

ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y MOLECULAR DE NANOPARTÍCULAS DISPERSAS EN CRISTALES LÍQUIDOS A PARTIR DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Jonathan Millette¹, Violeta Toader¹, Ezequiel Soulé^{2*}, Laurent-Pierre Scheffer¹, Mathew Hachey¹, R. Bruce Lennox¹, Alejandro D. Rey³ y Linda Reven¹

¹Centro de Estructuras Químicas Auto-ensambladas (CSACS), Departamento de Química, Universidad McGill, 801 Sherbrooke St.W., Montreal, QC H4A3B7 Canada.

²Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET y Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, 7600, Buenos Aires, Argentina.

³Departamento de Ingeniería Química, Universidad McGill, 3610 University Street Montreal, Quebec H3A 2B2, Canada.

*Correo electrónico: ersoule@fi.mdp.edu.ar

Introducción

La modificación de cristales líquidos (CLs) con nanopartículas (NPs) da lugar a materiales con estructuras complejas producto de el ordenamiento molecular del CL, el auto-ensamblado de las NPs y la separación de fases^{1,2}. Se han observado estructuras como bandas birrefringentes^{3,4}, o de tipo red celular^{4,5}. La formación de estas redes celulares requiere que los componentes sean miscibles en la fase isotrópica. Una estrategia para controlar la miscibilidad de NP es la funcionalización mediante ligandos injertados en la superficie de las NPs. Para NPs de oro funcionalizadas con una mezcla de ligandos alquílicos y mesogénicos dispersas en cianobifenilos, la miscibilidad máxima se obtiene para una proporción de ligandos de aproximadamente 50:50^{4,5}. Estas NPs representan un sistema modelo para el estudio de las interacciones CL-NP a nivel molecular a través de resonancia magnética nuclear (RMN). Mediante la aplicación de un modelo termodinámico adecuado puede relacionarse estas propiedades moleculares con parámetros geométricos y de interacción macroscópicos y determinar cuales son los factores moleculares que afectan el comportamiento de fases.

Experimental

Las NPs funcionalizadas con una capa de ligandos mixta (hexanotiol y 4'-(12-Mercaptododecil-oxi)bifenil-4-carbonitrilo) se sintetizaron de acuerdo al método descrito en un trabajo anterior⁶. El CL utilizado fue 4-pentil-4'-ciano-bifenilo (5CB). Las dispersiones se prepararon mezclando ambos componentes en el tubo de RMN usando diclorometano como co-solvente, que luego fue evaporado en vacío a 40° por 24 hs. Los espectros de RMN fueron tomados en un equipo Varian 400. Se midieron espectros para sistemas con ligandos deuterados y con 5CB deuterado.

Resultados y Discusión

Las figura 1 muestran los espectros de RMN a distintas temperaturas y concentraciones de NPs, para mezclas con ligandos deuterados (Fig. 1a) y solvente (5CB) deuterado (Fig. 1b). Según se observó por microscopia óptica, a altas temperaturas el sistema se encuentra en estado isotrópico (singlete en NMR), donde existen algunos agregados, y al disminuir la temperatura primero los agregados se disuelven y luego se produce una separación de fases isotrópica/nemática (doblete en NMR) que da lugar a una morfología

de tipo red celular. La fase nemática genera un doblete en ambos espectros, indicando que los ligandos mesogénicos de las NPs también se orientan en la fase nemática.

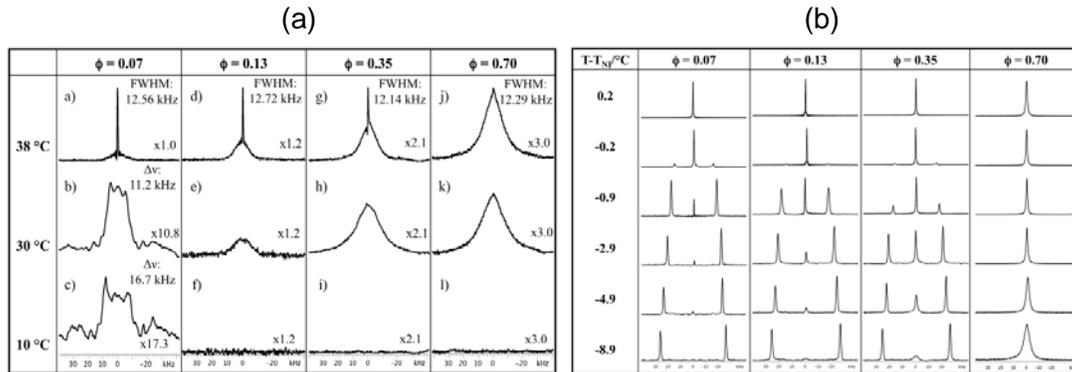


Figura 1. Espectros de RMN Para mezclas LC/NP valores de temperatura y concentración de nanopartículas (ϕ). (a): Ligandos de NP deuterados, (b): CL deuterado

Para la concentración más alta de NPs no se forma fase nemática, mientras que para las concentraciones más bajas la temperatura de transición disminuye levemente con el agregado de NPs. La intensidad relativa del doblete característico del estado nemático se incrementa al disminuir la temperatura y la concentración de NPs. La coexistencia del singlete correspondiente a la fase isotrópica y el doblete de la fase nemática indica la coexistencia entre ambas fases, hecho también observado mediante microscopía óptica. La cantidad de cada fase es proporcional a la altura de cada pico.

Un modelo termodinámico desarrollado previamente^{5,7} fue utilizado para ajustar los datos experimentales de equilibrio de fases. La energía libre del sistema está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{v_f^f}{RT} = \frac{\phi_p}{v_p} \ln(\phi_p) + \frac{\phi_{LC}}{v_{LC}} \ln(\phi_{LC}) + \frac{\phi_p}{v_p} \frac{(4\phi_p - 3\phi_p^2)}{(1-\phi_p)^2} + (\chi + wS^2) a_p \phi_p \phi_{LC} + \frac{1}{2} \frac{\Gamma}{v_{LC}} \phi_{LC} \phi_{LC} S^2 - \frac{\phi_{LC}}{v_{LC}} \ln(Z)$$

donde v y a indican volumen molecular y área por unidad de volumen, $\Gamma = 4.54 T_{NI}/T$ es el parámetro cuadrupolar, Z es la función de partición y los parámetros de interacción $\chi = A+B/T$ y $w = W/T$ son parámetros de ajuste. a_p fue tomado como un parámetro de ajuste extra, ya que como el solvente puede “penetrar” la capa de ligandos, el área efectiva de contacto puede ser mayor que la correspondiente a una esfera perfecta. Los siguientes valores fueron obtenidos del ajuste: $a_p = 1.23$, $A = 0.7776$, $B = -0.1173$, and $W = -0.7026$. El valor de a_p obtenido del ajuste es efectivamente mayor que el correspondiente a una esfera rígida. El valor negativo de B indica temperatura crítica de codisolución inferior, consistente con las observaciones experimentales. El valor negativo de W significa que la presencia de las NPs favorece energéticamente la formación de una fase nemática (este efecto compite con el efecto de dilución), consistente con la correlación observada entre el alineamiento del 5CB y los ligandos de las NPs.

Conclusiones

El comportamiento de fases fue estudiado a nivel macroscópico y molecular mediante el uso de RMN. Se determinó la coexistencia de fases isotrópica-nemática en un rango

significativo de composición y temperatura, observándose que los ligandos de las NPs se alinean con el LC en la fase nemática. El ajuste de los datos mediante un modelo termodinámico revela que el área efectiva de interacción de las NPs es mayor a la de una esfera perfecta y que la fase nemática se ve energéticamente favorecida por la presencia de NPs.

Referencias

- (1) J. Müller, C. Sönnichsen, H. von Poschinger, G. von Plessen, T.A. Klar, J. Feldmann, *Applied Physics Letters*, **81**, 171 (2002).
- (2) P. A. Kossyrev, A. Yin, S. G. Cloutier, D.A.Cardimona, D. Huang, P. M. Alsing, J. M. Xu, *Nanoletters*, **5**, 1978 (2005).
- (3) H. Qi, B. Kinkead, V.M. Marx, H.R. Zhang, T. Hegmann, *Chem Phys Chem*, **10**, 1211 (2010).
- (4) Milette, J.; Cowling, S. J.; Toader, V.; Lavigne, C.; Saez, I. M.; Lennox,R.B.; Goodby, J. W.; Reven, L. *Soft Matter*, **8**, 173 (2012)
- (5) Soulé. E.;Milette, J.; Reven, L.; Rey, A. D. *Soft Matter*, **8**, 2860 (2012).
- (6) Milette, J.; Toader, V.; Reven, L.; Lennox, R. B. *Journal of Material Chemistry*, **21**, 9043-9050 (2011).
- (7) Soulé, E. R.; Reven, L.; Rey. A.D. *Molecular Crystals Liquid Crystals*, **553**, 118 (2012).