, que resulta de moviments a la subfase (que s'escalfa per la seva part inferior) i corrents d'aire deguts als calefactores situats dins de la vitrina que conté el sistema experimental. Per una banda, si la monocapa es mou molt, pot ser que el moviment dels dominis sigui massa ràpid com per a poder seguir-los i que no es pugui registrar la fusió sencera. Per l'altra, si el moviment és molt ràpid, els dominis poden arribar a deformar-se, alterant-se el procés de fusió. En qualsevol cas, cal que el moviment relatiu entre la zona sota observació i el BAM sigui negligible, per tal de poder fer un seguiment extens en el temps d'una mateixa regió de la monocapa.

Per minimitzar el moviment de la monocapa, hi ha dos factors importants a tenir en compte:

#### **1. Tipus de posicionament XY per observar diferents zones de la monocapa**

Per poder observar diferents regions de la monocapa, hi ha dues opcions. La primera consistiria en desplaçar el microscopi per sobre de la cubeta. La segona, en moure la cubeta sota del microscopi fix.

Sembla evident que el primer sistema induirà menys moviment a la monocapa que el segon. Malauradament, la gran massa del BAM utilitzat en aquest projecte afegia complexitat al muntatge mecànic, per la qual cosa es va optar per mantenir fix el microscopi i desplaçar la cubeta mitjançant un dispositiu de posicionament accionat per un joystick.

Aquest sistema té el problema que l'aigua presenta una gran inèrcia al moviment i, a més, el seu nivell normalment supera la fondària de la cubeta. Aleshores, en aquest sistema, per evitar els vessaments i minimitzar el moviment de la superfície de l'aigua, la velocitat amb la que es pot variar la zona enfocada és una mica menor que si el que es desplaça és el microscopi.

#### **2. Temperatura de l'aire**

Si la temperatura de l'aire és molt més baixa que la de la subfase (cal recordar que la subfase s'escalfa per sota, la qual cosa induirà corrents de convecció) hi haurà molt de moviment a la interfase aigua/aire. Per això s'escalfa l'ambient. En els primers experiments, s'escalfava a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ . Però després es va comprovar que la superfície de l'aigua es movia menys si la temperatura objectiu de les plaques calefactores era  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . Amb aquesta temperatura objectiu, es mesura  $30^{\circ}\text{C} < T < 32^{\circ}\text{C}$  a l'aire uns 40cm per sobre de la cubeta. És possible que la monocapa es mogui menys escalfant a

aquesta temperatura que a 35°C perquè, per mantenir aquesta temperatura, les plaques han de funcionar menys i s'eviten corrents d'aire que també poden donar lloc a moviment a la monocapa.

Una altra opció consisteix en apagar les plaques un cop s'ha escalfat l'aire. Amb això es redueix el moviment de la monocapa, però només fins que l'aire es refreda. Quan la temperatura de l'aire dins de la vitrina torna a ser igual de baixa que la de l'exterior, el moviment de la monocapa torna a ser massa ràpid com per poder enregistrar imatges.

Per intentar minimitzar el moviment de la monocapa, a part de controlar la temperatura de l'aire, també es van fer altres proves:

#### 1. Reducció de l'àrea disponible per a les molècules

Per minimitzar el moviment de la monocapa, també es va provar a treballar amb les barreres molt tancades, depositant menys dissolució inicialment. Si l'àrea entre les barreres és petita, hi ha menys moviment a la monocapa.

#### 2. Nivell de l'aigua

Si el nivell de l'aigua és molt alt, la superfície es mou més ja que el menisc queda per sobre del nivell de la cubeta. Per tant, es va provar a omplir molt poc la cubeta.

Aleshores, per evitar fuites es van substituir les barreres de tefló (hidrofòbiques) per unes de delrin, que en ser hidrofíliques, permeten treballar amb un nivell inferior d'aigua sense que la monocapa s'escapi per sota de les barreres.

El problema és que el nivell de l'aigua baixa ràpidament degut a l'evaporació i, si inicialment era molt baix, ben aviat el reflex dels vidres del fons impedeix veure bé la monocapa. Ha d'estar molt ben regulat el controlador de nivell per evitar que això passi.

El controlador de nivell s'encarrega de mantenir el nivell de l'aigua dins d'un interval regulat prèviament, afegint aigua a la cubeta automàticament quan el nivell ha disminuït. El inconvenient d'utilitzar el controlador de nivell és que, quan afegeix l'aigua, el nivell puja de cop, i la balança mesura un petit salt en la pressió superficial. Malgrat que el salt és molt petit, pot donar problemes quan s'intenta mantenir constant una pressió superficial baixa. A més, també pot alterar la temperatura de la subfase.

Per altra banda, si es treballa amb un nivell d'aigua molt baix, hi ha el perill que la sonda de temperatura no quedi ben submergida a la subfase i això alteri les mesures.

Per aquests motius, va resultar més fàcil el seguiment dels dominis treballant sense controlador de nivell, omplint la cubeta amb una miqueta més d'aigua.

Finalment, a més de tot el que s'ha dit, també resulta útil minimitzar els corrents d'aire al laboratori apagant la climatització i les campanes extractores de fums, quan sigui possible.

## **2.3. Extracció d'informació a partir de les imatges BAM**

El processament de les imatges BAM es realitza mitjançant el programa de domini públic per al tractament d'imatges ImageJ [RAS97].

Aquest programa permet, en primer lloc, corregir la distorsió de les imatges deguda al fet que en la microscòpia d'angle Brewster la incidència és obliqua.

A continuació, es pot corregir el moviment de la monocapa per a tenir els dominis la fusió dels quals es vol analitzar fixats al centre de cada fotograma.

Un cop fet això, es poden adquirir les coordenades dels defectes en cada fotograma, marcant manualment la seva posició. Per a les mesures de la velocitat, s'adquireixen les coordenades durant la última part del procés de fusió, quan la paret que uneix els defectes és recta.

A més, el programa ImageJ també permet l'obtenció de la corba del nivell de gris en una franja arbitrària de la imatge. Aquestes dades s'utilitzaran per a deduir l'orientació de les molècules a partir de la interpretació de les distribucions de nivell de gris.

### **2.3.1. Determinació del camp d'orientació molecular i del tipus de defectes**

Per determinar el tipus de defectes apareguts en el procés de fusió i obtenir una aproximació al camp d'orientació molecular, es proposa un tipus de defecte i es calcula el camp azimutal corresponent amb el programari Mathematica. Aleshores, es troben les textures BAM que correspondrien al camp azimutal calculat i es comparen amb les imatges BAM dels experiments. D'aquesta manera es cerca la configuració que millor reproduceix les estructures observades per BAM.

### 3. Resultats

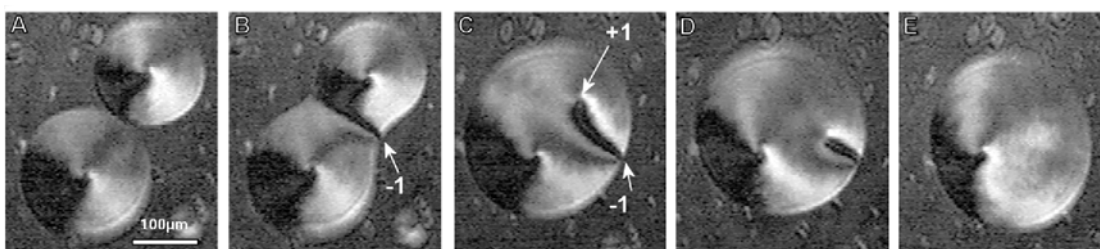
#### 3.1. Fusió de dominis splay out

La càrrega topològica total dels defectes puntuals en un domini aïllat és  $s=+1$ . La fusió de dos dominis dóna lloc a un altre domini també amb una càrrega total  $s=+1$ . Per tant, com la càrrega topològica total en un domini aïllat s'ha de conservar [MER79], es dedueix que durant el procés de fusió s'han de crear un o més defectes puntuals amb una càrrega total  $s=-1$ .

En el cas de la fusió de dos dominis splay out (figura 6), la distribució del nivell de gris, relacionada amb el camp azimutal, sembla indicar que es forma un sol defecte puntual amb càrrega  $s=-1$  (Fig.6.B).

Un cop el domini resultant de la fusió s'ha tornat circular (Fig.6.C), es veu que tota la distorsió del camp molecular deguda a la fusió es concentra a una paret, una regió estreta d'unes  $80\mu\text{m}$  d'ample, que uneix el defecte central d'un dels dominis originals amb el defecte  $s=-1$  creat a la frontera en iniciar-se la fusió, mentre que les molècules de la resta del domini ja s'organitzen com splay out al voltant del defecte central de l'altre domini original, el més gran dels dos.

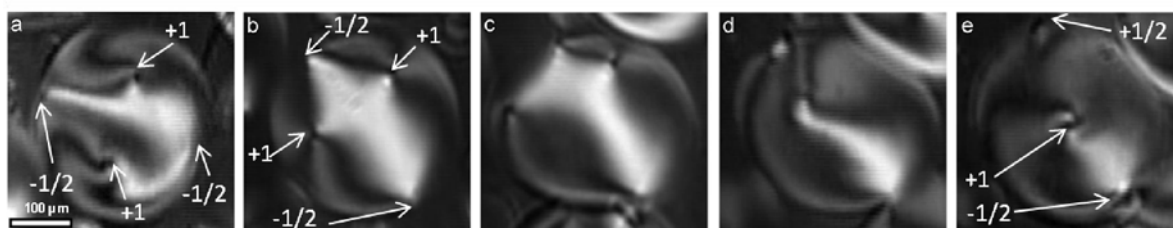
El procés de fusió es completa amb l'aniquilació de la parella de defectes units per la paret, quan el defecte  $s=+1$  s'apropa (Fig.6.D) a la frontera fins trobar-se amb el defecte  $s=-1$  (Fig.6.E). No està clar perquè el defecte  $s=-1$ , tot i que típicament té una mobilitat menor [BRU08], roman ancorat a la frontera, sense entrar en l'interior del domini.



**Figura 6:** Fusió de dos dominis splay out en una monocapa a  $T = 35^\circ\text{C}$  i  $\Pi = 1\text{mN/m}$  que dóna lloc a un altre domini splay out. Els fotogrames C, D i E corresponen a uns temps 8.2s, 20.6s i 25.9s posteriors al fotograma B, respectivament.

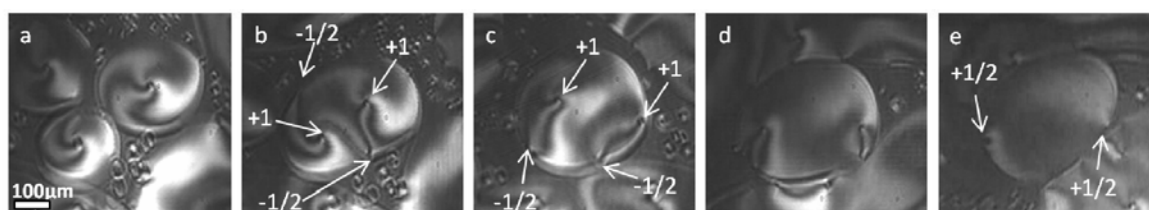
A més del cas de fusions que acabem de descriure, i que analitzarem en detall en el proper apartat, s'han observat altres tipus de fusions de dominis splay out. Un exemple són les fusions que es mostren en la figura 7 i la figura 8. En aquestes fusions, en lloc de formar-se un sol defecte  $s=-1$  durant el procés de fusió, se'n formen dos de càrrega

$s=-1/2$ . Aquests tipus de fusions no s'han analitzat en detall perquè al final del procés de fusió queden defectes al contorn del domini complicant la resolució del camp azimuthal.



**Figura 7:** Fusió de dominis splay out en una monocapa a  $T = 35^{\circ}\text{C}$  i  $\Pi = 4\text{mN/m}$  que té com a resultat un domini tipus splay out amb defectes al contorn. Els fotogrames b, c, d i e corresponen a uns temps 29s, 59.4s, 105.6s i 117.6s posteriors al fotograma a, respectivament.

En la figura 7 s'observa el procés de fusió de dos dominis tipus splay out. Quan s'inicia aquest procés, apareixen dos defectes  $s=-1/2$  al contorn del domini resultant (Fig.7.a). Com els dos defectes  $s=+1$  es troben més a prop del defecte  $s=-1/2$  de la part superior de la imatge que de l'altre (Fig.7.b), els dos es senten més atrets per aquest defecte i avancen cap a ell, alhora que es separen entre sí (Fig.7.c). Però, només el que arriba primer pot aniquilar-se amb el defecte  $s=-1/2$ . L'altre torna cap al centre del domini repel·lit pel defecte  $s=+1/2$  resultant de l'aniquilació (Fig.7.d). De manera que, al final del procés de fusió, torna a quedar un domini tipus splay out, però ara amb dos defectes al seu contorn que, malgrat la seva càrrega oposada, no s'aniquilen perquè estan massa lluny l'un de l'altre (Fig.7.e).



**Figura 8:** Fusió de dominis tipus splay out en una monocapa a  $T = 35^{\circ}\text{C}$  i  $\Pi = 2\text{mN/m}$  que té com a resultat un domini tipus doble boojum. Els fotogrames b, c, d i e corresponen a uns temps 27s, 180s, 286s i 371s posteriors al fotograma a, respectivament.

En el cas de la figura 8, quan es fusionen els dominis tipus splay out apareixen dos defectes  $s=-1/2$  al contorn (Fig.8.b), com en el cas anterior. Però en aquest cas, cadascun dels defectes  $s=+1$ , queda unit a un dels defectes  $s=-1/2$  mitjançant una paret (Fig.8.c), que s'encongeix amb el temps degut a l'atracció entre els defectes situats als seus extrems (Fig.8.d). Al final del procés de fusió, quan les parets s'acaben d'encongir, el defecte  $s=+1$  i el  $s=-1/2$  de cada paret s'aniquilen quedant només un defecte  $s=+1/2$  al

contorn per a cada paret (Fig.8.e). En total, queden dos defectes al contorn del domini, cadascun amb una càrrega  $s=+1/2$ , de manera que la càrrega total del domini és  $s=+1$  i la configuració del domini és de tipus doble boojum [veure Fig.2.d del capítol anterior].

Aquest tipus de fusions en què dos dominis tipus splay out acaben donant lloc a un domini tipus doble boojum, abans d'arribar al final, sovint passen per una configuració que sembla un domini tipus splay out, però amb defectes al contorn i una distribució del nivell de gris una mica diferent de l'habitual per als dominis tipus splay out. Aquesta configuració intermèdia al cap d'un o dos minuts d'haver-se assolit evoluciona cap a la configuració final tipus doble boojum, si abans no es fusiona amb algun altre domini.

Aquest mateix tipus de fusió, quan la pressió superficial és una mica més elevada (3 ó 4mN/m), passa per una etapa intermèdia en la que sembla que el domini resultant de la fusió sigui tipus splay in amb defectes al contorn, en lloc de tipus splay out (com passa a 2mN/m).

El fet que el tipus de configuració intermèdia observada depengui de la pressió superficial és consistent amb el fet que el tipus de configuració estable a cada pressió és diferent [IGN05]: a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ , els dominis tipus splay out són estables a pressions superficials baixes ( $\Pi \leq 2\text{mN/m}$ ), mentre que a pressions elevades els dominis estables són els de tipus splay in.

Altres tipus de fusions són també possibles. Per exemple, un domini tipus splay out també podria fusionar-se amb un domini petit tipus bend, amb un domini tipus doble boojum o amb un domini tipus splay in (segons a la pressió superficial a la que es treballi). En el resultat d'aquestes fusions mixtes sol ser decisiu el tipus d'estructura del domini més gran dels que es fusionen.

La dificultat a l'hora d'estudiar la fusió entre dos dominis és que la major part de les vegades, abans de finalitzar el procés de fusió, s'hi afegeix algun altre domini. Si el domini que s'afegeix a la fusió és de mida semblant a la dels dominis que es fusionen o se n'afegeixen molts, això pot deformar completament el domini resultant de la fusió. Una altra possibilitat és que els dominis que es fusionen estiguin a prop d'una regió extensa d'isòmer *trans* i, abans de completar la seva fusió, s'afegeixin a aquesta regió.

### **3.1.1. Aniquilació dels defectes $s=+1$ i $s=-1$ durant la fusió de dominis tipus splay out**

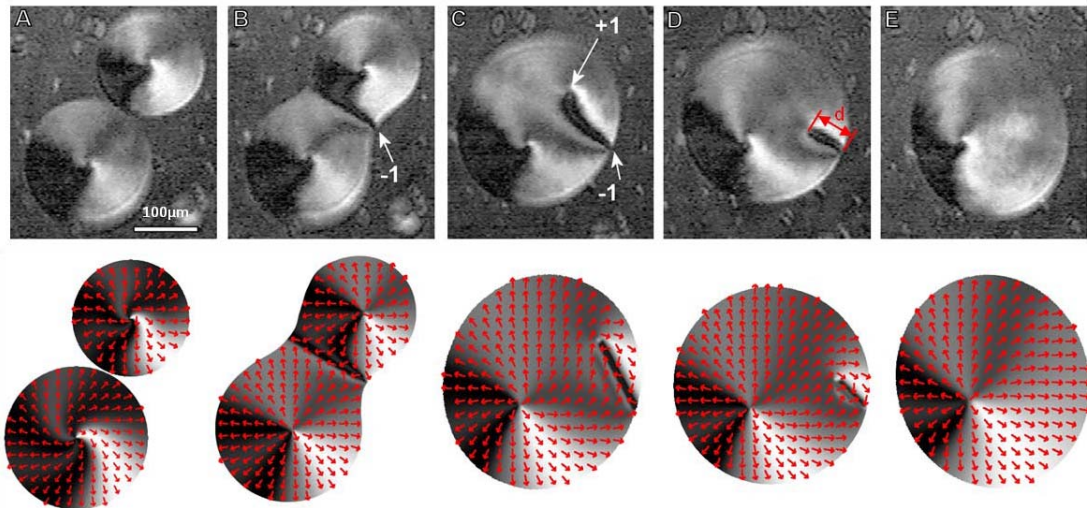
En l'apartat anterior, s'ha estudiat la dinàmica d'aniquilació de defectes durant el procés de fusió de dos dominis splay out, sense altres defectes al contorn inicialment, que dona lloc a un altre domini tipus splay out (figura 6). Procedirem a analitzar aquest cas en detall.

L'atracció entre els defectes és deguda a la reducció de l'energia elàstica del sistema quan els defectes, units per una paret, s'apropen. L'energia elàstica del sistema es pot dividir en dues contribucions: la deguda a la distorsió elàstica fora de la paret i la

deguda a la distorsió en la paret. Aquesta última es pot expressar com una tensió de línia (energia elàstica per unitat de longitud de paret). Degut a l'atracció entre els defectes, el  $s=+1$  es desplaça. Però, en fer-ho, suposem que les molècules no es desplacen les unes respecte les altres, sinó que es reorienten (suposem absència d'efectes hidrodinàmics, tal i com s'ha descrit en sistemes similars [BUR06][BRU08]). Aquesta reorientació està limitada per la viscositat rotacional del sistema, que dóna lloc a una força de fregament. Tenint en compte això, l'equació del moviment del sistema es pot escriure de la següent manera:

$$\mu \dot{d} = \frac{A}{d} + \lambda \quad (3.22)$$

on  $d$  és la distància entre els defectes (marcada en vermell a la figura 9.D),  $\mu$  és un coeficient de fregament efectiu,  $A$  està relacionada amb les constants elàstiques de Frank i, en l'aproximació d'una sola constant, val  $A = 2\pi K$  per a defectes  $s=\pm 1$  [veure apartat 1.4 d'aquest capítol], i  $\lambda$  és la tensió de línia a la paret.



**Figura 9:** Fusió de dos dominis splay out. En fusionar-se es crea un defecte  $s=-1$  al contorn (B), i la regió de contacte dels dominis originals evoluciona cap a una paret que uneix el defecte  $s=-1$  amb un dels defectes  $s=+1$  originals (C). Aquesta paret s'encongeix (D) fins que els dos defectes s'aniquilen (E). La distància ( $d$ ) entre els defectes abans del col·lapse està senyalada en vermell al fotograma D. Els fotogrames C, D i E corresponen a uns temps 8.2s, 20.6s i 25.9s posteriors al fotograma B, respectivament.

Si s'integra l'equació del moviment considerant que el col·lapse té lloc a  $t=t_0$ , s'obté

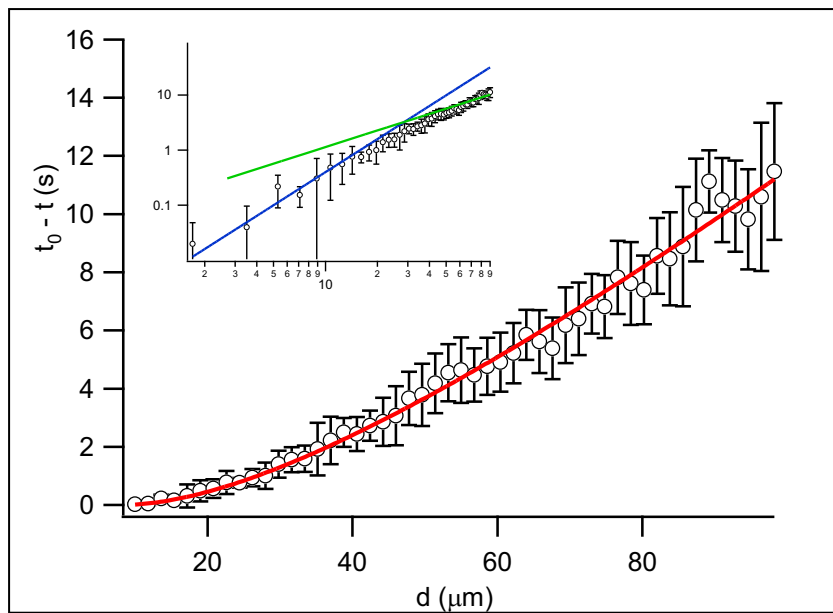
$$t - t_0 = -d \frac{d_\infty}{D} + \frac{d_\infty^2}{D} \ln \left( 1 + \frac{d}{d_\infty} \right) \quad (3.23)$$



on s'ha definit una difusivitat rotacional efectiva pel defecte  $s=+1$  en moviment com  $D = A/\mu$  i una escala de longitud característica  $d_\infty$  com  $d_\infty = A/\lambda$ .

Aquesta equació és la que s'ajusta a les mesures extretes dels experiments (figura 10), obtenint els següents valors per als paràmetres:

$$d_\infty = 27 \pm 14 \mu\text{m}, \quad D = 120 \pm 40 \mu\text{m}^2$$



**Figura 10:** Evolució de la distància entre defectes en la última part del procés d'anihilació.

Els punts de la gràfica de la figura 10 corresponen al promig de les mesures de tres experiments independents. Les barres d'error corresponen a la desviació estàndard entre els diferents experiments. Com es veu amb les barres d'errors, la dispersió entre els experiments és més gran al principi, quan la distància entre els defectes és més gran, probablement degut a la interacció del defecte  $s=+1$  que s'anihila amb l'altre defecte  $s=+1$  o amb el contorn de la gota.

Casos límit:

En la figura 10, s'han representat les dades en una gràfica log-log (gràfica petita) per poder observar els dos règims límits que presenta el sistema. L'escala de longitud característica determina els dos règims diferents:

$$\begin{cases} d/d_\infty \ll 1 \rightarrow d \propto t^{1/2} \\ d/d_\infty \gg 1 \rightarrow d \propto t \end{cases}$$

A distàncies curtes domina l'atracció entre els defectes i la dinàmica és de tipus difusiva. Mentre que, quan la distància entre els defectes és molt gran, el comportament és lineal perquè la contribució dels defectes és negligible: la dinàmica està determinada per la reducció de la tensió de línia de la paret.

### 3.1.2. Valor dels paràmetres de l'equació del moviment

A partir de l'ajust a les dades experimentals (figura 10), s'ha trobat el valor de  $D$  i  $d_\infty$ . Només amb aquests valors no és suficient per a trobar de forma independent els tres paràmetres de l'equació de moviment ( $A$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$ ). Per aquest motiu, realitzarem una estimació del valor de la tensió de línia  $\lambda$ .

#### 3.1.2.1. Estimació del valor de la tensió de línia de la paret

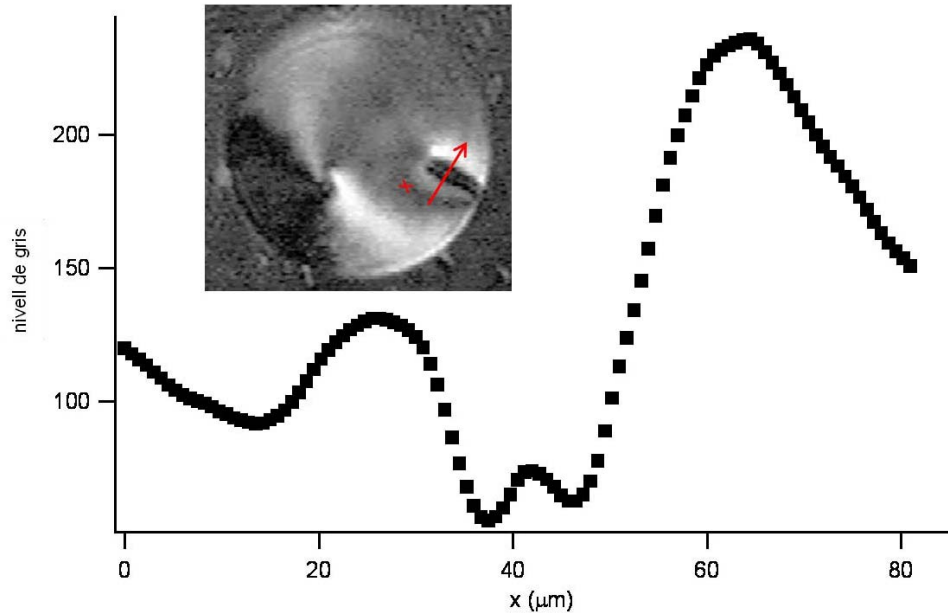
El camp molecular és uniforme (sense distorsió) després de passar el defecte que es desplaça en l'extrem mòbil de la paret. Per tant, s'assumeix que l'energia dissipada és igual a l'energia elàstica associada a la distorsió a la paret:

$$E = \int_0^L dy \int_0^W dx \left[ \frac{1}{2} K_1 (\vec{V} \cdot \vec{c})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{V} \times \vec{c})^2 \right] = \int_0^L dy \int_0^W dx \left[ \frac{1}{2} K_1 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \sin^2(\varphi) + \frac{1}{2} K_3 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \cos^2(\varphi) \right] \equiv \int_0^L \lambda dy \quad (3.24)$$

on  $y$  és la coordenada en la direcció de la paret i  $x$  la coordenada en la direcció perpendicular,  $\vec{c} = (\cos[\varphi(x)], \sin[\varphi(x)])$  és el director XY del camp molecular,  $L$  la longitud de la paret i  $W$  l'amplada.

Per poder estimar el valor de la tensió de línia  $\lambda$  a partir d'aquesta equació, cal conèixer el camp azimutal  $\varphi(x)$  i les constants elàstiques de splay,  $K_1$ , i de bend,  $K_3$ .

El camp azimutal a través de la paret s'estima a partir del perfil del nivell de gris a les imatges BAM [IGN04]. El nivell de gris es mesura, mitjançant el programa ImageJ, en la direcció perpendicular a la paret que uneix els defectes (figura 11).



**Figura 11:** Nivell de gris mesurat mitjançant el programa ImageJ al llarg de la franja perpendicular a la paret, en la direcció marcada per la fletxa a la imatge BAM del domini.

En realitat, els punts de la gràfica del nivell de gris provenen d'una franja: a cada valor de  $X$  es fa el promig de totes les  $Y$  de la franja amb aquest valor de  $X$ . D'aquesta manera es disminueix el soroll a la mesura del nivell de gris.

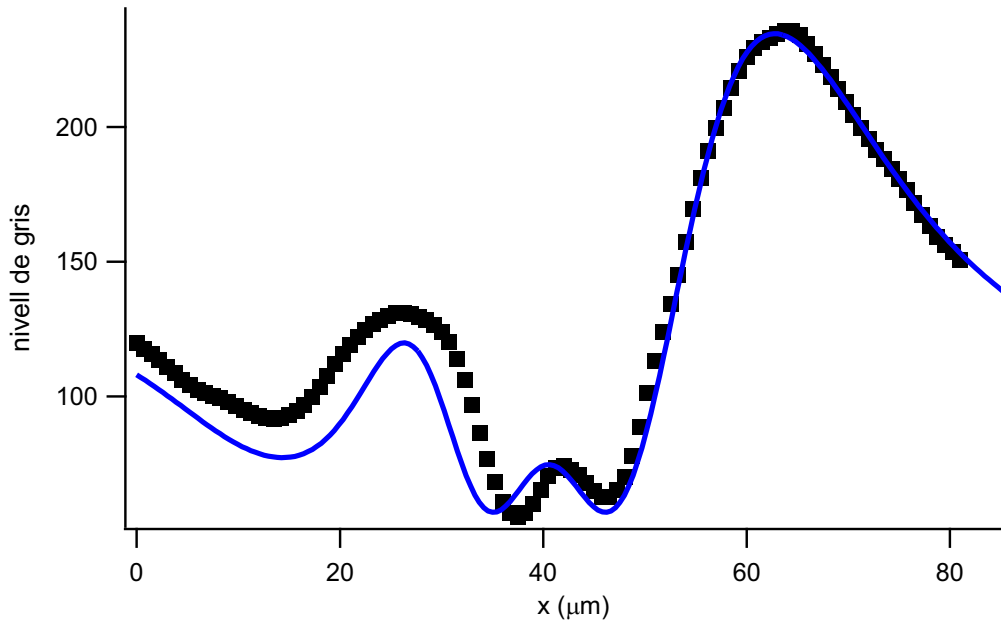
Un cop obtinguda la corba experimental del nivell de gris, es realitza l'ajust al model teòric mitjançant la següent funció:

$$f(x) = f_0 + \Delta f R[a_i, \varphi(x)] \quad (3.25)$$

on  $f_0$  i  $\Delta f$  són paràmetres relacionats amb la digitalització de les imatges,  $R$  és la funció reflectivitat (veure apartat 3.2.3. del primer capítol), amb  $a_i$  paràmetres coneguts (la longitud d'ona de la llum, l'angle d'incidència, el gruix de la monocapa,...) i  $\varphi(x)$  el camp azimuthal.

Tenint en compte com és el perfil del nivell de gris en travessar la paret, es busca una funció de prova per al camp azimuthal amb un canvi abrupte en travessar la paret, tipus esglaó. Es van provar funcions tipus arctangent i equacions de Hill. El tipus de funció de prova que millor va per a l'ajust del nivell de gris es va trobar que era una funció de Hill del tipus

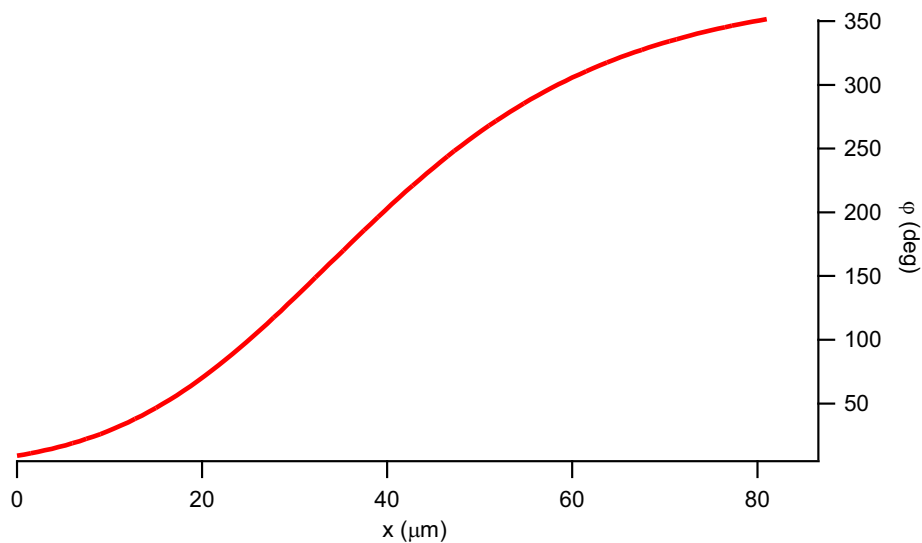
$$\varphi(x) = \varphi_0 \frac{(x - x_0)^6}{b^6 + (x - x_0)^6} \quad (3.26)$$



**Figura 12:** Ajust (línia blava) al nivell de gris a través de la paret (quadrats negres) segons les dades de la figura 11.

En fer l'ajust a les dades del nivell de gris (figura 12), es troben els paràmetres de la funció de Hill:  $\varphi_0 = 380^\circ$ ,  $b = 80\mu\text{m}$ .

Coneguts aquests paràmetres, es pot representar el perfil del camp azimuthal (figura 13).



**Figura 13:** Gràfica de la variació del camp azimuthal en travessar la paret que uneix els defectes corresponent a les dades de la figura 11.

A partir de la representació, es pot veure que, en travessar la paret, el camp azimuthal dóna una volta completa. Per aquesta raó aquesta estructura s'anomena paret  $2\pi$ .

A l'anàlisi realitzada, s'ha considerat l'angle d'inclinació de les molècules respecte a la normal a la monocapa constant i uniforme. Com s'explica amb més detall al final del capítol, la qualitat de l'ajust obtingut d'aquesta manera és consistent amb aquesta hipòtesi.

### 3.1.2.2. Estimacions de paràmetres del material

Un cop conegut el camp azimutal, i utilitzant el valor de les constants elàstiques del sistema a  $\Pi \approx 1\text{mN/m}$  i  $T=32^\circ\text{C}$ ,  $K_1 \approx 10^{-18}\text{N m}$ ,  $K_3 \approx 10^{-20}\text{N m}$  [BRU08], es pot estimar el valor de  $\lambda$  segons l'equació (3.24):

$$\lambda \approx 0.15 \text{ pN}$$

A partir d'aquest valor i dels resultats de l'ajust per al moviment dels defectes al final de l'aniquilació (figura 10), es troben els paràmetres que falten de l'equació del moviment:

$$A = \lambda d_\infty \approx 4 \times 10^{-18} \text{ N m}$$

$$\mu = A/D \approx 3 \times 10^{-8} \text{ Kg/s}$$

#### Estimació del valor de A

Si es compara el valor del coeficient A en l'aproximació d'una sola constant elàstica (medi isòtrop),  $A = 2\pi K$ , amb el valor estimat a partir de les observacions de les fusions de dominis,  $A \approx 4 \times 10^{-18} \text{ N m} \approx 4 K_1$ , es veu que el valor estimat és del mateix ordre que el valor corresponent al cas d'elasticitat isòtropa. La lleugera diferència existent entre els dos valors és raonable ja que en el nostre cas el medi és anisòtrop.

#### Estimació del coeficient de fregament

Per avaluar la consistència del valor del coeficient de fregament efectiu obtingut, es compara amb el valor trobat per aquest coeficient estimant-lo de manera independent.

El coeficient de fregament efectiu degut al desplaçament del defecte  $s=+1$  és [eq. 3.21.b]:

$$\mu_{ef} = \gamma \pi s^2 \ln(R/r_c) \quad (3.27)$$

on  $\gamma$  és la viscositat rotacional de la monocapa que, per aquest sistema, val  $\gamma = (0.1 - 1) \times 10^{-9} \text{ kg/s}$  [FED97],  $R$  és l'extensió espacial de les pertorbacions degudes al desplaçament del defecte (de l'ordre del radi de la gota) i  $r_c$  és la mida del nucli del defecte (típicament 1nm-10nm).

Aquesta expressió és vàlida [eq. 3.21.b] si  $R < 3.6K_1/(\gamma V) \approx 10^3 \mu\text{m}$ .

Com la mida típica de les gotes és  $R \approx 100 \mu\text{m}$  i la velocitat típica és de l'ordre de  $10 \mu\text{m/s}$ , la condició es satisfà en el nostre cas.

Aleshores, l'estimació de  $\mu$  a partir d'aquesta expressió dóna:

$$\mu_{ef} = (0.3 - 3) \times 10^{-8} \text{ Kg/s}$$

Aquest valor és compatible amb el valor de  $\mu$  obtingut a partir de l'anàlisi de les nostres mesures experimentals.

### 3.1.3. Resultats similars d'altres estudis en sistemes diferents:

#### 3.1.3.1. Capes d'esmèctic C

Pargellis i col·laboradors [PAR92] estudien la dinàmica de parelles de línies de disclinació perpendiculars al pla d'observació connectades per parets en capes de cristalls líquids esmèctics C de diferents gruixos.

En general, la distorsió del camp de directors causada per una parella de defectes lliures s'estén a tot l'espai. El fet que, en aquest cas, la distorsió estigui confinada a una paret implica l'existència de lligams addicionals. Així, per justificar aquest confinament, introdueixen un camp alineador d'origen desconegut.

Pel que fa a la dinàmica de defectes a les capes d'esmèctic C, troben règims similars als que trobem en la dinàmica d'aniquilació de defectes en el procés de fusió de dominis splay out (figura 10).

Una diferència respecte als resultats trobats per a monocapes de Langmuir és que les capes d'esmèctic C poden tenir diferents gruixos i la dinàmica concreta per a una certa capa dependrà del seu gruix. Així, tant el lliurar entre els dos règims dinàmics com l'amplada de la paret depenen del gruix de la capa d'esmèctic C.

Una altra diferència és que, en el cas de les monocapes de Langmuir, no cal introduir cap tipus de camp per justificar la formació de parets entre els defectes, ja que el trencament de la simetria especular a la interfase aigua/aire introdueix termes addicionals a l'energia lliure elàstica que poden explicar la formació d'estructures amb tires [HIN89][SEL93][TAB99].

#### 3.1.3.2. Fusions de dominis amb configuració bend

Brugués i col·laboradors [BRU08] estudien la fusió de dominis tipus bend en monocapes de dissolució fotoestacionària de 8Az3COOH. En el cas dels dominis tipus bend, en la part final del procés de fusió, els defectes s'apropen mútuament movent-se pel contorn del domini, on estan confinats ja que, en aquest tipus de fusió, la seva càrrega és  $\pm 1/2$ . En aquest cas, la distorsió del camp molecular no està confinada a una paret, amb la qual cosa en l'energia elàstica no trobaríem el terme corresponent a la contribució de la paret (equació (3.22)). Per tant, l'equació del moviment queda

$$\mu \dot{d} = A/d \quad (3.28)$$

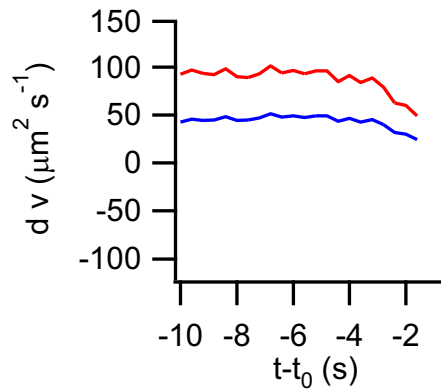
Aleshores, la difusivitat rotacional  $D$  serà  $D = A/\mu = d\dot{d}$  (3.29)

A partir de les dades publicades en aquell treball i d'aquesta relació, es pot estimar el valor de la difusivitat. En fer-ho, es troba que el producte de la distància entre els defectes ( $d$ ) per la velocitat del defecte ( $\dot{d}$ ) es manté aproximadament constant en les últimes  $40\mu\text{m}$  abans de l'aniquilació. Considerant les dades corresponents al defecte

positiu (figura 14), que és el que es mou en el cas de la fusió de dominis tipus splay out, s'obté la següent estimació per a  $D$ :

$$D \approx 100 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

Aquesta estimació de la difusivitat rotacional és consistent amb el valor trobat per a la fusió de dominis splay out en el present treball. Tot i que, en el cas de la fusió de dominis tipus bend, el defecte és semi-enter, té sentit comparar els valors obtinguts de la difusivitat per a les fusions dels dos tipus de dominis perquè el fet que el defecte semi-enter es desplaci pel contorn del domini permet tractar-lo de manera efectiva com mig defecte  $s = +1$ .



**Figura 14:** Representació del producte de la velocitat per la distància entre els defectes respecte al temps abans de l'aniquilació durant el procés de fusió de dominis tipus bend [BRU08]. La corba vermella correspon al defecte positiu i la blava al negatiu.

### 3.1.3.3. Divisió d'un defecte en dos del mateix signe en una monocapa de Langmuir hexàtica

Hatta i Fischer [HAT05], escalfant localment amb un làser, aconseguixen dividir defectes  $s = +1$  de monocapes de Langmuir d'àcid pentacosadinoic en dos defectes  $s = +1/2$ , connectats per una disclinació. En aquest cas l'equació del moviment és

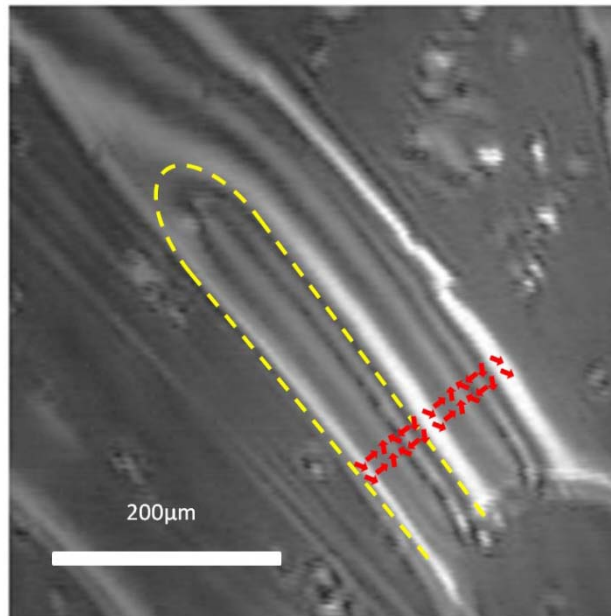
$$\mu \dot{d} = \frac{A}{d} - \lambda \quad (3.30)$$

on la força elàstica entre els defectes del mateix signe és repulsiva. En aquest cas, l'escala de longitud característica  $d_\infty$  representa la distància d'equilibri de la paret per a la que la tensió de línia i la repulsió entre defectes del mateix signe es compensen.

Malgrat que, en aquest cas, els defectes es separen en lloc d'apropar-se, el tipus de forces que actuen sobre els defectes és el mateix que en el cas de les fusions de dominis splay out. Per aquest motiu, el tractament de les dades que hem realitzat per a les fusions de dominis splay out està basat en l'anàlisi realitzada per Hatta i Fischer.

### 3.2. Evolució de les regions extenses de fase *trans*

Al cap d'un cert temps de ser dipositada la monocapa, el procés de fusió de dominis dóna lloc a regions grans de fase *trans*. En aquestes regions es desenvolupen estructures en forma de tires (figura 15) relacionades amb modulacions periòdiques del camp molecular [CRU04][TAB99]. Aquestes tires, a prop de la frontera amb la fase *cis*, es tornen inestables i comencen a encongir-se. Mentre un extrem de la tira roman fix a la frontera amb la fase *cis*, l'altre comença a apropar-s'hi desplaçant-se dins de la fase *trans*. L'extrem de la tira en moviment presenta un defecte  $s=+1$ . Per aquest motiu, s'espera que la dinàmica sigui la mateixa que en el cas de les fusions de dominis splay out que acabem de descriure.



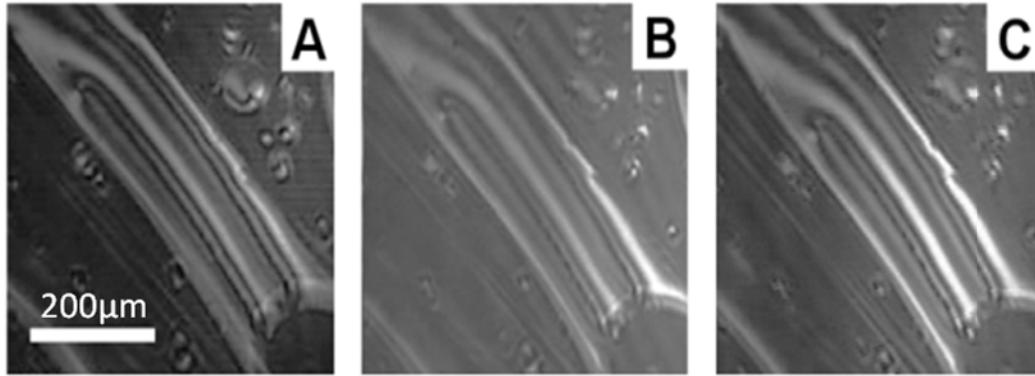
**Figura 15:** Exemple de zona de fase *trans* amb tires. La línia groga discontinua identifica una de les tires. Les fletxes vermelles indiquen l'orientació del camp azimutal a través de les tires.

En el cas d'una tira llarga (de centenars de  $\mu\text{m}$ ) que s'encongeix (figura 16), el terme d'atracció entre defectes serà negligible i no apareixerà a l'equació del moviment, que quedarà:

$$\dot{d} = \lambda' / \mu \quad (3.31)$$

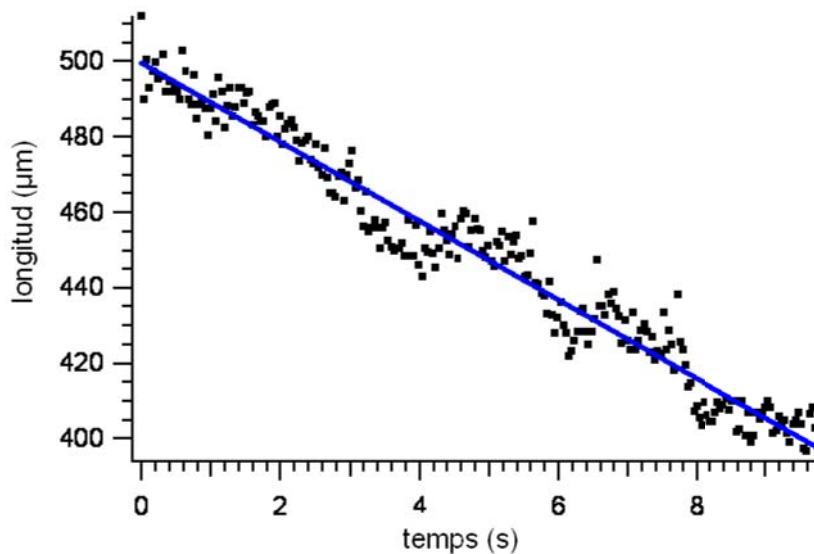
on  $\lambda'$  podria ser diferent de  $\lambda$  (equació 3.22), ja que l'estructura de la tira i, per tant, la seva energia elàstica per unitat de longitud podrien ser diferents a les del cas descrit abans en el context de fusions de dominis splay out. Però  $\mu$  hauria de ser la mateixa perquè està relacionada amb el tipus de substància utilitzada per formar la monocapa i amb la càrrega del defecte en moviment que, com hem explicat, és  $s=+1$  en ambdós casos.





**Figura 16:** Tira que s'encongeix dins de regió *trans* d'una monocapa a  $T = 35^\circ\text{C}$  i  $\Pi = 1\text{mN/m}$ . Els fotogrames B i C corresponen a uns temps 5.3s i 9.6s posteriors al fotograma A, respectivament.

Realitzant l'ajust d'aquesta equació del moviment als punts provinents d'una tira que s'encongeix seguint una evolució lineal amb el temps s'obté  $\lambda'/\mu$  directament de la velocitat d'avenç de l'extrem. Utilitzant per a l'ajust (figura 17) els punts corresponents a la tira de la figura 16, es troba  $\lambda'/\mu = 10.5 \pm 0.5\mu\text{m/s}$ .

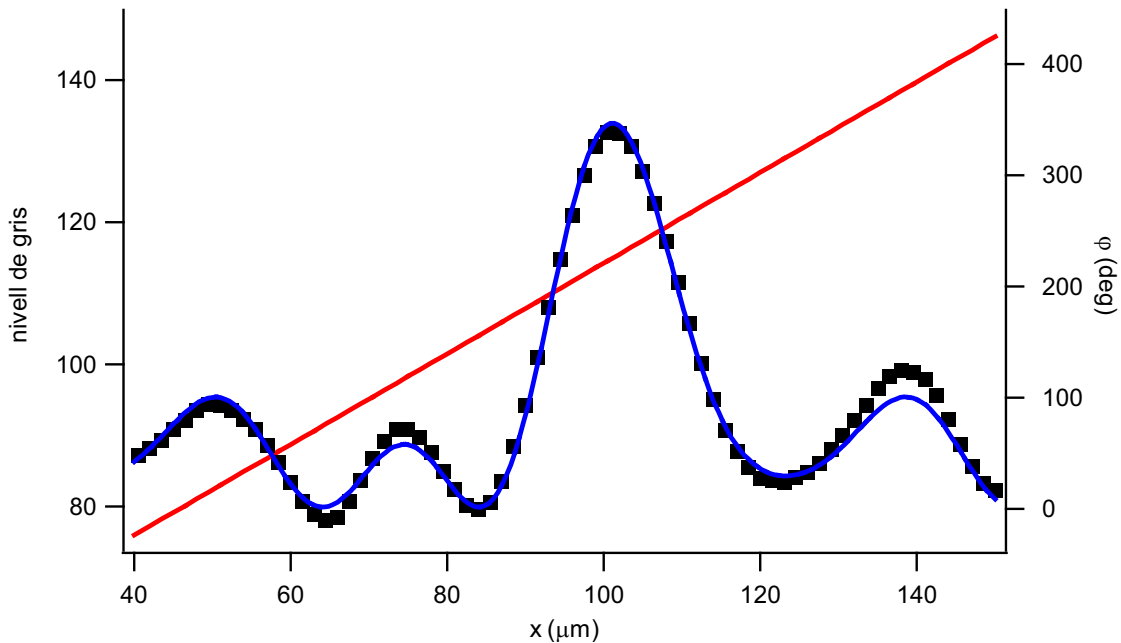


**Figura 17:** Ajust (línia blava) a les mesures (quadrats negres) de la longitud en funció del temps de la tira que s'encongeix mostrada a la figura 16. El pendent dona la velocitat de l'extrem mòbil,  $10.5 \pm 0.5\mu\text{m/s}$ .

En la figura 17 s'observa una dispersió significativa respecte a la recta de l'ajust. Això és degut a que el moviment de la monocapa fa que la zona d'interès no sempre estigui ben enfocada. Això afegeix un error important en marcar la posició dels extrems de la tira. Per aquest motiu sembla que els valors mesurats de la longitud de la tira oscil·len. Però, en realitat, aquesta oscil·lació no està relacionada amb la manera en què la tira s'encongeix, sinó amb el moviment global de la monocapa.

### 3.2.1. Estimació de $\lambda'$ i $\mu$

Com a partir de l'ajust de l'equació del moviment només s'obté el quocient  $\lambda'/\mu$ , per obtenir el valor d'aquests paràmetres de manera independent, cal informació addicional. Per aquest motiu, es realitza una estimació del perfil del camp molecular en travessar la tira, de la mateixa manera que en el cas de la fusió de dominis tipus splay out (eq. 3.25), a partir de la qual s'obté una estimació pel valor de  $\lambda'$ . Però, en aquest cas, es veu que el canvi en el nivell de gris no és tan brusc com el descrit abans (figura 11). De fet, s'observa que aquí el canvi en el nivell de gris en travessar la tira és consistent amb un perfil lineal del camp azimuthal (figura 18).



**Figura 18:** Representació de l'ajust (línia blava) al nivell de gris (quadrats negres) i de la variació del camp azimuthal ajustat (línia vermella) en travessar la tira de l'experiment mostrat en la figura 16.

En realitzar l'ajust a la corba del nivell de gris (figura 18) es troba

$$\frac{d\phi}{dx} = (6.9 \pm 0.3) \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$$

i amb aquest valor es pot calcular l'energia per unitat de longitud de la tira (eq. 3.24).

Com en el cas de les parets que uneixen els defectes en les fusions de dominis splay out, es produeix una volta completa del camp azimuthal en travessar una tira.

Conegut el camp azimuthal s'obté el valor de  $\lambda'$ :  $\lambda' \approx 0.11 \text{ pN}$ .

A partir d'aquest valor, i de la mesura de la velocitat de l'extrem mòbil de la tira (figura 17) es troba  $\mu = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-8} \text{ Kg/s}$ .

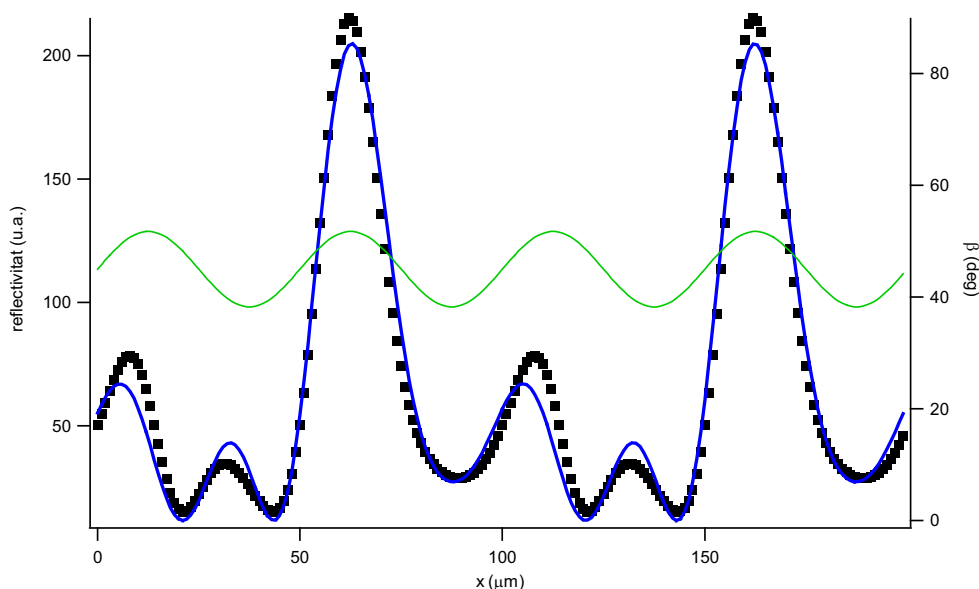
Aquest valor és consistent amb el valor obtingut per a la dissipació associada a un defecte  $s = +1$  en moviment i compatible amb el valor estimat a partir de les dades en el context de les fusions de dominis splay out.

### 3.2.2. Validesa de la hipòtesi d'angle d'inclinació $\beta$ uniforme

L'ajust a la corba del nivell de gris s'ha fet considerant, un cop més, que el valor de l'angle d'inclinació de les molècules respecte a la normal a la monocapa,  $\beta$ , és constant i uniforme ( $\beta = 45^\circ$  segons els ajustos i consistentment amb resultats anteriors [CRU04]). Però, en el cas del 8Az5COOH, compost similar al 8Az3COOH, les modulacions de l'angle azimutal a les tires van acompanyades de modulacions de l'angle d'inclinació, amb una amplitud inversament proporcional a l'amplada de les tires [TAB99].

En el cas del 8Az5COOH [TAB99], tires amb una amplada entre  $80\mu\text{m}$  i  $100\mu\text{m}$  (que és l'amplada que tenen les nostres tires) donarien lloc a modulacions de l'angle d'inclinació de les molècules respecte a la normal a la monocapa al voltant del 15% del valor mig d'aquest angle.

Per tal de valorar la importància de les modulacions de  $\beta$  en el nostre cas, procedim a fer una anàlisi dels efectes que aquestes modulacions tenen sobre el perfil de reflectivitats. Es poden generar punts de la funció reflectivitat amb els mateixos paràmetres de les dades experimentals, però amb un angle  $\beta$  amb modulacions del 15% al voltant del valor mig. Aleshores, es pot aplicar a aquestes "dades sintètiques" el mateix tipus d'ajust que s'ha realitzat en el cas dels punts del nivell de gris obtinguts de les imatges BAM, o sigui un ajust considerant que l'angle  $\beta$  és constant (figura 19).



**Figura 19:** Ajust (línia blava) realitzat als punts de la funció reflectivitat (quadrats negres) generats incloent unes modulacions de l'angle d'inclinació  $\beta$  de les molècules respecte a la normal del 15%. La corba verda representa la variació de l'angle  $\beta$  considerada per generar els punts. L'ajust s'ha realitzat considerant, com a aproximació,  $\beta$  constant.

Si es compara l'ajust de la figura 19 amb el realitzat a les dades procedents de les imatges BAM considerant  $\beta$  constant (figura 18), es veu que l'ajust és millor en el cas de les dades experimentals. Per tant, per a les nostres monocapes, les modulacions, si existeixen, haurien de ser inferiors al 15%.



## **IV. CRISTALLS COL·LOÏDALS BIDIMENSIONALS**



## **1. Introducció**

Les monocapes de Langmuir habitualment es formen amb dissolucions de substàncies amfifíliques, però també es poden formar a partir de suspensions de partícules col·loïdals. En els experiments explicats en aquest capítol, es preparen monocapes de partícules col·loïdals esfèriques per transferir-les a substrats sòlids mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett.

Les partícules col·loïdals tenen dimensions en el rang de 1nm a 10 $\mu$ m. Són interessants perquè tenen importants aplicacions industrials [HUN94], per exemple com a components de pintures, papers, cosmètics, aerosols,... En particular, les partícules col·loïdals esfèriques [XIA00] poden formar cristalls com ho farien els àtoms, però a escales de longitud molt diferents. Els cristalls col·loïdals presenten una estructura periòdica formada per partícules col·loïdals. Els cristalls col·loïdals formats per partícules de materials dielèctrics són interessants perquè presenten bandes de freqüències permeses i prohibides per a la propagació de la llum: radiació d'un determinat rang de longituds d'ona no es pot propagar en el medi [YAB87]. Això és degut al fet que la periodicitat dels cristalls està en el rang de les longituds d'ona de la llum. Aquest comportament els fa útils per a la fabricació de dispositius òptics, com guies d'ones, fibres òptiques, polaritzadors, miralls dielèctrics,...

Una manera de preparar els cristalls col·loïdals és mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett. Aquesta tècnica permet obtenir cristalls col·loïdals bidimensionals en transferir una monocapa de Langmuir de partícules a un substrat sòlid. Però també permet fabricar cristalls col·loïdals tridimensionals transferint més capes al substrat. Mitjançant aquest mètode, es pot controlar el gruix del cristall variant el nombre de capes transferides [REC03]. Les monocapes de Langmuir de partícules col·loïdals també es poden transferir a substrats sòlids mitjançant la tècnica de Langmuir-Schaeffer [NAB05]. Altres mètodes per obtenir capes de partícules col·loïdals sobre substrats sòlids són per exemple el "spin-coating" [ARC08], la formació d'una "SAM" de partícules sobre el substrat [TAN02] o la deposició electroforètica [CHO06].

Els cristalls col·loïdals bidimensionals, a més de presentar característiques òptiques interessants, també es poden utilitzar com a màscara en litografia ([DEC82], [FRE00], [BUL02]) per produir estructures periòdiques.

Donat l'interès dels cristalls col·loïdals bidimensionals, l'objectiu dels experiments presentats en aquest capítol és la formació d'aquest tipus de cristalls mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett a partir de suspensions de partícules col·loïdals de diòxid de silici.



## **2. Procediment experimental**

En aquests experiments es transfereixen capes de Langmuir-Blodgett de suspensions de partícules de SiO<sub>2</sub> sobre diferents tipus de substrats hidrofílics: vidre borosilicat, quars i oblea de silici.

S'ha comprovat que la qualitat de la transferència no es veu afectada pel tipus de substrat, amb els que hem provat. Per tant, l'elecció del tipus de substrat depèn del tractament o les mesures que es vulguin fer després amb les mostres. Per exemple, si es volen fer mesures d'el·lipsometria de transmissió, cal que el substrat sigui transparent a les ones electromagnètiques en el rang de longituds d'ona on es realitzen les mesures.

### **2.1. Neteja del material usat per a preparar capes LB de partícules**

#### **2.1.1. Neteja dels substrats**

Es comença la neteja rentant els substrats amb aigua Milli-Q i sabó. Després es deixen eixugar abans de continuar la neteja.

Un cop secs, els substrats es netegen amb *piranya*, que es prepara amb un 75% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat i un 25% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cal manipular aquesta mescla amb molta precaució perquè pot produir cremades greus. A més, no s'ha d'emmagatzemar en contenidors tancats, ja que va desprenent oxigen que, en acumular-se, podria arribar a fer explotar el recipient.

Per netejar amb *piranya*, es posen els substrats dins d'un vas de precipitats de manera que el líquid pugui mullar-los per les dues cares. S'afegeix l'àcid sulfúric i, a continuació, s'afegeix el peròxid d'hidrogen. Una altra opció és preparar la *piranya* a part i després afegir-la al vas on estan els substrats.

Per a que la *piranya* netegi bé els substrats, és convenient que estigui calenta, sense arribar a bullir. Quan s'afegeix el peròxid d'hidrogen, pot ser que el vas de precipitats s'escalfi bastant. Però, si s'afegeix la *piranya* ja feta i freda als substrats, aleshores, cal escalfar el vas de precipitats amb els substrats i la *piranya* una 1/2h a T~80°C per a que netegi més.

Un cop s'ha tornat a refredar la *piranya*, es poden treure els substrats per esbandir-los amb aigua Milli-Q. A continuació, s'eixuguen amb argó i es guarden a una capsa per protegir-los de la pols.

### **2.1.2. Neteja dels recipients de vidre que han contingut suspensió de partícules de SiO<sub>2</sub>**

Els recipients de vidre que han contingut partícules de SiO<sub>2</sub>, si es netegen amb mescla cròmica de la manera descrita a la introducció, després de netejar-los segueixen recoberts de una capa blanquinosa formada per partícules enganxades a la superfície del vidre.

Per retirar aquesta capa de partícules, el més fàcil és fregar el vidre amb un tros de paper mullat amb etanol abans de netejar amb mescla cròmica. Si en lloc de fregar els recipients amb un paper, simplement s'omplen amb etanol i es posen als ultrasons, els recipients no acaben de quedar nets del tot.

Malgrat el temps que s'ha de dedicar a la neteja del material de vidre, és important utilitzar recipients de vidre enlloc de recipients de plàstic perquè aquest podria contaminar les suspensions.

### **2.1.3. Neteja de la xeringa**

Quan es formen monocapes de Langmuir de suspensions de partícules, les partícules tenen tendència a adherir-se a la xeringa utilitzada per dipositar la monocapa, fins al punt que poden arribar a bloquejar l'èmbol.

Per netejar la xeringa s'ha comprovat que va millor utilitzar etanol o metanol que cloroform. Esbandint unes quantes vegades amb un d'aquests dos dissolvents s'aconsegueix que l'èmbol torni a desplaçar-se amb suavitat per dins de la xeringa.

Per formar una monocapa de partícules cal dipositar quantitats molt grans de suspensió. En alguns casos són necessaris fins uns 2ml de suspensió per a formar la monocapa, una quantitat molt gran comparada amb els volums típics dipositats per formar monocapes de tensioactius típics que no solen superar els 30 ó 40 µl. Per aquest motiu s'ha d'omplir la xeringa diverses vegades durant la deposició. Si no s'esbandeix la xeringa abans de tornar a omplir-la cada cop, l'èmbol es pot bloquejar durant la deposició o desplaçar-se amb molta dificultat.

Al final d'una sèrie d'experiments, és recomanable netejar a fons la xeringa. Per a això, es passa fil d'acer inoxidable per l'interior de l'agulla i es neteja amb paper mullat en etanol l'èmbol i l'agulla per fora. A continuació, s'esbandeix uns quants cops amb etanol.

#### Alternativa a la xeringa: Pipeta Pasteur modificada

Una alternativa a les xeringues per a dipositar les suspensions de partícules és la utilització d'una pipeta Pasteur. L'avantatge de les pipetes respecte a les xeringues és que, si s'han de substituir, són més barates.

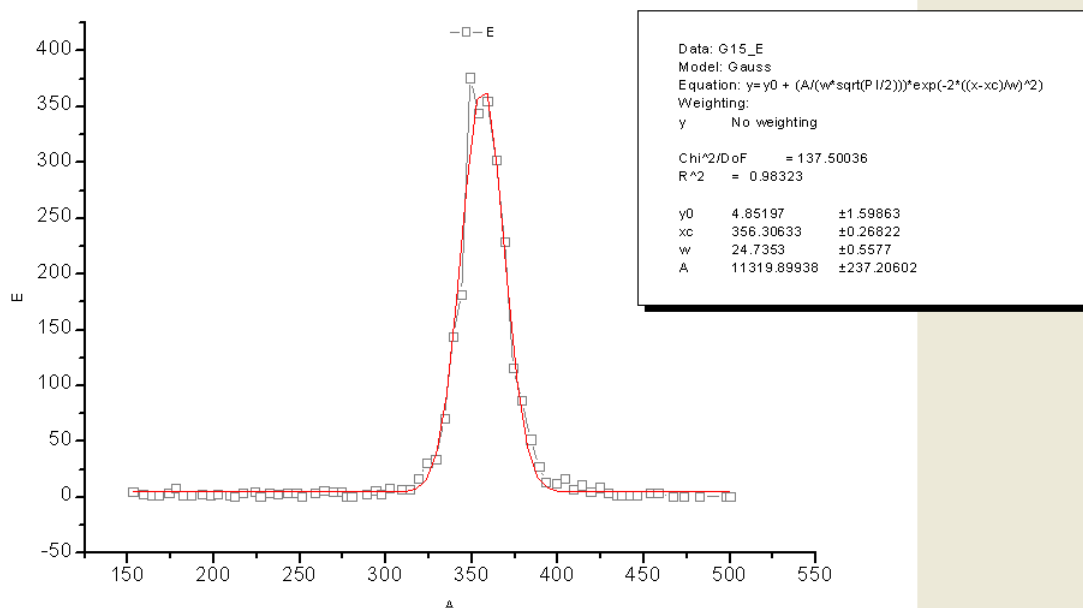
Però les pipetes no es poden utilitzar directament per dipositar perquè les gotes formades són massa grans i s'enfonsen a la subfase. Aleshores, per a que la sortida sigui més petita, es pot escalfar el vidre de la pipeta amb una flama mentre s'estira de la punta per fer-la més estreta.

Es va calibrar una pipeta amb 500µl de dissolvent per a provar a dipositar una monocapa amb una suspensió amb la que es sabia que amb aquesta quantitat n'hi havia prou per a formar la monocapa. Es va comprovar que amb una pipeta Pasteur modificada es pot dipositar bé una monocapa. Però cal bastant més habilitat que amb la xeringa per a que part de la suspensió no acabi al fons de la cubeta. A més, la punta de la pipeta (un cop estirada) és molt fràgil. De manera que s'ha continuat utilitzant una xeringa per dipositar les monocapes després de la prova realitzada.

## 2.2. Suspensions de partícules col·loïdals

### 2.2.1. Característiques de les partícules col·loïdals

Les partícules utilitzades són de diòxid de silici, esfèriques i amb un diàmetre mitjà entre 250nm i 500nm, amb una dispersió de mides inferior al 10% del valor mitjà. Ens interessa que els diàmetres de les partícules estiguin dins d'aquest rang per les propietats òptiques que poden tenir les capes LB preparades amb elles. A més, és important que les partícules utilitzades per preparar la suspensió siguin prou monodisperses per poder obtenir un recobriment ordenat. En la Figura 1 es mostra la distribució de mides de les partícules d'una determinada síntesi. S'ha ajustat una corba gaussiana als punts experimentals. El resultat de l'ajust es pot veure al requadre de la dreta de la gràfica. Segons aquest ajust, la desviació típica de la distribució de mides és inferior al 7% del valor mig del diàmetre de les partícules.



**Figura 1:** Distribució de mides de les partícules (diàmetre en nm) corresponents a una determinada síntesi (quadrats), a la qual s'ha ajustat una distribució gaussiana (corba vermella).

En els experiments s'han utilitzat partícules comercials (G. Kisker GbR) i partícules fabricades per la Dra. S. Portal del departament de Física Aplicada i Òptica de la Universitat de Barcelona.

En ambdós casos, les partícules es fabriquen segons el mètode de Stöber [STO68]. Aquest mètode es basa en la hidròlisis d'alquil silicats i la posterior condensació d'àcid silícic en barreges d'aigua i alcohols, en presència d'hidròxid d'amoni que actua com a catalitzador. La qualitat de les partícules comercials és semblant a la de les de fabricades a la universitat, pel que fa a l'esfericitat i a la distribució de mides. Però per a que les monocapes tinguin les propietats desitjades, és fonamental el tipus i la proporció de l'agent tensioactiu utilitzat per a recobrir-les. Per això, tot i que es poden comprar recobertes, si s'utilitzen partícules comercials, és més convenient comprar les partícules sense tractament de superfície i afegir el tensioactiu en la proporció adequada quan s'hagin de fer servir.

### **2.2.2. Mètode per recobrir les partícules de tensioactiu**

Per recobrir les partícules, l'agent tensioactiu tant es pot afegir durant el procés de fabricació de les partícules com un cop formades (tenint les partícules en suspensió amb etanol) sense que això afecti als resultats [veure la secció 3.1.1.2 per una descripció dels tensioactius usats].

Normalment, el nombre de mols d'agent tensioactiu afegits és el mateix que el nombre de mols de diòxid de silici que es tenen (en el cas de recobrir partícules prèviament sintetitzades) o que es calcula que es formaran (en el cas d'afegir el tensioactiu al principi de la síntesi de les partícules).

Quan es recobreixen partícules ja sintetitzades, un cop afegit l'agent tensioactiu, es posa un nucli magnètic petit dins del tub de la suspensió i es segella. Aleshores, s'ha d'agitar a temperatura ambient durant tota la nit, com a mínim. Agitant entre 16h i 24h, el procediment dóna bons resultats.

Després de l'agitació, es realitza el tractament tèrmic posant la suspensió dins d'un bany termostatitzat a 75°C durant 1h [HOW06].

A continuació, es realitzen uns quants canvis de dissolvent (com els que s'expliquen a continuació per a passar d'aigua a etanol), normalment sis, per retirar el tensioactiu lliure. Però abans es treu el nucli magnètic de la suspensió.

### **2.2.3. Preparació de les suspensions**

Les suspensions de partícules col·loïdals es preparen de manera una mica diferent que les dissolucions de 8Az3COOH o d'àcid esteàric. En el cas de les suspensions, a més d'afegir cloroform, s'afegeixen altres dissolvents per ajudar a dispersar les partícules.

En els experiments realitzats, les suspensions s'han preparat amb diferents tipus de dissolvents: etanol (Panreac, p.a.), metanol (Riedel-de Haën, HPLC) i cloroform (Baker,

p.a.). Aquests dissolvents es fan servir sols o combinats entre ells. Independentment dels dissolvents finals, el punt de partida és una suspensió en etanol, en la que solen quedar les partícules al final del procés de fabricació o del tractament de superfície.

Mentre que les partícules fabricades per la Dra. Portal, al final del procés de síntesi, queden en suspensió en etanol (alcosol), les partícules comercials s'adquireixen en suspensió aquosa. En aquest darrer cas, el primer pas consisteix en canviar de dissolvent d'aigua a etanol.

Si la suspensió final no ha de contenir etanol, es deixa eixugar l'alcosol abans d'afegir el dissolvent que ens interessa.

La preparació de les suspensions s'ha de realitzar a la vitrina per no respirar les partícules ni els vapors dels dissolvents.

### **2.2.3.1. Canvis de dissolvent**

#### **A. Canvi d'aigua a etanol**

En primer lloc, es centrifuga la suspensió per a que es separi l'aigua de les partícules. Després de centrifugar, l'aigua queda dalt i les partícules queden al fons del recipient. Aleshores, s'extreu el sobrenedant amb una pipeta. A continuació, es reomple el tub amb el nou dissolvent i es posa als ultrasons fins que es redispersin les partícules. Si al fons del tub, queden blocs de partícules que no s'acaben de desfer amb els ultrasons, pot ser útil posar el tub uns 10min a l'agitador vòrtex.

Un cop la suspensió sigui homogènia, s'ha de repetir el procés de centrifugació i canvi de dissolvent. Aquest procés es repeteix sis cops per assegurar-se que no queden restes del dissolvent original.

Els canvis de dissolvent fets d'aquesta manera també serveixen per a eliminar les restes de tensioactiu en excés. És important que no hi hagi tensioactiu lliure a la suspensió perquè podrien quedar zones sense recobriment de partícules a la LB corresponents a zones de monocapa de Langmuir de tensioactiu lliure.

#### **B. Canvi d'etanol a metanol**

Un cop es té la suspensió preparada en etanol i sense restes d'agent tensioactiu lliure, la forma més ràpida de canviar a un altre dissolvent és deixar evaporar l'etanol. A continuació, s'afegeix el metanol, i es posa als ultrasons per a redispersar les partícules.

Normalment, posant les suspensions dues hores als ultrasons els blocs de partícules es desfan completament. El fet que costi molt més temps de l'habitual desfer els blocs de partícules (més de 2 ó 3h d'ultrasons) pot ser un indicatiu de que les partícules estan en mal estat, probablement degut al tensioactiu, i, conseqüentment, les capes LB preparades amb la suspensió corresponent no seran ordenades ni uniformes.

Per altra banda, per accelerar el procés d'evaporació, es pot posar la suspensió en un recipient per fer el buit aconseguint que l'etanol s'evapori en unes hores. És preferible

afavorir l'evaporació del dissolvent fent el buit que escalfant la suspensió perquè l'escalfor pot alterar l'agent tensioactiu que recobreix les partícules i fer malbé la suspensió.

### **2.2.3.2. Preparació de les suspensions amb cloroform**

Si, a més d'etanol o metanol, les suspensions també porten cloroform, en primer lloc, es posa la suspensió als ultrasons per a homogeneïtzar-la. A continuació, s'hi afegeix la quantitat adequada de cloroform segons la proporció que interressi tenir de cada dissolvent. Finalment, cal tornar a posar el recipient als ultrasons per a que el cloroform es barregi amb la suspensió de partícules en l'altre dissolvent. Les suspensions amb metanol necessiten estar més temps als ultrasons, tant abans com després d'afegir el cloroform, que les que contenen etanol (com a mínim dues hores).

#### **Observacions sobre els ultrasons:**

##### 1. Taps dels recipients per a les suspensions

Els recipients que contenen les suspensions es tapen amb varies capes de cinta de tefló, ja que els taps de vidre poden acabar soldant-se al recipient amb la suspensió de partícules de SiO<sub>2</sub> després d'una estona als ultrasons.

##### 2. Dissolució dels blocs de partícules

Durant la preparació de les suspensions, es formen blocs de partícules que poden costar de dissoldre. Per a que es dissolguin, és millor si primer s'afegeix una mica de dissolvent, 0.5ml o menys. A continuació, es posa als ultrasons fins que els blocs estiguin totalment dissolts. Aleshores, es pot afegir la resta del solvent i tornar a posar als ultrasons.

##### 3. Temperatura de l'aigua dels ultrasons

Quan els ultrasons estan funcionant molta estona seguida, l'aigua s'escalfa bastant. Això no hauria d'afectar a les partícules de diòxid de silici, però sí que pot afectar al tensioactiu que les recobreix, afavorint la formació d'agregats. Per aquest motiu, s'utilitza gel per anar refredant l'aigua dels ultrasons.

## **2.3. Preparació i transferència de les monocapes de Langmuir**

### **2.3.1. Deposició de la monocapa de Langmuir**

Com les partícules tenen tendència a agregar-se, abans de dipositar una monocapa de Langmuir, convé tenir la suspensió als ultrasons una estona per a que els agregats es desfacin i sigui homogènia. En el cas de les suspensions preparades amb etanol, n'hi ha prou amb posar la suspensió als ultrasons 5 minuts abans de dipositar la monocapa. En canvi, les suspensions preparades amb metanol necessiten estar 1 hora als ultrasons abans de la deposició per a que es desfacin els agregats.

El primer cop que es prepara una monocapa d'una determinada suspensió, com, en general, no es coneix la concentració, no es sap aproximadament quin volum serà necessari dipositar per a formar la monocapa. Però, normalment, quan, després de dipositar unes gotes de suspensió, ja no s'observa massa moviment a les imatges BAM de la monocapa és que ja no hi ha massa forats i que es podrà fer pujar la pressió superficial per fer la LB.

En el cas de les partícules més grans (~500nm), les monocapes de les quals es veuen a simple vista, un altre criteri per saber quan s'ha dipositat prou suspensió, consisteix simplement en mirar si l'àrea de la superfície de l'aigua coberta per la monocapa és prou gran com per a cobrir la zona central de la cubeta on es situa el substrat, la balança i el microscopi i recobrir el substrat.

Les partícules, en dipositar, es van acumulant cap a l'extrem de la superfície de l'aigua més allunyat del punt on es diposita, arrossegades pel moviment que es produeix a la monocapa quan es diposita una nova gota de suspensió. Normalment, la monocapa ha de cobrir la superfície de l'aigua des de la barrera més allunyada de l'extrem de la cubeta on es diposita fins com a mínim uns 5cm per davant del substrat per a que hi hagi prou partícules com per a poder comprimir i transferir la monocapa. Tot i que això també depèn de la pressió a la que es vol fer la transferència i de l'àrea del substrat a recobrir.

Per altra banda, segons el comportament de la suspensió durant la deposició de la monocapa, de vegades ja es pot tenir una idea de com sortirà la LB preparada amb ella. Si mentre es prepara la monocapa es veuen reflexos de colors sobre la superfície de l'aigua, el més probable és que al final de l'experiment s'obtingui un substrat recobert amb una capa ordenada. Però, el fet de no veure'ls, no indica necessàriament que l'experiment hagi de sortir malament. Pot ser degut simplement a la mida, massa petita, de les partícules. En canvi, si en dipositar, es veuen zones més denses, més blanques, que altres sobre l'aigua, taques olioses, ..., i, a més, en dipositar una gota de suspensió aquesta no s'estén per tota la superfície, sinó que es queda al voltant d'on s'ha dipositat, i la pressió no es veu afectada per la deposició de les gotes, pràcticament no val la pena continuar la deposició. Per poder obtenir un recobriment uniforme dels substrats és necessari, en primer lloc, que la monocapa de Langmuir ho sigui i, si macroscòpicament ja no ho és, difícilment la compressió podrà millorar l'aspecte de la monocapa.

### **2.3.2. Compressió i transferència de la monocapa**

La formació, la compressió i la transferència de la monocapa de Langmuir al substrat es realitza amb una temperatura de la subfase de 25°C.

Abans d'iniciar la compressió de la monocapa, es deixen passar uns 15 minuts des del final de la deposició. Passat aquest temps, la monocapa es comprimeix tancant les barreres a una velocitat de 10mm/min fins arribar a una pressió superficial de  $\Pi = 5\text{mN/m}$ , pressió a la que es realitza la transferència de la monocapa al substrat. Aquest s'extreu de l'aigua amb una velocitat de 2mm/min.

Donat que, en comprimir les monocapes de partícules, quan la pressió superficial comença a augmentar, ho fa molt ràpidament, és necessari realitzar la compressió amb

una velocitat de les barreres baixa per a poder controlar la pressió superficial a la que es vol transferir la monocapa al substrat. És important que la pressió superficial no augmenti molt més del valor al que es vol preparar la LB perquè es poden formar agregats tridimensionals que no es desfan quan es tornen a obrir les barreres. Per tant, les monocapes de partícules es comprimeixen a una velocitat de 10mm/min, que és una velocitat prou baixa com per a no tenir problemes per controlar la pressió superficial a la que es vol deixar de tancar les barreres. Comprimir amb velocitats de les barreres molt menors a aquesta no fan que els resultats millorin, només allarguen innecessàriament l'experiment.

Per aprofitar més les suspensions es pot preparar més d'una LB amb la mateixa monocapa. Per fer la transferència a dos substrats alhora, a diferència que per al 8Az3COOH o l'àcid esteàric, per les partícules, si es posen dos substrats junts, l'aigua que baixa per la unió dels vidres en sortir de la subfase arrossega la monocapa i només queda recoberta la meitat del vidre més allunyada de la unió. Per tant, convé col·locar els substrats de manera que quedin separats durant la transferència.

## **2.4. Anàlisi de les imatges SEM de les capes LB transferides**

L'estructura de les capes LB transferides s'observa mitjançant un microscopi electrònic de rastreig (SEM). Per adquirir les imatges SEM mostrades en aquest capítol s'ha utilitzat un microscopi electrònic de rastreig amb canó d'emissió per efecte de camp Hitachi H-4100FE dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Les LB preparades sobre substrats de silici es poden observar directament al SEM. Però, en el cas de les mostres preparades sobre substrats de vidre, abans d'adquirir les imatges SEM, cal recobrir-les amb una capa d'uns quants nanometres de gruix de carboni per fer-les conductives per al feix d'electrons.

Per a analitzar l'ordre orientacional i posicional de les partícules en monocapes a partir de les imatges SEM adquirides de les capes LB, cal obtenir les coordenades de les partícules, cosa que es pot fer amb el programa ImageJ [RAS97] de la següent manera:

Es comença aplicant un filtre passa-baixos per disminuir el soroll de la imatge.

A continuació, s'empra l'eina *create template* dins d'ImageJ que automàticament identifica la posició de les partícules a partir de la imatge d'una partícula individual que l'usuari selecciona. Les partícules deformades, amb una mida molt diferent que la partícula triada per a comparar o les que estan enganxades a sobre de les altres formant agregats tridimensionals el programa no les té en compte. Al final, l'ImageJ genera un fitxer amb les coordenades de les partícules que ha identificat.

Si per algun motiu hi ha una zona de la imatge on el programa no localitza bé les partícules, també es poden marcar manualment i fer que vagi guardant les coordenades de les partícules marcades.



El fitxer generat amb les coordenades es pot utilitzar amb un programa fet amb Mathematica [MAT05] per a quantificar l'ordre posicional i orientacional de les partícules de la imatge.

Per a quantificar l'ordre, en primer lloc, es calculen les correlacions densitat - densitat,  $g(r)$ , comptant el nombre de partícules que hi ha a una certa distància d'una determinada partícula, per a totes les distàncies. Això es fa per a totes les partícules i es calcula el promig per a representar-ho gràficament:

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{ij})$$

En una xarxa hexagonal, en la gràfica de la funció de correlació en funció de la distància a una determinada partícula, el primer pic apareixeria a la distància a la que es situen els primers veïns d'una determinada partícula, que és igual al diàmetre de la partícula,  $a$ . El segon pic apareixeria a la distància respecte als segons veïns,  $\sqrt{3}a$ , el tercer, a la distància a tercers veïns,  $2a$ , i així successivament.

Per caracteritzar l'ordre posicional es defineix el següent paràmetre d'ordre:

$$f_T(\mathbf{X}_i) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{X}_i}$$

on  $\mathbf{X}_i$  és la coordenada del centre de masses de la partícula  $i$ ,  $\mathbf{K}_j$  és un vector de la xarxa recíproca i la suma es fa sobre la base de vectors de la xarxa recíproca.

A partir d'aquest paràmetre d'ordre, es defineix la següent funció de correlació:

$$GT(x) = \langle f_T^*(\mathbf{x}) f_T(\mathbf{0}) \rangle$$

A continuació, es defineix el paràmetre d'ordre orientacional [SAG95] com

$$\psi_6(\mathbf{X}_i) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} e^{i6\theta_j(\mathbf{X}_i)}$$

on  $\theta_j$  és l'angle del vector que uneixen la partícula  $i$  amb la  $j$  i la suma es realitza sobre els veïns més propers ( $N_i$  és el nombre de veïns més propers de la partícula  $i$ ).

Finalment, per quantificar l'ordre orientacional, es defineix la següent funció de correlació a partir del paràmetre d'ordre:

$$G6(x) = \langle \psi_6^*(\mathbf{x}) \psi_6(\mathbf{0}) \rangle$$

A les gràfiques de l'ordre orientacional i posicional el més important és el decaïment de l'envolvent per saber com de ràpid es perd l'ordre, orientacional o posicional, en

allunyar-se d'una determinada partícula. En aquestes gràfiques, es representa la funció de correlació corresponent,  $G_T$  o  $G_6$ , normalitzada per la funció densitat - densitat,  $g(r)$ .

## **3. Resultats**

### **3.1. Monocapes de partícules de SiO<sub>2</sub> preparades sota diferents condicions experimentals**

#### **3.1.1. Proporcions i tipus de tensioactius per a recobrir les partícules**

##### **3.1.1.1. Proporció de tensioactiu**

En els primers experiments amb les partícules de SiO<sub>2</sub>, s'han preparat monocapes amb partícules tractades amb les següents proporcions (en mols) d'agent tensioactiu:

SiO <sub>2</sub> : Tensioactiu	1:0	1:0.1	1:0.2	1:0.25	1:0.5	1:1	1:2	1:4
--------------------------------	-----	-------	-------	--------	-------	-----	-----	-----

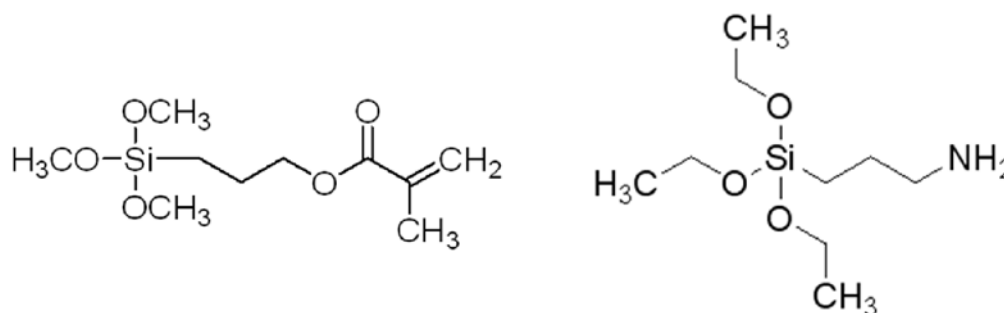
En aquests experiments s'ha observat que la presència de més agent tensioactiu dona lloc a capes més ordenades. Però les mostres preparades amb proporcions més elevades de tensioactiu presenten forats, no són tan homogènies. Això pot ser degut a la presència de tensioactiu lliure formant monocapa entre les partícules.

Al final, la proporció òptima de tensioactiu s'aconsegueix posant la mateixa quantitat de mols de tensioactiu que de SiO<sub>2</sub> a l'hora de funcionalitzar les partícules.

Un cop determinada la proporció d'agent tensioactiu més adequada, també s'ha comprovat que tant el tractament tèrmic per a fixar el tensioactiu a les partícules com el nombre de canvis de dissolvent per a extreure el tensioactiu lliure de la suspensió són fonamentals per a millorar el recobriment de les mostres (apartat 2.2.2).

##### **3.1.1.2. Tipus de tensioactiu**

A més de provar diferents proporcions de tensioactiu, també s'han provat dos tipus de tensioactius diferents per a recobrir les partícules. Els tensioactius provats (figura 2) són un tensioactiu hidrofòbic, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat, TMTS (Sigma-Aldrich), i un tensioactiu hidrofílic, (3-aminopropil)triètoxissilà, APTS (Sigma-Aldrich).



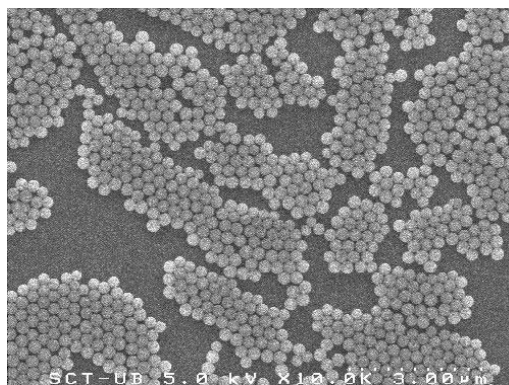
**Figura 2:** Estructura de les molècules dels tensioactius utilitzats: TMTS (esquerra), APTS (dreta).

La figura 3 correspon a les imatges BAM de dues monocapes de partícules de  $\text{SiO}_2$  recobertes afegint la mateixa proporció de tensioactiu i sotmeses al mateix tractament tèrmic. Les suspensions corresponents es van preparar amb la mateixa combinació de dissolvents: 20% etanol i 80% cloroform (l'elecció dels dissolvents es tracta en el proper apartat). Les dues imatges van ser preses a la mateixa pressió superficial. Però, mentre la imatge corresponent a la monocapa de les partícules recobertes d'APTS (dreta) es veu uniforme, la de les partícules recobertes de TMTS (esquerra) no ho és.



**Figura 3:** Imatges BAM de monocapes de partícules de  $\text{SiO}_2$  recobertes de TMTS (esquerra) i APTS (dreta).

Com era d'esperar veient les imatges BAM, els millors recobriments s'han trobat amb el tensioactiu hidrofílic, ja que si no es pot aconseguir una monocapa de Langmuir homogènia és difícil que la LB ho sigui. Però, malgrat que el substrat no quedi recobert de manera uniforme amb el tensioactiu hidrofòbic, també es troben algunes petites zones amb partícules ordenades (figura 4).



**Figura 4:** Imatge SEM de capa LB de partícules de  $\text{SiO}_2$  recobertes de TMTS. La capa presenta algunes zones amb partícules ordenades però el substrat no està completament recobert.

### 3.1.2. Proporcions i tipus de dissolvents

Amb l'objectiu de determinar quin és el millor dissolvent per obtenir monocapes ordenades i substrats ben recoberts, s'ha provat a preparar suspensions de partícules amb diferents tipus de dissolvents, etanol i metanol, sols, barrejats entre ells o amb cloroform.

Finalment, s'ha arribat a la conclusió que la millor opció és utilitzar com a dissolvent una combinació de metanol i cloroform. Normalment, havent preparat les suspensions per a que tinguin concentracions semblants, es necessita molta més suspensió (uns quatre cops més) per a formar una monocapa si els dissolvents són etanol i cloroform que si són metanol i cloroform. Probablement això és degut a que, amb les suspensions que contenen etanol, part de les partícules van a parar a la subfase. Per tant, amb les suspensions de metanol i cloroform s'aprofiten més les partícules i es redueix considerablement el temps de deposició.

També s'ha comprovat que, si les barreges de dissolvents es preparen amb 1 part d'etanol o metanol i 3 de cloroform, no s'aprecia diferència en els resultats respecte als obtinguts afegint 4 parts de cloroform per cada part d'etanol o metanol. Per tant, es tria l'opció que dona una suspensió més concentrada perquè així no s'ha d'afegir tanta suspensió per formar les monocapes.

A més, s'ha vist que, mantenint les proporcions dels dissolvents, els resultats no varien en funció de la concentració de la suspensió. Per tant, normalment es preparen les suspensions de metanol i cloroform només amb 0.5ml de metanol per no haver d'afegir el metanol en dues vegades per dissoldre els blocs de partícules. Això, a més, escurça el procés de deposició de la monocapa, disminuint les probabilitats de que hi caigui pols que pugui espatllar la capa transferida o de que en caigui dins de la suspensió contaminant-la. Com la suspensió està menys temps destapada, la concentració també varia menys d'una monocapa a altre perquè s'evapora menys.

### 3.1.3. Valor de la pressió superficial durant la transferència

S'ha comprovat que el valor de la pressió superficial més adequat per a realitzar la transferència de les monocapes de Langmuir a un substrat sòlid és  $\Pi = 5\text{mN/m}$ .

Per a valors de la pressió superficial més elevats, 10 ó 15mN/m, la monocapa transferida està formada per fragments separats els uns dels altres. Per aquests valors de la pressió superficial, la monocapa de Langmuir és molt rígida i es trenca en ser transferida al substrat. A més, a pressions elevades, es formen agregats tridimensionals.

Per a valors de la pressió superficial molt baixos, per sota de 1mN/m, el substrat tampoc queda completament recobert, simplement perquè encara hi ha zones de la superfície de l'aigua sense partícules. Per a valors de la pressió superficial de 1 ó 2mN/m, el recobriment del substrat és total, però la monocapa transferida no és tan ordenada com a pressions superiors.

### **3.1.4. Velocitat d'extracció del substrat de l'aigua**

S'ha comprovat que els resultats de la transferència són similars i satisfactoris per a velocitats per sota de 10mm/min.

També s'ha provat a realitzar l'extracció per a velocitats superiors (a 20, 40 i 60mm/min). Aleshores, es troba que, amb aquestes velocitats, la monocapa es fragmenta i només queda recoberta la part superior del substrat, la que primer surt de l'aigua. A més, com més elevada és la velocitat d'extracció del substrat de l'aigua, més estreta és la franja de monocapa transferida. Probablement, això és degut al fet que les barreres no tenen temps d'empènyer la monocapa fins al substrat a mida que el substrat la va arrossegant fora de la interfase perquè el ritme d'extracció és massa ràpid i arriba un moment que la monocapa es trenca. Per solucionar això, s'hauria de comprimir més ràpid per mantenir la pressió superficial constant durant l'extracció, però això també pot donar lloc a problemes, com s'ha comentat a l'apartat 2.3.2 d'aquest capítol.

## **3.2. Monocapes ordenades de partícules de SiO<sub>2</sub>**

### **3.2.1. Monocapes de Langmuir de partícules**

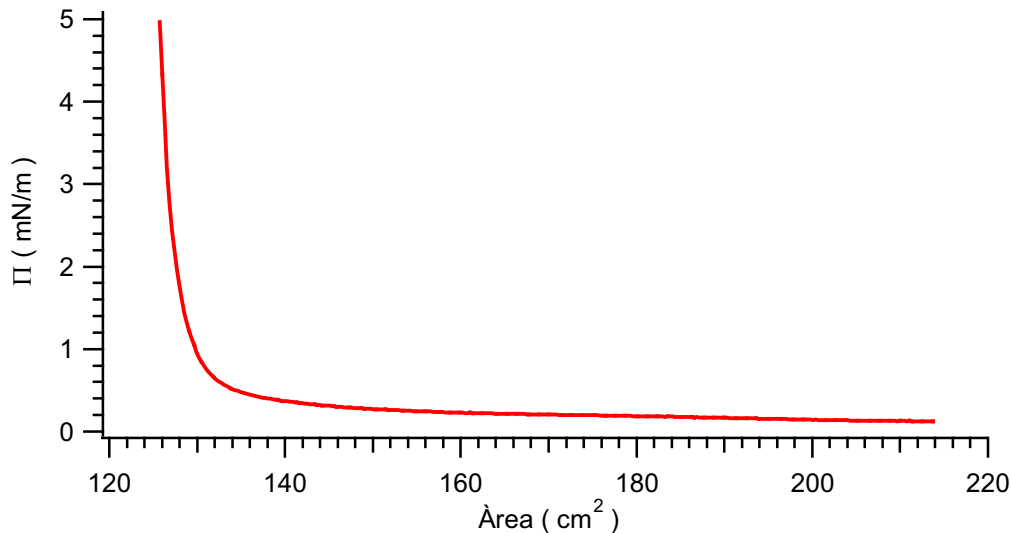
#### **3.2.1.1. Isotermes**

Les isotermes de les monocapes de partícules (figura 5) s'han de representar en funció de l'àrea de la monocapa necessàriament, perquè no es pot conèixer amb precisió la concentració de les suspensions. Això és degut, per una banda, a que el dissolvent s'evapora molt durant la deposició i, per l'altra, a que les partícules s'enganxen al recipient de vidre i a la xeringa durant la deposició.

Malgrat que no es pot calcular la concentració, sí s'ha observat que l'efecte de l'evaporació en la concentració de la suspensió és més important que el de la pèrdua de partícules ja que, per les últimes monocapes d'una certa suspensió, cal dipositar menys quantitat de suspensió que en les primeres o, si es diposita el mateix volum, cal tancar menys les barreres, per assolir el mateix valor de la pressió superficial.

Encara que es pogués conèixer la concentració, també caldria conèixer la mida de les partícules, si totes es queden a la interfase o si una part acaba a la subfase,... per poder calcular l'àrea per partícula.

A més, el comportament de la pressió superficial durant la compressió es limita a mantenir-se al voltant de zero fins arribar a un punt on comença a augmentar ràpidament. Aquest tipus de comportament és el que s'esperaria d'una monocapa formada exclusivament per objectes rígids, incompressibles.



**Figura 5:** Isoterma típica per a suspensió de partícules recobertes d'APTS.

Així doncs l'adquisició d'isotermes durant la compressió de la monocapa, serveix bàsicament per detectar problemes a la monocapa. La presència de tensioactiu lliure a la monocapa o la formació d'agregats tridimensionals durant la compressió farien que la isoterma variés el seu aspecte habitual. Per exemple, si durant la compressió s'observa una baixada sobtada de la pressió superficial, aquesta pot correspondre a la formació d'agregats tridimensionals a la monocapa.

### **3.2.1.2. Aspecte de la monocapa de Langmuir després de la compressió**

Només si, a les imatges BAM, la monocapa després de la compressió es veu uniforme i sense forats, és possible obtenir un bon recobriment del substrat. El fet d'observar algun petit agregat tridimensional o alguna impuresa aïllada, no té perquè significar que la capa transferida no serà ordenada en general, sempre que la seva presència només afecti al seu entorn més proper.

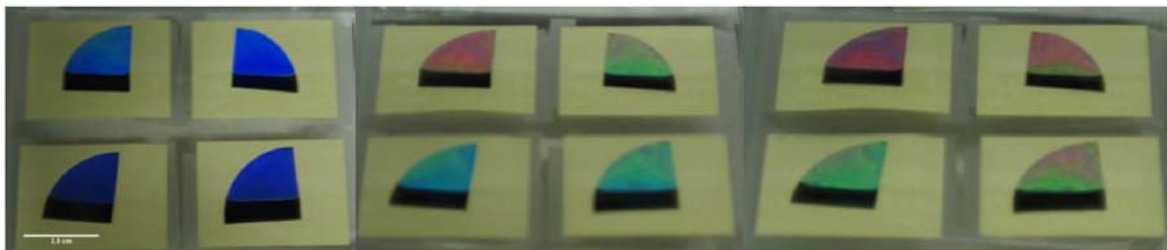
## **3.2.2. Capes de Langmuir-Blodgett de partícules**

### **3.2.2.1. Aspecte de la monocapa transferida**

Pot passar que un cop transferida la capa LB sobre un substrat de silici (figura 6), depenent de l'angle, la llum reflectida per la mostra sigui d'un color diferent: blau, verd, groc o vermell. Això és un indicatiu de l'existència d'ordre cristal·lí a la mostra.

En el cas de les capes transferides sobre substrats transparents, normalment només es veu llum reflectida d'un color que pot ser groc o rosa o blau, depenent de la mida de les partícules. En canvi, la mostra es veu d'un color diferent segons la seva inclinació quan és travessada per la llum.

En aquests casos, els colors observats són deguts a que la capa de partícules actua com una reixeta de difracció bidimensional perquè està formada per partícules ordenades de mides de l'ordre de magnitud de les longituds d'ona de la llum visible.



**Figura 6:** Tres fotografies de les mateixes monocapes LB de partícules de  $\text{SiO}_2$  sobre substrats de silici preses des d'angles diferents. Depenent de l'angle amb què arriba la llum a les mostres es veuen de color diferent.

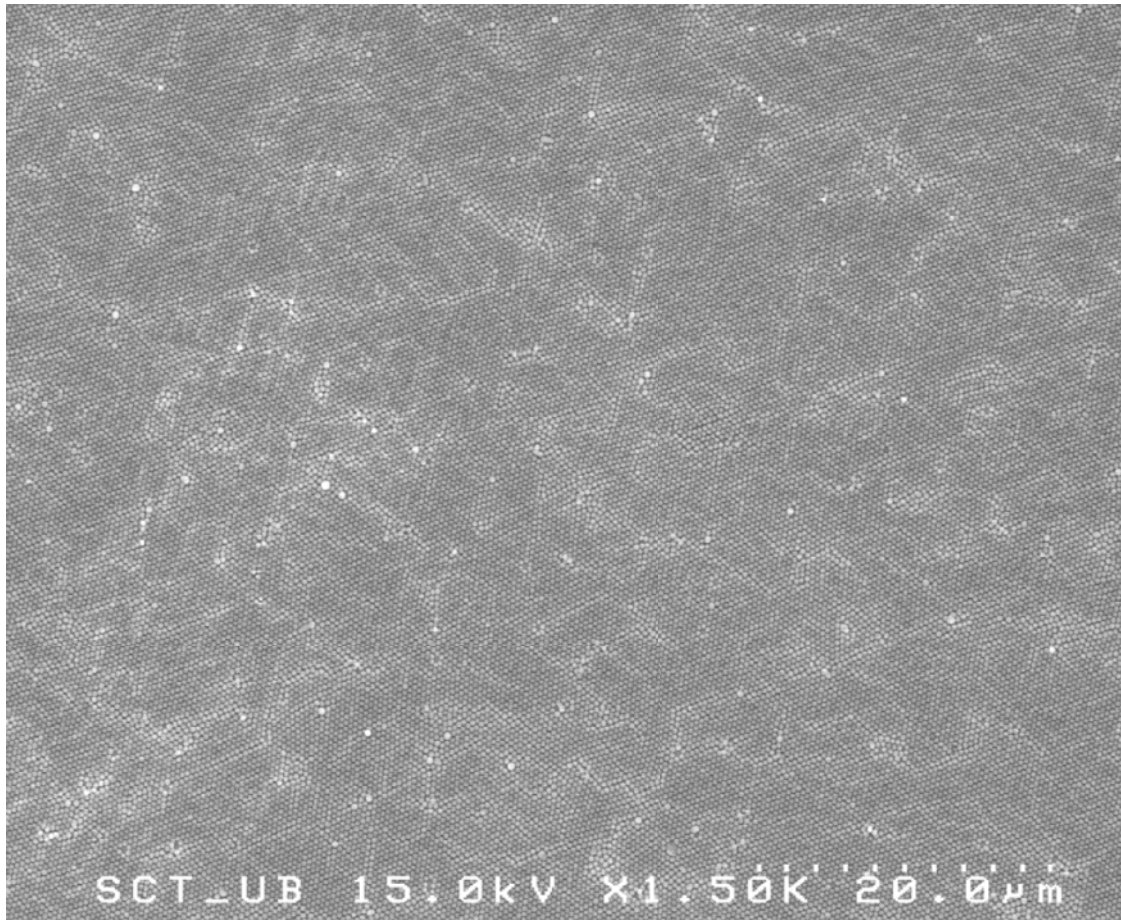
Si la mostra en lloc de presentar reflexos de colors, es veu blanca és senyal de que no hi ha ordre a la capa transferida.

Malgrat que macroscòpicament el recobriment del substrat sembli uniforme i presenti reflexos de colors és possible que microscòpicament sigui policristal·lí. També pot ser que, tot i que la capa LB sigui ordenada, hi hagi alguns petits agregats tridimensionals (de 2 ó 3 partícules) que trenquin l'ordre de la capa. Per això convé observar l'estructura microscòpica del recobriment amb SEM.

### **3.2.2.2. Aspecte de les imatges SEM de les LB**

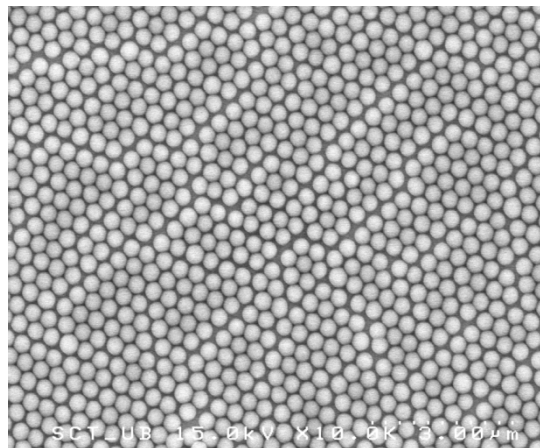
Les imatges SEM, formades a partir de les senyals resultants de la interacció d'un feix d'electrons amb la monocapa, permeten veure l'ordenament de les partícules de les monocapes transferides. En el cas del microscopi utilitzat per prendre les imatges SEM mostrades en aquest capítol, la resolució és de 1.5 nm.





**Figura 7:** Imatge SEM de capa LB de partícules de  $\text{SiO}_2$ .

Quan les monocapes de Langmuir es preparen i es transfereixen en les condicions apropiades, explicades abans, es poden aconseguir capes LB ordenades formant un cristall bidimensional hexagonal (figura 7 i figura 8).



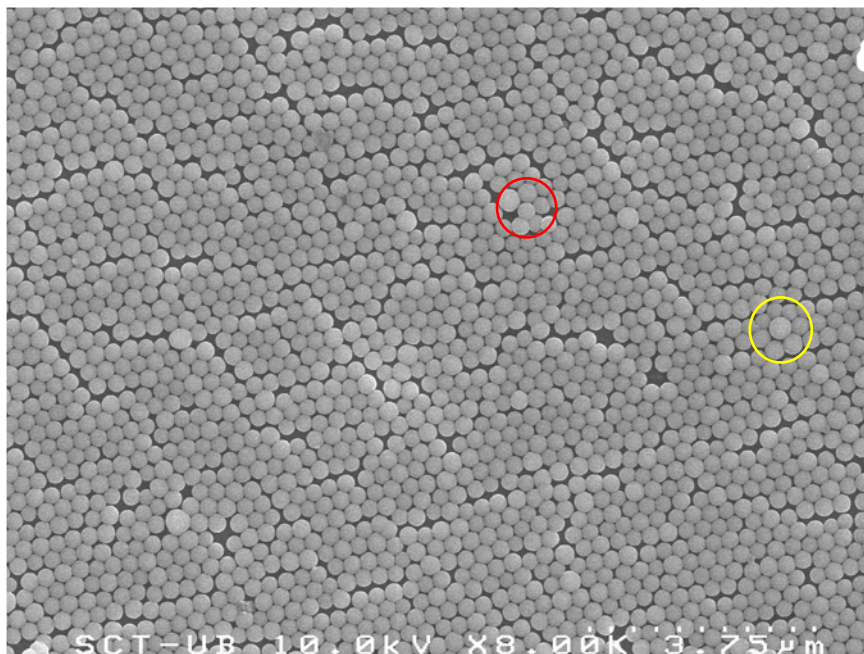
**Figura 8:** Detall de la capa LB de la figura anterior.

En aquests cristalls bidimensionals, els defectes puntuals (veure figura 9) destrueixen l'ordre posicional de la xarxa cristal·lina, però respecten l'ordre orientacional (a diferència del que passa en un cristall tridimensional on els defectes puntuals

destrueixen també l'ordre orientacional). En canvi, les dislocacions destrueixen l'ordre orientacional també en els cristalls bidimensionals.

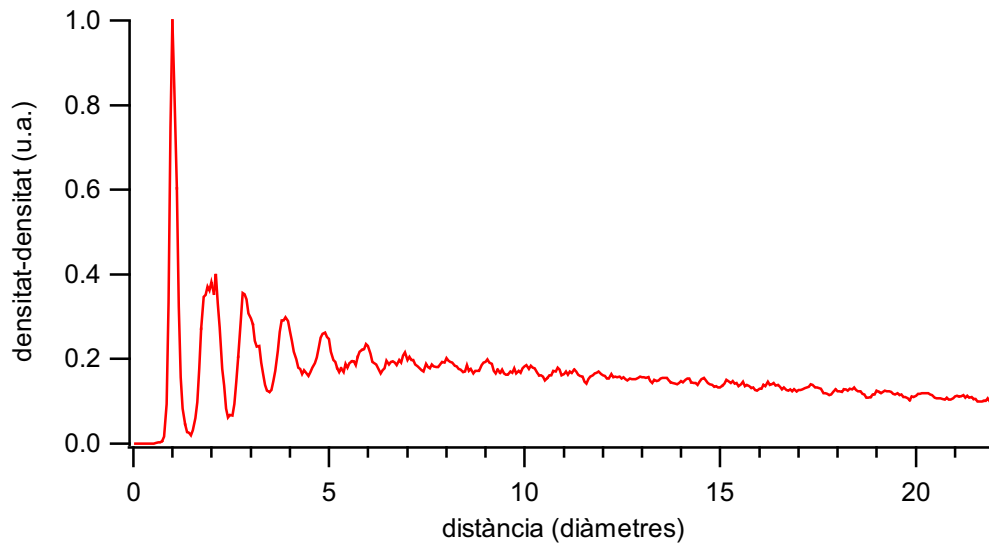
### 3.2.2.3. Anàlisi de les imatges SEM

A partir de les imatges SEM de les monocapes transferides al substrats, es pot analitzar l'ordre orientacional i posicional que presenten aquestes capes, segons s'ha descrit en la part experimental.



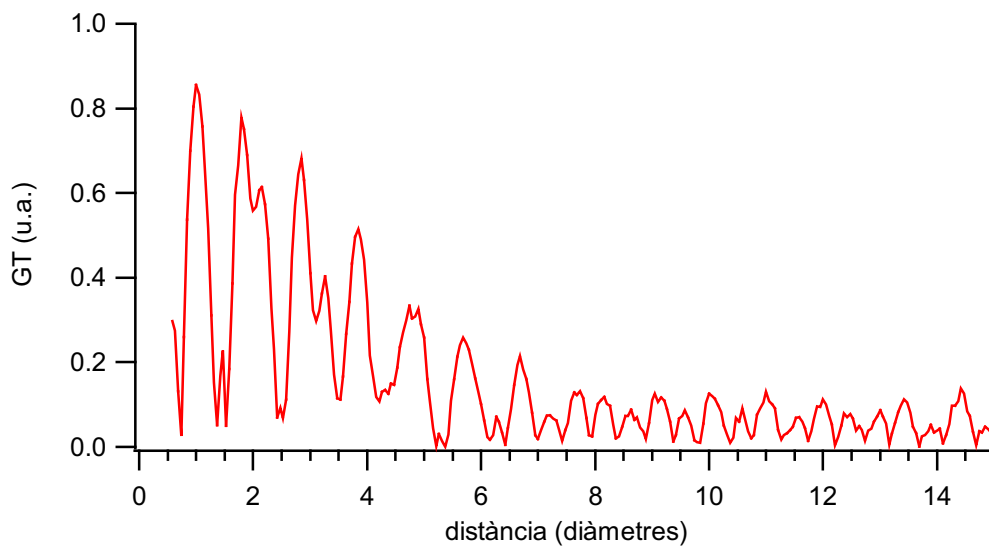
**Figura 9:** Imatge SEM de LB de partícules de  $\text{SiO}_2$ , l'ordre de la qual ha estat analitzat. En la imatge es veuen alguns defectes puntuals: vacants i partícules amb 7 veïns (cercle groc) o 5 veïns (cercle vermell), degut a la presència de partícules de mida superior a la mitja.

A continuació, es mostren les gràfiques corresponents a l'anàlisi de la imatge de la figura 9. En l'anàlisi realitzada, s'han calculat les correlacions densitat - densitat (figura 10) i les funcions de correlació GT (figura 11) i G6 (figura 12) per caracteritzar l'ordre posicional i l'ordre orientacional, respectivament (veure l'apartat 2.4. per una descripció d'aquests paràmetres).



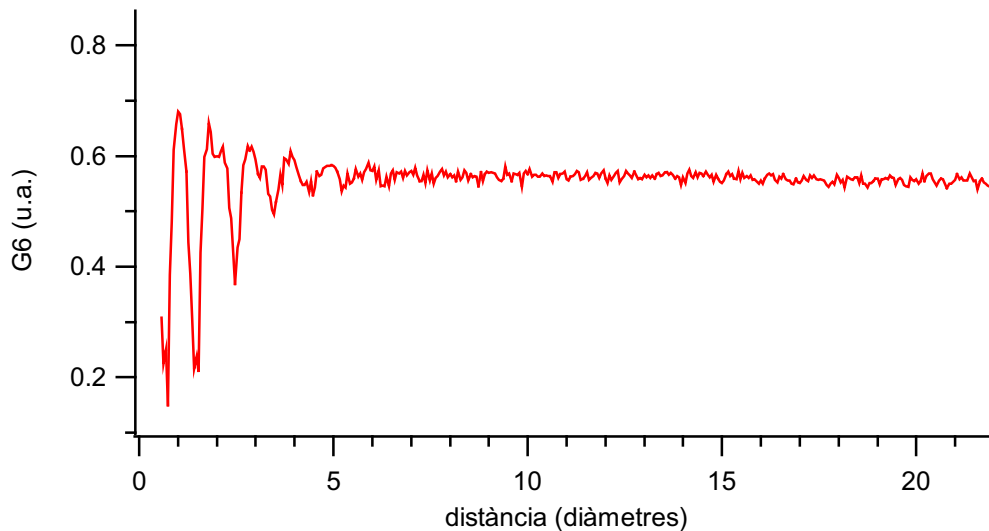
**Figura 10:** Representació de la funció de correlació densitat-densitat respecte a la distància a una determinada partícula per a la imatge de la figura 9.

En la figura 10, on es representa la funció de correlació densitat - densitat, les posicions dels primers pics indiquen que l'ordenament de les partícules de la figura 9 és hexagonal.



**Figura 11:** Representació de la funció de correlació GT de l'ordre posicional per a la imatge de la figura 9.

Però les correlacions entre les posicions, figura 11, decauen ràpidament amb la distància degut a les dislocacions que divideixen la capa en dominis.



**Figura 12:** Gràfica de la funció de correlació  $G_6$  de l'ordre orientacional per a la imatge de la figura 9.

La gràfica de la figura 12 correspon a l'ordre orientacional a la imatge de la figura 9. Les correlacions orientacionals decauen més lentament que les posicionals. L'ordre orientacional de la monocapa no es veu tan afectat com l'ordre posicional per la presència de dislocacions.

#### 3.2.2.4. Recobriment metàl·lic dels cristalls bidimensionals

Un cop es té el substrat recobert per les partícules, aquest es pot sotmetre a diferents tractaments per a modificar les propietats del recobriment. En particular, a sobre de la capa de partícules transferida al substrat es pot dipositar una capa de metall [LAN06]. La ressonància de plasmó [KRE95] d'una capa d'un metall noble pot modificar les propietats òptiques del cristall, augmentant, per exemple, la seva absorció de llum visible.

En aquest cas, la deposició d'una capa metàl·lica sobre les mostres preparades és realitzada per col·laboradors del Departament de Física Aplicada i Òptica. En concret, es diposita una capa d'or de 1.7 nm de gruix, que recobreix parcialment la mostra (només la part superior de les partícules) [POR08]. La capa d'or dipositada té un gruix inferior als 2 nm per a poder avaluar l'efecte en les propietats òptiques del cristall de petits canvis en la seva composició. A més, per obtenir un recobriment metàl·lic anisotròpic, la mostra es col·loca inclinada  $10^\circ$  respecte a la vertical durant la deposició de la capa d'or evaporat.

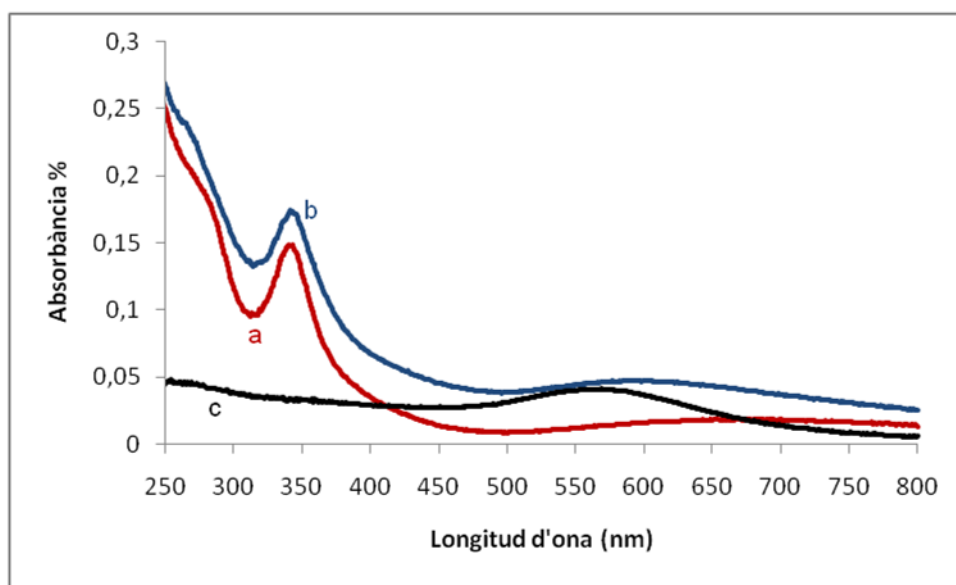
Per poder comparar, també es diposita, en les mateixes condicions, una capa d'or sobre un substrat net. A continuació, es caracteritzen les propietats òptiques d'aquestes mostres com s'explica a l'apartat següent.

### 3.2.2.5. Caracterització de les propietats òptiques dels cristalls bidimensionals

Les propietats òptiques dels cristalls bidimensionals, abans i després de ser recoberts d'una capa d'or, són caracteritzades al Departament de Física Aplicada i Òptica. Per a això, es realitzen dos tipus de mesures: mesures d'absorció i d'el·lipsometria [POR08].

#### Mesures d'absorció

Les mesures d'absorció (o extinció) es realitzen amb un espectrofotòmetre UV-2101 PC UV-Vis Scanning Spectrophotometer (Shimadzu), utilitzant llum no polaritzada de longituds d'ona entre 250nm i 800nm, en incidència normal.



**Figura 13:** Espectres d'extinció d'una monocapa de partícules (a), una monocapa de partícules recoberta d'or (b) i una capa d'or (c).

Els espectres que s'obtenen amb les mesures realitzades es mostren a la figura 13. En aquests espectres es veu que les corbes corresponents a la monocapa de partícules (a) i a la monocapa de partícules recoberta d'or (b) presenten un pic important al voltant de 340 nm.

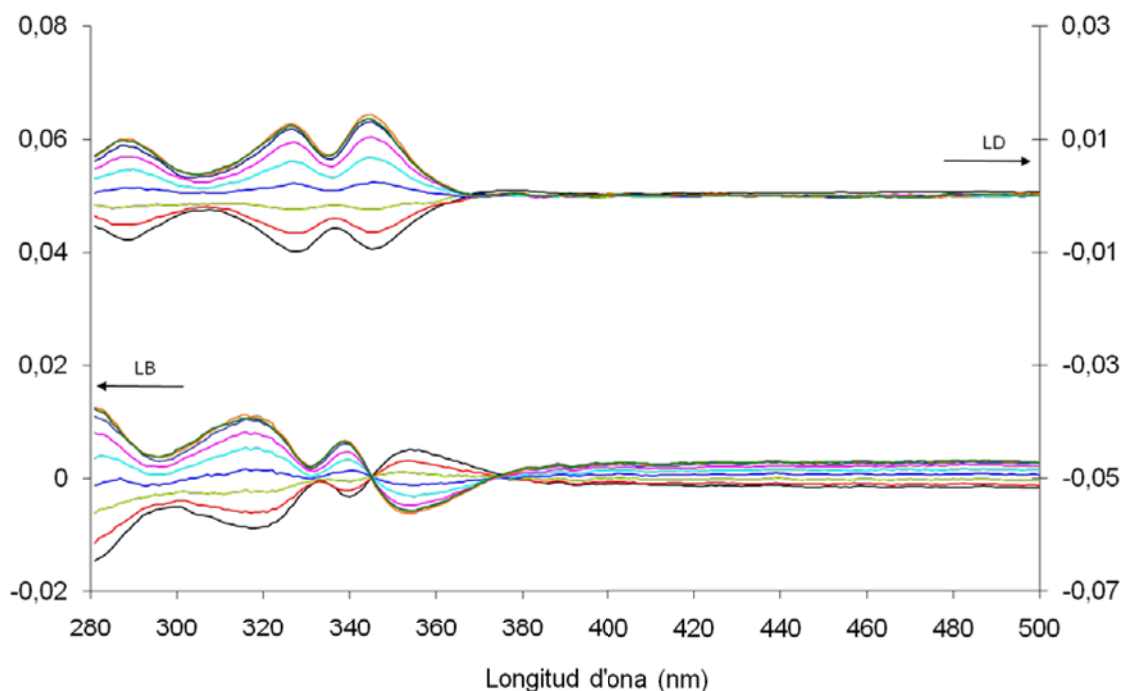
A l'espectre corresponent a la capa de partícules (a), s'endevina un petit màxim cap a 700nm. Mentre que les corbes de la monocapa de partícules coberta d'or (b) i de la capa d'or sobre substrat net (c) mostren un pic, de molt poca amplitud, a 590nm i 564nm, respectivament.

Els pics de les corbes (b) i (c) a la regió del groc són deguts a l'absorció de plasmó de l'or i la seva posició és consistent amb el valor de 550nm trobat a la literatura [NAB05] per l'absorció de plasmó de nanopartícules d'or de 2.4nm. En la corba de la monocapa de partícules coberta d'or (b), el pic es veu desplaçat cap a la dreta respecte a la posició que presenta per a la capa d'or (c). Això és degut principalment a l'increment de l'índex de refracció local al voltant de les partícules [LEE06].

Per altra banda, els màxims d'absorció observats a 340nm i a 700nm estan relacionats amb l'acoblament d'ones difractades per la xarxa hexagonal de partícules, que actua com una reixeta de difracció 2D, amb els modes propis del cristall 2D. Aquest acoblament comporta pèrdues d'energia electromagnètica a l'ambient donant lloc a pics a l'espectre d'extinció. Per a una xarxa hexagonal bidimensional, aquests pics haurien d'estar situats a 335nm i 670nm [POR08] per les ones difractades de primer i segon ordre, respectivament. Això és consistent amb les posicions dels pics de la corba mesurada per a la monocapa de partícules. A la corba corresponent a la monocapa de partícules recoberta d'or, es veu que el recobriment d'or no altera la posició del pic a 340nm perquè l'estructura de la monocapa de partícules no es veu modificada per la deposició de la capa d'or a sobre.

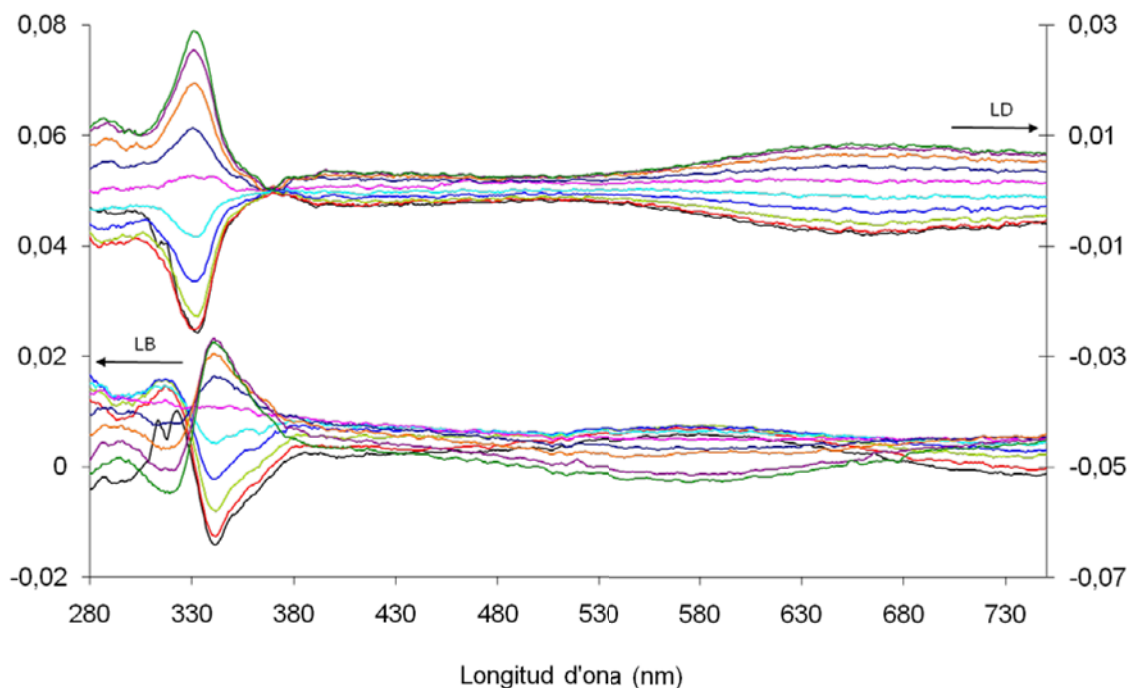
### Mesures d'el·lipsometria

L'el·lipsometria de transmissió [FUK96] permet obtenir mesures de la birefringència lineal i del dicroisme lineal [ART08] dels cristalls bidimensionals. L'obtenció de valors de la birefringència lineal i del dicroisme lineal diferents de zero significa que la velocitat de propagació de la llum i l'absorció al material, respectivament, depenen de la direcció de propagació de la llum: els cristalls són òpticament anisotròpics.



**Figura 14:** Espectres de la birefringència lineal (LB, eix de l'esquerra) i el dicroisme lineal (LD, eix de la dreta) d'una monocapa de partícules a diferents angles azimutals, de 0° a 90°, cada 10°, començant des de sota. Les mesures entre 500nm i 750nm no mostraven cap pic.

Les mesures realitzades de la birefringència i del dicroisme lineals es mostren a la figura 14 i la figura 15. Els pics dels espectres de la birefringència i del dicroisme lineals de la monocapa de partícules (figura 14) indiquen que la mostra és òpticament anisòtropa. En els espectres corresponents a la monocapa de partícules recoberta d'or (figura 15) apareixen pics nous, a més dels que apareixen als de la monocapa sense recobrir. Aquests pics nous s'atribueixen a l'absorció de plasmó de l'or. A més, quan la capa de partícules està recoberta d'or, els pics són més amples i d'una amplitud major, pràcticament el doble. Així doncs, la deposició d'una capa d'or fa augmentar l'anisotropia original de la mostra.



**Figura 15:** Espectres de la birefringència lineal (LB, eix de l'esquerra) i el dicroisme lineal (LD, eix de la dreta) d'una monocapa de partícules recoberta d'or a diferents angles azimutals, de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ , cada  $10^\circ$ , començant des de sota.

L'origen de l'anisotropia observada en la monocapa de partícules podria ser el procés de transferència de la monocapa de Langmuir al substrat. Podria ser que l'eix de l'anisotropia estès relacionat amb la direcció d'extracció del substrat de l'aigua. Per comprovar això, en el futur, es podria provar a realitzar la transferència de la monocapa al substrat pel mètode de Langmuir-Schaeffer (aproximant el substrat a la monocapa horitzontalment) [GAI66]. Aleshores, si l'origen de l'anisotropia és la direcció d'extracció, la mostra obtinguda per aquest mètode hauria de ser isòtropa. En el cas que es comprovés que l'anisotropia prové del mètode de transferència, també es podria variar la velocitat d'extracció del substrat de l'aigua per intentar modificar la magnitud de l'anisotropia.

## **V. CONCLUSIONS**





## Conclusions

Mitjançant la formació de monocapes de Langmuir i Langmuir-Blodgett, s'han realitzat diferents tipus d'estudis, presentats en els capítols anteriors, a partir dels quals s'ha arribat a les següents conclusions:

### 1. Conclusions del segon capítol:

En els experiments explicats al segon capítol, s'ha trobat que les imatges de les cel·les de cristall líquid presenten estructures similars a les que es poden observar amb microscòpia d'angle Brewster a les monocapes de Langmuir corresponents abans de ser transferides sobre les plaques per a formar les cel·les, independentment de les condicions d'il·luminació i temperatura a les que es forma la capa LB.

Per tant, les monocapes de Langmuir de 8Az3COOH es transfereixen bé als vidres hidrofílics mitjançant la tècnica de Langmuir-Blodgett. A més, les cel·les de cristall líquid formades permeten visualitzar les monocapes transferides amb un microscopi òptic amb polaritzadors creuats.

Per altra banda, malgrat la fotosensibilitat de les monocapes de Langmuir de 8Az3COOH, no s'ha observat cap efecte de les condicions d'il·luminació sobre les cel·les de cristall líquid. En canvi, en el cas de les monocapes de 8Az3COOH en la interfase cristall líquid nemàtic/aigua, sí que s'observa fotosensibilitat. Així doncs, la manca de fotosensibilitat de les cel·les és, segurament, deguda al fet que les molècules de 8Az3COOH estan fixades al vidre, ja que això pot impedir que l'estructura de la monocapa variï segons les condicions d'il·luminació si les molècules no tenen prou espai com per a que es produeixi la isomerització.

A més, en el cas que les cel·les fossin fotosensibles, degut al tipus d'ancoratge que indueixen els dos isòmers, s'esperaria que el canvi en la birefringència fos petit, pot ser pràcticament imperceptible. Per això, en un futur, caldria realitzar mesures quantitatives de la birefringència per assegurar-se de que no es produeix cap canvi.

### 2. Conclusions del tercer capítol:

Pel que fa als experiments presentats en el tercer capítol, s'han preparat monocapes de Langmuir de 8Az3COOH sota llum ambient per estudiar l'evolució amb el temps de les estructures i dels defectes presents en els dominis de la fase *trans*. En concret, s'ha analitzat la dinàmica de defectes puntuals units per parets apareguts en el procés de fusió de dominis tipus splay out i l'evolució de les estructures allargades presents a les regions extenses de fase *trans*.

En l'anàlisi de la dinàmica de defectes en les fusions, s'ha trobat un règim lineal, on domina la reducció de l'energia de línia de la paret que uneix els defectes, i un règim no lineal, on domina l'atracció entre els defectes. Mentre que en el cas de les estructures allargades de les regions extenses de fase *trans*, només s'ha observat el règim lineal.

La dinàmica de defectes trobada és similar a la de les parelles de defectes units per parets de les capes de cristall líquid esmèctic C, però lliure de la dependència en el gruix observada en aquestes capes.

Per altra banda, l'anàlisi de les imatges BAM de la monocapa ha permès extreure la variació del camp molecular en travessar la paret que uneix els defectes, a partir de la qual s'ha estimat el valor de l'energia de línia de les parets.

Mitjançant aquesta anàlisi, s'ha pogut obtenir una estimació de paràmetres materials del sistema com el coeficient de fregament efectiu, relacionat amb la viscositat rotacional de la monocapa. Els valors trobats amb aquestes estimacions són compatibles amb els obtinguts de manera independent per altres investigadors.

### 3. Conclusions del quart capítol:

Amb els experiments presentats al quart capítol, s'ha aconseguit transferir capes de Langmuir-Blodgett ordenades de partícules de diòxid de silici esfèriques sobre diferents tipus de substrats. S'ha analitzat l'ordre dels cristalls bidimensionals formats d'aquesta manera trobant que, malgrat les dislocacions que destrueixen l'ordre posicional, l'ordre orientacional a les mostres decau lentament amb una longitud de coherència de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ .

La caracterització realitzada al Departament de Física Aplicada i Òptica ha mostrat que els cristalls són òpticament anisotròpics, presentant birefringència i dicroisme lineals. També s'ha vist que l'evaporació d'una capa d'or sobre la LB de partícules incrementa l'anisotropia de la mostra: el recobriment d'or no només augmenta la magnitud de l'anisotropia òptica, sinó que també fa aparèixer noves bandes birefringents i dicroiques en el cristall fotònic.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [ARC08] C. Arcos, K. Kumar, W. González-Viñas, R. Sirera, K. M. Poduska, A. Yethiraj; *Physical Review E* **77**, 050402 (2008).
- [ART08] O. Arteaga, Z. El-Hachemi, A. Canillas; *Physica Status Solidi (a)* **205**, 797 (2008).
- [BLA96] D. Blaudez, J. M. Turllet, J. Dufourcq, D. Bard, T. Buffeteau, B. Desbat; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92**, 525 (1996).
- [BRA02] J. M. Brake, N. L. Abbott; *Langmuir* **18**, 6101 (2002).
- [BRU08] J. Brugués, J. Ignés-Mullol, J. Casademunt, F. Sagués; *Physical Review Letters* **100**, 037801 (2008).
- [BUL02] H. A. Bullen, S. J. Garrett; *Nano Letters* **2**, 739 (2002).
- [BUR06] P. Burriel, J. Ignés-Mullol, R. Reigada, F. Sagués; *Langmuir* **22**, 187 (2006).
- [CAS96] B. D. Casson, R. Braun, C. D. Bain; *Faraday Discussions* **104**, 209 (1996).
- [CHA95] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky; *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press (1995).
- [CHO06] W. M. Choi, O. O. Park; *Nanotechnology* **17**, 325 (2006).
- [CRU04] J. Crusats, R. Albalat, J. Claret, J. Ignés-Mullol, F. Sagués; *Langmuir* **20**, 8668 (2004).
- [CRU05] J. Crusats, R. Albalat, J. Claret, J. Ignés-Mullol, R. Reigada, F. Sagués; *The Journal of Chemical Physics* **122**, 244722 (2005).
- [DEC82] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir; *Applied Physics Letters* **41**, 377 (1982).
- [DER09] S. R. Derkach, J. Krägel, R. Miller; *Colloid Journal* **71**, 1 (2009).
- [DUC90] D. Ducharme, J. J. Max, C. Salesse, R. M. Leblanc; *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 1925 (1990).
- [DYN01] P. Dynarowicz-Łątka, A. Dhanabalan, O. N. Oliveira Jr.; *Advances in Colloid and Interface Science* **91**, 221 (2001).
- [EIS96] K. B. Eisenthal; *Chemical Reviews* **96**, 1343 (1996).
- [FAN99] J. Y. Fang, U. Gehlert, R. Shashidar, C. M. Knobler; *Langmuir* **15**, 297 (1999).

- [FAZ98] V. S. U. Fazio, L. Komitov, S. T. Lagerwall; *Liquid Crystals* **24**, 427 (1998).
- [FED97] A. Feder, Y. Tabe, E. Mazur; *Physical Review Letters* **79**, 1682 (1997).
- [FIS94] T. M. Fischer, R. F. Bruinsma, C. M. Knobler; *Physical Review E* **50**, 413 (1994).
- [FRA58] F. C. Frank; *Discussions of the Faraday Society* **25**, 19 (1958).
- [FRE00] W. Frey, C. K. Woods, A. Chilkoti; *Advanced Materials* **12**, 1515 (2000).
- [FUK96] T. Fukazawa, Y. Fujita; *Review of Scientific Instruments* **67**, 1951 (1996).
- [GAI66] G. L. Gaines Jr.; *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience (1966).
- [GEN93] P. G. de Gennes, J. Prost; *The Physics of Liquids Crystals* (2a ed.). Oxford University Press (1993).
- [GHE99] G. S. He, S. H. Liu; *Physics of Nonlinear Optics*. World Scientific (1999).
- [HAT05] E. Hatta, T. M. Fischer; *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 2801 (2005).
- [HEN91] S. Hénon, J. Meunier; *Review of Scientific Instruments* **62**, 936 (1991).
- [HIN89] G. A. Hinshaw Jr., R. G. Petschek; *Physical Review A* **39**, 5914 (1989).
- [HON91] D. Hönl, D. Möbius; *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 4590 (1991).
- [HOW06] J. A. Howarter, J. P. Youngblood; *Langmuir* **22**, 11142 (2006).
- [HUN94] R. J. Hunter; *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press (1994).
- [ICH00] K. Ichimura; *Chemical Reviews* **100**, 1847 (2000).
- [IGN04] J. Ignés-Mullol, J. Claret, F. Sagués; *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 612 (2004).
- [IGN05] J. Ignés-Mullol, J. Claret, R. Albalat, J. Crusats, R. Reigada, M.T. Martín Romero, F. Sagués; *Langmuir* **21**, 2948 (2005).
- [IMU73] H. Imura, K. Okano; *Physics Letters* **42A**, 405 (1973).
- [JER91] B. Jérôme; *Reports on Progress in Physics* **54**, 391(1991).
- [JLU00] J. R. Lu, R. K. Thomas, J. Penfold; *Advances in Colloid and Interface Science* **84**, 143 (2000).

- [KAG99] V. M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta; *Reviews of Modern Physics* **71**, 779 (1999).
- [KLE03] M. Kléman, O. Lavrentovich; *Soft Matter Physics. An Introduction*. Springer (2003).
- [KRE95] U. Kreibig, M. Vollmer; *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer (1995).
- [LAN06] L. Landström, D. Brodoceanu, K. Piglmayer, D. Bäuerle; *Applied Physics A* **84**, 373 (2006).
- [LEE06] K. S. Lee, M. A. El-Sayed; *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 19220 (2006).
- [LOC05] N. A. Lockwood, N. L. Abbott; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10**, 111 (2005).
- [LOS84] M. Lösche, H. Möhwald; *Review of Scientific Instruments* **55**, 1968 (1984).
- [MAT05] Mathematica, Version 5.2, Champaign, IL, Wolfram Research, Inc. (2005).
- [MER79] N. D. Mermin; *Reviews of Modern Physics* **51**, 591 (1979).
- [NAB05] A. Nabok, S. Y. Heriot, T. H. Richardson; *Physica Status Solidi (b)* **242**, 797 (2005).
- [OSW05] P. Oswald, P. Pieranski; *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*. Taylor & Francis (2005).
- [PAR92] A. N. Pargellis, P. Finn, J. W. Goodby, P. Panizza, B. Yurke, P.E. Cladis; *Physical Review A* **46**, 7765 (1992).
- [PAU92] M. Paudler, J. Ruths, H. Riegler; *Langmuir* **8**, 184 (1992).
- [PET96] M. C. Petty; *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. Cambridge University Press (1996).
- [PET09] N. Petit-Garrido, J. Ignés-Mullol, J. Claret, F. Sagués; *Physical Review Letters* **103**, 237802 (2009).
- [POR08] S. Portal, M. A. Vallvé, O. Arteaga, J. Ignés-Mullol, A. Canillas, E. Bertran; *Thin Solid Films* **517**, 1053 (2008).
- [PRI06] A. D. Price, D. K. Schwartz; *Langmuir* **22**, 9753 (2006).
- [PRI07] A. D. Price, D. K. Schwartz; *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 1007 (2007).

- [PRI09] A. D. Price, J. Ignés-Mullol, M. A. Vallvé, T. E. Furtak, Y.A.Lo, S. M. Malone, D. K. Schwartz; *Soft Matter* **5**, 2252 (2009).
- [RAS97] W. S. Rasband, *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (1997-2009).
- [REC03] S. Reculosa, S. Ravaine; *Chemistry of Materials* **15**, 598 (2003).
- [RYS91] G. Ryskin, M. Kremenetsky; *Physical Review Letters* **67**, 1574 (1991).
- [SAG95] C. Sagui, R. C. Desai; *Physical Review E* **52**, 2807 (1995).
- [SCH97] D. K. Schwartz; *Surface Science Reports* **27**, 241 (1997).
- [SEK89] T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, Y. Kawanishi, K. Ichimura, K. Aoki; *Macromolecules* **22**, 3505 (1989).
- [SEL93] J. V. Selinger, Z. G. Wang, R. F. Bruinsma, C. M. Knobler; *Physical Review Letters* **70**, 1139 (1993).
- [STO68] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn; *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62 (1968).
- [TAB95] Y. Tabe, H. Yokoyama; *Langmuir* **11**, 4609 (1995).
- [TAB99] Y. Tabe, N. Shen, E. Mazur, H. Yokoyama; *Physical Review Letters* **82**, 759 (1999).
- [TAN02] T. Taniguchi, S. Shinohara, S. Kawaguchi, K. Nagai; *Chemistry Letters* **31**, 1180 (2002).
- [TOM93] H. G. Tompkins; *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press (1993).
- [ULM91] A. Ulman; *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press (1991).
- [VAL09] M. A. Vallvé, J. Ignés-Mullol; *The European Physical Journal E* **30**, 403 (2009).
- [WAL04] D. M. Walba, C. A. Liberko, E. Korblova, M. Farrow, T. E. Furtak, B. C. Chow, D. K. Schwartz, A. S. Freeman, K. Douglas, S. D. Williams, A. F. Klitnick, N. A. Clark; *Liquid Crystals* **31**, 481 (2004).
- [WAN94] Y. Wang, Y. M. Wang, L. K. Patterson; *Review of Scientific Instruments* **65**, 2781 (1994).
- [XIA00] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu; *Advanced Materials* **12**, 693 (2000).
- [YAB87] E. Yablonovitch; *Physical Review Letters* **58**, 2059 (1987).

[YAG06] K. G. Yager, C. J. Barrett; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **182**, 250 (2006).

[YIM03] K. S. Yim, G. G. Fuller; *Physical Review E* **67**, 041601 (2003).