Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Memòria justificativa de recerca de les convocatòries BCC, BE, BP, CTP-AIRE, DEBEQ, FI, INEFC, NANOS i PIV

La memòria justificativa consta de les dues parts que venen a continuació:
1.- Dades bàsiques i resums
2.- Memòria del treball (informe científic)

Tots els camps són obligatoris

1.- Dades bàsiques i resums

Nom de la convocatòria

FI

Llegenda per a les convocatòries:

BCC	Convocatòria de beques per a joves membres de comunitats catalanes a l'exterior
BDH	Beques i ajuts postdoctorals del Programa DGR-Henkel KGaA
BE	Beques per a estades per a la recerca fora de Catalunya
BP	Convocatòria d'ajuts postdoctorals dins del programa Beatriu de Pinós
CTP-AIRE	Ajuts per accions de cooperació en el marc de la comunitat de treball dels Pirineus. Ajuts de mobilitat de personal investigador.
DEBEQ (Modalitat A3)	Beques de Cooperació Internacional i Desenvolupament
FI	Beques predoctorals per a la formació de personal investigador
INEFC	Beques predoctorals i de col·laboració, dins de l'àmbit de l'educació física i l'esport i les ciències aplicades a l'esport
PIV	Beques de recerca per a professors i investigadors visitants a Catalunya

Títol del projecte: ha de sintetitzar la temàtica científica del vostre document.
Estudi dinàmic i manipulació de fluxos en monocapes de Langmuir de molècules fotosensibles.

Dades de l'investigador o beneficiari

Nom: Patricia
Cognoms: Burriel Andres

Correu electrònic
patriciaburriel@hotmail.com

Dades del centre d'origen

Universitat de Barcelona

Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

Número d'expedient
2007FI 00924

Paraules clau: cal que esmenteu cinc conceptes que defineixin el contingut de la vostra memòria.
monocapes de Lanmguir, microfluidica, fabricació de dispositius, manipulació de fluxos, microscopia

Data de presentació de la justificació
04/03/2010

Nom i cognoms i signatura
del/de la investigador/a

Visttiplau del/de la responsable de la
sol·licitud

Generalitat de Catalunya
Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa

Resum del projecte: cal adjuntar dos resums del document, l'un en anglès i l'altre en la llengua del document, on s'esmenti la durada de l'acció

Resum en la llengua del projecte (màxim 300 paraules)
Durant el període de gaudiment de la beca, des del dia 9 de març del 2007 fins el dia 8 de març del 2010, s'han dut a terme diferents tipus d'experiments amb sistemes bidimensionals com són les monocapes de Langmuir. Inicialment es va començar per l'estudi i la caracterització d'aquests sistemes experimentals, tant en repòs com en dinàmic, com és l'estudi de la reposta col•lectiva molecular de dominis d'un azoderivat fotosensible al rotar el pla de polarització mentre es mante sota il•luminació constant i els estudis de sistemes bidimensionals al collapse que es poden relacionar a les propietats viscoplàstiques dels sòlids. Una altra via d'estudi és la reologia d'aquests sistemes bidimensionals quan flueixen a través de canals. Arrel del sistema experimental més simple, una monocapa fluint per un canal, s'ha observat i estudiat l'efecte coll d'ampolla. Un cop assolit i estudiat el sistema més senzill, s'han aplicat tècniques més complexes de fabricació per fotolitografia per fer fluir monocapes de Langmuir per circuits on hi ha un gran contrast de mullat. Un cop aquests circuits es van implementar satisfactòriament en un sistema pel control de fluxos bidimensionals, es posen de manifest les possibles aplicacions futures d'aquests sistemes per l'estudi i el desenvolupament de la microfluídica bidimensional.

Resum en anglès (màxim 300 paraules)
During the period of using of the scholarship, from the ninth of March of the 2007 to the eight of March of the 2010, it has been done different kind of two dimensional system experiments, as such Langmuir monolayers. In the beginning, it was the study and characterization of these experimental systems, even in rest or dynamics, as such the study of the collective molecular response of a photosensitive azoderitvative domains when the polarization plane is being rotated under constant irradiation and studies of collapsed two dimensional systems, because they can relate or connect with viscoplastic properties of solid materials. Other study way is the rheology of these kind of systems when they flow through a channels. Due to this simple experimental system, a monolayer flowing through a channel, it has been observed and studied the bottleneck effect. After that, it has been applied more complexes fabrication techniques based on photolithography for fabricating circuits based on wettability contrast. After implementation in the experimental system for controlling two dimensional systems, it has been opened a new world of futures applications for studying and development of a new field: two-dimensional microfluidics.

Resum en anglès (màxim 300 paraules) – continuació -.

2.- Memòria del treball (informe científic sense limitació de paraules). Pot incloure altres fitxers de qualsevol mena, no més grans de 10 MB cadascun d'ells.

INFORME FINAL CONTRACTE:

Introducció: Les monocapes de Langmuir

Las monocapes de Langmuir són capes monomoleculars formades per molècules amfifiliques situades sobre la interfase aire/solució aquosa. Aquests materials amfifilics posseeixen un cap hidrofílic (com per exemple, grups àcid o alcohol), que interacciona amb la subfase aquosa, i una cua hidrofòbica. També es poden utilitzar alguns polímers i macromolècules.

Aquestes capes monomoleculars es formen quan una solució de molècules amfifíliques (insolubles en aigua) en un solvent volàtil, per exemple cloroform o hexà, és dipositada sobre la superfície de l'aigua. Quan el solvent s'evapora, queda formada una capa monomolecular per aquestes molècules. Aquests sistemes són models per estudiar l'ordenació en dues dimensions, ja que les molècules poden formar sistemes ordenats a longituds d'escala mesoscòpica. L'interès principal prové de la possibilitat de modificar aquest ordre i adaptar-lo a necessitats particulars. Per exemple, canvis locals en la monocapa poden utilitzar-se per controlar les propietats de mullat o fins i tot induir el moviment del fluid en dispositius microfluidics.

Els paràmetres principals per tal de caracteritzar aquests sistemes són la pressió superficial, l'àrea molecular i la temperatura. La pressió superficial o lateral és la diferència entre la tensió superficial de l'aigua pura (γ_0) i la tensió superficial del sistema aigua-monocapa (γ), $\Pi=\gamma_0-\gamma$. Aquesta reducció de la tensió superficial té unitats de força dividida per unitat de longitud, normalment [mN/m]. L'àrea molecular es defineix com la superfície que ocupa una molècula i habitualment les unitats són [$Å^2$/molècula].

La caracterització termodinàmica d'aquestes monocapes es fa mitjançant isotermes pressió superficial (Π)- àrea molecular, ja que revelen l'existència de diferents estats de agregació. Els diferents estats són bàsicament deguts a les interaccions entre les cues hidrofòbiques de les molècules i les que hi ha entre el cap polar i la subfase. La interacció cua-cua depèn de la colocació espacial de la cua a la interfase (per exemple, en aquells compostos que poden presentar isomerització hi haurà diferent tipus d'interacció entre les cues de l'isòmer Z, que entre les cues de l'isòmer E) i de les atraccions i repulsions entre els àtoms de les cues (Forces de Van der Waals).

La interacció cap-subfase té en compte la polaritat del cap (pot trobar-se en forma iònica o neutre) i la subfase (aigua, dissolució iònica o bé un altre tipus de compost). Depenent de les forces d'atracció o repulsió, l'anclatge de la molècula a la subfase serà més o menys fort, afavorint estats més o menys agregats.

Un exemple que pot il·lustrar aquests estats d'agregació són els fosfolípids. A les isotermes es troben les evidències d'aquests estats. Per àrees moleculars al voltant de 100 $Å^2$/molècula, la monocapa es troba en fase gasosa, és a dir, la separació entre molècules es tant gran que es pot considerar que hi ha absència d'interaccions entre molècules. A mesura que es va disminuint l'àrea molecular apareix un altra fase, la fase expandida o líquid expandit (LE), on el grau d'ordenació de les molècules augmenta fins a arribar a fases condensades o líquid condensat (LC), ja què les interaccions entre les molècules obliga a optimitzar la col·locació de les molècules formant mesofases. Si es contínua reduint l'àrea molecular, s'obtenen estats de major ordenació, la fase sòlida (S), que equival al major grau d'empaquetament que poden assolir les molècules abans d'arribar al col·lapse, que dóna lloc a agregacions tridimensionals irreversibles(Fig.1).

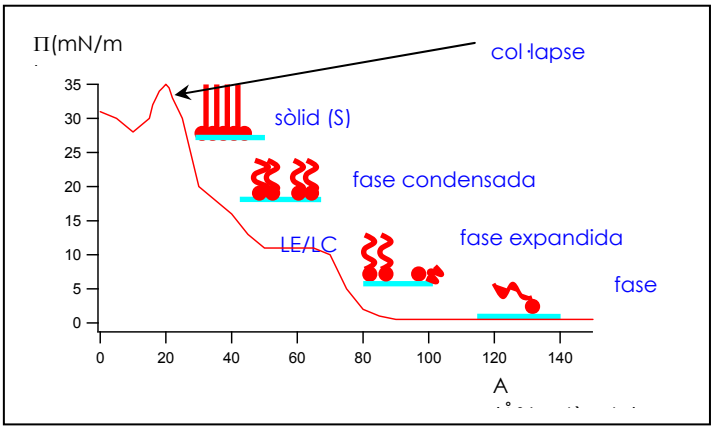


Figura 1. Isoterma pressió superficial-àrea molecular d'un lípid. Representació esquemàtica dels diferents estats d'agregació.

Les mesofases en monocapes de Langmuir de lípids típics són inalterables per modestes pertorbacions externes degut a la rigidesa de la seva ordenació hexàtica (és a dir, tot i que l'ordre posicional és de curt abast, hi ha un cert ordre orientacional de llarg abast) inherent a l'organització bidimensional d'amfífils simples.

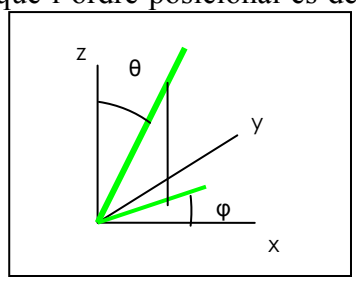


Figura 2. Esquema de l'orientació de la cua d'una molècula.

Aquesta orientació de la cua es pot descriure amb dos

angles: el polar i l'azimutal. L'angle polar es refereix a la inclinació respecte de la vertical i l'azimutal es refereix a l'angle que es forma entre la projecció de la cua sobre la interfase i una direcció de referència (Fig.2).

CAPÍTOL 1: PRECESSIÓ COL·LECTIVA MOLECULAR INDUÏDA PER IL·LUMINACIÓ ROTATÒRIA EN MONOCAPES DE LANGMUIR FOTOSENSIBLES

És menys comú trobar-se amb mesofases bidimensionals lliures d'aquesta ordenació hexàtica. Típicament, aquestes es troben utilitzant materials que són mesògens en volum. Un exemple interessant és una família d'àcids carboxílics saturats amb un grup azobenzè a la cadena alquílica. En concret, en el present treball, s'ha utilitzat el compost *àcid 4-(4-((4-octilfenil)azo) fenoxi) butanoic* (8Az3COOH) (Fig.3). El grup azo (N=N) a la seva estructura, permet l'existència de dos isòmers: l'isòmer cis i l'isòmer trans.

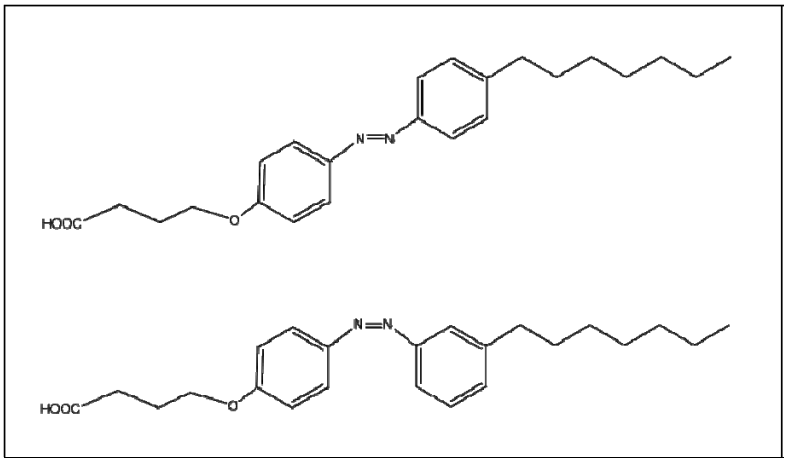


Figura 3. Estructura química del compost 8Az3COOH. Esquerra: isòmer Z o cis. Dreta: isòmer E o trans.

L'altra fenomen important en aquest tipus de compostos és la capacitat de l'isòmer trans(E) de formar agregats quan es troben confinats en un entorn bidimensional. Bàsicament hi ha de dos tipus d'agregats: els J-agregats i els H-agregats. L'existència d'aquests agregats es posa de manifest en mesures d'espectroscòpia d'UV-visible.

En els J-Agregats hi ha un desplaçament de la banda d'absorció cap a longituds d'ona més grans respecte la banda d'absorció de les molècules sense agregar. En aquest tipus d'agregació la posició de les cues de les molècules s'inclina (interacció cap-cua) respecte a la posició original de les cues. Amb aquesta estructura s'optimitza la captació de llum, és a dir, les molècules absorbeixen a energies més baixes. Un exemple d'aquest tipus d'agregats seria l'empaquetament que adquireixen les molècules de clorofil·la a les fulles per maximitzar la captació de llum per dur a terme la fotosíntesis. Les molècules

es coordinen per ponts d'hidrògen amb el grup carbonil d'una molècula veïna en la direcció perpendicular al pla del macrocicle.

En canvi, en els H-agregats la banda d'absorció es desplaça cap a longituds d'ona més petites, ja què hi ha una col·locació paral·lela de les cues (interacció cua-cua), disminuint la fotosensibilitat de les molècules, absorbint a energies més altes. En concret, les molècules trans del compost utilitzat formen H-Agregats.

Quan es diposita una solució de 8Az3COOH que ha estat guardada a les fosques durant 3 dies s'obtenen monocapes on gairebé el 100% de les molècules es troben en conformació trans. Les monocapes del compost trans pur mostren mesofases amb una gran fluïdesa a baixes pressions superficials. Això es degut a que el valor de l'àrea molecular és elevat (al voltant de 35$Å^2$/molècula) i permet que la cadena alquílica pugui tenir oscil·lacions en el camp azimutal. Això dóna lloc a un sistema molt sensible a modestes pertorbacions en els paràmetres de control, és a dir, canvis apreciables en l'ordre molecular poden ser induïts sense que hi hagi cap canvi de fase. A la figura 4a esta dibuixada la isoterma d'una monocapa trans. Per àrees moleculars de l'ordre de 50 $Å^2$/molècula hi ha una coexistència de fase gas i fase condensada (LC). A mesura que l'àrea molecular disminueix, la fase gas desapareix i només queda la fase condensada fins a arribar a la transició de fase (plateau) des de la fase condensada cap una fase més rígida, una fase hexàtica. Si es continua reduint l'àrea molecular arribem al col·lapse de la monocapa.

Per obtenir monocapes on les molècules es trobin gairebé al 100% en la conformació cis, s'ha de dipositar una solució de 8Az3COOH sobre la superfície de l'aigua i irradiar-la amb llum ultraviolada. Les monocapes del compost cis pur són fases expandides i les isotermes no mostren cap transició de fase. A més a més, la configuració cis altera la naturalesa amfifílica del compost. En aquesta conformació hi ha un elevat moment dipolar, incrementant la seva solubilitat en la subfase(Fig. 4b).

Però entre els dos extrems, existeix un cas intermedi més interessant. Les monocapes d'aquest estat intermedi presenten una isoterma intermèdia entre els dos casos anteriors (Fig. 4c). Dipositant una mescla dels dos d'isòmers hi ha una separació de fases espontània, donant lloc a dominis circulars amb textures internes (formades majoritàriament per isòmer trans) envoltades de fase isòtropa (isòmer cis). Aquests dominis circulars presenten diferents configuracions, que bàsicament depenen del camp

azimutal al voltant d'un defecte o singularitat que habitualment es troba centrat, ja que es considera l'angle polar fixe. Aquesta assumpció es pot fer per condicions de pressió superficial constant on la variació de l'angle polar és pràcticament negligible.

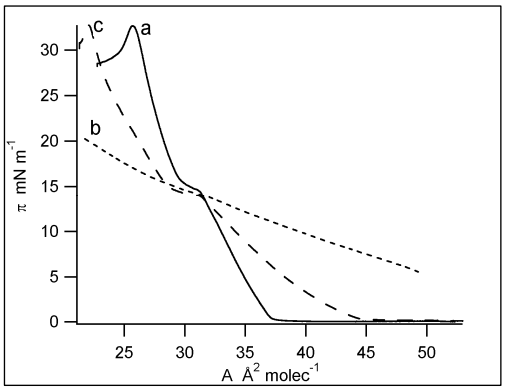


Figura 4. Isotermes del 8Az3COOH. a) trans pur, b) cis pur, c) mescla isòmers trans- cis.

Gairebé totes les diferents configuracions són caracteritzades per la distribució regular de l'orientació molecular al voltant del defecte o singularitat, que es pot trobar dins del domini o bé a la seva frontera. Les textures o configuracions depenen de la mida del domini i dels paràmetres de control de la monocapa (pressió superficial i temperatura).

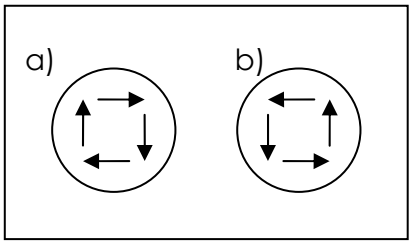


Figura 5. Representació del camp azimutal en dominis bend. a) Horari. b) Antihorària.

Per baixes temperatures (al voltant de 20-25ºC) i pressions superficials baixes, la configuració que s'obté per diàmetres de gota al voltant de 50-150μm és la de **bend**. En aquesta textura, el camp azimutal es disposa de forma circular al voltant d'un punt singular central i es manté amb la mateixa orientació a l'extrem del domini. A causa de la naturalesa aquiral del compost, es poden observar una quantitat igual de gotes amb una orientació horària (igual sentit de gir que les agulles de rellotge) i antihoràri (sentit de gir contrari a les agulles de rellotge) (Fig. 5).

Quan la temperatura augmenta (a partir de 30ºC), s'obtenen diferents configuracions. Si la mida dels dominis és gran (diàmetre de gota superior a 400μm), no hi ha una simetria definida i la gota no presenta cap punt singular. Aquesta configuració s'anomena **Smèctic-C**. Al disminuir el diàmetre, bàsicament apareixen dues textures, diferenciades per la posició del defecte o punt singular. Si aquests es troba a la frontera de la gota, la configuració s'anomena **boojum**. Aquesta configuració apareix a pressions superficials intermèdies ($\pi \approx$ 5mN/m) i per dominis de diàmetres al voltant de 250-350μm. En aquest

cas el camp azimutal es disposa al voltant del defecte de forma radial, dirigit cap endins (boojum in) o bé cap a la frontera (boojum out) (Fig. 6).

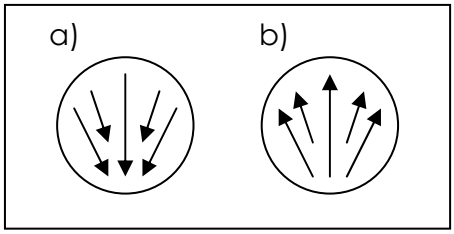


Figura 6. Representació del camp azimutal en dominis boojum. a) boojum in. b) boojum out.

Quan el punt singular es troba centrat a la gota, per temperatures altes, els azimuts es disposen en configuracions en espiral, és a dir, amb una orientació bend al voltant del punt singular central i gradualment, els azimuts van girant a una orientació radial cap a l'extrem de la gota. A aquest tipus de configuració les hem anomenat configuracions **splay**. Si els azimuts van dirigits cap a la frontera, la configuració s'anomena splay-out. En canvi, quan els azimuts van dirigits cap al defecte, s'anomena splay-in. La configuració splay-out es troba afavorida a pressions superficials baixes, mentre que la de splay-in ho és a pressions superficials altes. A més a més, com en el cas del bends, degut a la naturalesa aquiral del compost, la distorsió bend al voltant del defecte pot ser horària o antihorària.

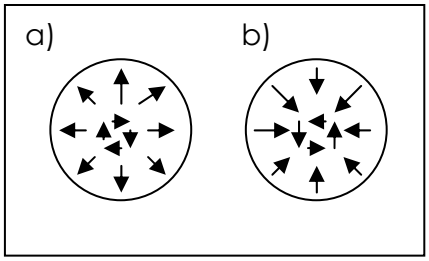


Figura 7. Representació azimuts a) Splay-out (quiralitat del defecte horària). b) Splay-in (quiralitat del defecte anti-horària).

Un altra qüestió interessant a les monocapes de 8Az3COOH de les mescles dels dos isòmers és la possibilitat de trencar la simetria axial de les textures de les gotes trans de forma reversible irradiant amb llum linealment polaritzada. En aquests experiments hi té lloc una reorientació col·lectiva, que segueix un camí molt ben definit, però que és sensible a la configuració inicial de la gota. Aquesta reorientació dóna lloc a un estat foto-alineat, on la gota es divideix en dos semicercles per un diàmetre paral·lel a la polarització de la llum. A cada costat, les molècules es troben perpendiculars a la

polarització, amb les cues dirigides cap al diàmetre divisor. Aquesta fotoorientació es pot entendre en termes de l'acoblament entre el camp orientacional i el composicional, que té en compte la capacitat dels grups azobenzènics per formar H-Agregats, per disminuir la seva fotosensibilitat.

Procediment experimental

Preparació i control de les monocapes:

Les monocapes són preparades dipositant una solució de 1mM de mescla foto-estacionària (aproximadament 40% isòmer *cis* i 60% isòmer *trans*) del compost 8Az3COOH en cloroform (Baker, p.a). Les mescles fotoestacionàries es preparen deixant les solucions del compost sota llum ambient durant aproximadament un parell de dies.

La solució és dipositada sobre la interfase aire-aigua (Aigua MilliQ amb una resistivitat de 18MΩm), mitjançant una xeringa Hamilton de 50µl. Després de la deposició, s'esperen entre 5-10 minuts per l'evaporació del cloroform i per assolir l'equilibri en el sistema. Mitjançant aquest procediment s'obtenen gotes circulars *trans* amb una organització axisimétrica del camp molecular i una singularitat al punt central. Les gotes es troben envoltades per un medi de fase isòtropa *cis*. Tots els experiments s'han dut a terme a 35ºC i a una pressió superficial de 1mN/m. Per monitoritzar i controlar la temperatura de la subfase s'utilitza un termistor miniaturitzat i envoltat amb una càpsula de tefló. L'àrea superficial de la monocapa s'ajusta amb dues barreres de Tefló i la pressió superficial es mesura utilitzant una placa de Wilhelmy de paper de filtre agafada a una electrobalança R&K. El sistema es controla mitjançant un software dissenyat amb Labview.

Sota aquestes condicions experimentals, la configuració estable de les gotes de fase trans és la de splay-out. Encara que aquests dominis s'alineen sota la irradiació aplicada, l'estructura foto-alineada és menys estable que la que s'obté amb dominis splay-in. És possible obtenir gotes splay-in metaestables a llarg temps sota les condicions experimentals esmentades anteriorment, per aplicació d'un pic de pressió per sobre de 10mN/m a la monocapa acabada de dipositar.

Per irradiar aquests dominis trans, s'utilitza llum linealment polaritzada. Aquesta llum linealment polaritzada amb una longitud d'ona de 480±5nm il·lumina sobre una àrea de

$0.25cm^2$ amb una densitat de $0.5mW \cdot cm^{-2}$. Un cop l'àrea il·luminada es troba a l'estat foto-alineat, es fa variar el pla de polarització per rotació del polaritzador a una velocitat angular constant, en un rang de 0.5 a 40º/seg.

Tots els resultats d'aquest treball corresponen a gotes splay-in d'un diàmetre de 200±20 μm.

Visualització i tractament d'imatges a les monocapes:

Les imatges de la monocapa són obtingudes mitjançant un microscopi d'angle Brewster (BAM), que permet monitoritzar en temps real l'ordenació molecular en el pla. L'aplicació d'aquesta tècnica a l'estudi de les mesofases, revela les diferencies espacials en la reflectivitat de la monocapa, que poden ser correlacionades amb les modulacions a la orientació molecular.. Les imatges de les textures foto-alineades es digital·litzen i s'analitzen amb un software de domini públic, Image-J. Típicament, les textures foto-alineades són observades amb l'analitzador del BAM a prop del pla d'incidència de la llum. Degut a això, els azimuts oposats a cada semicercle en la gota foto-alineada tenen la mateixa reflectivitat; en canvi la línia divisòria té la reflectivitat oposada.

Els nivells de gris d'imatges digitalitzades poden ser relacionats amb l'orientació local del camp azimutal.

Resultats i discussió:

Estudi de la configuració foto-alineada:

Com s'ha comentat abans, les configuracions dels dominis són splay-in. En aquesta configuració les cues estan orientades cap endins del domini, girant al voltant de la singularitat en el sentit de les agulles del rellotge (quiralitat horària) o bé en sentit contrari a aquestes (quiralitat antihoràri).

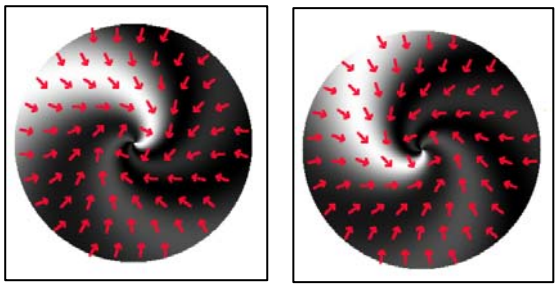


Figura 8. Representació de l'orientació azimutal depenent de la quiralitat del punt singular. Esquerra: Splay-in amb quiralitat del defecte horària. Dreta: Splay-in amb quiralitat del defecte anti-horària.

Quan s'il·lumina un domini circular (concretament un splay-in, Fig. 8) es foto-alinea dividint la gota en dos semicercles separats per una línia divisòria . Aquesta línia o paret no és del tot recta: es troba trencada en dues meitats que s'agafen al voltant del defecte central a la gota (Fig. 9). La quiralitat del defecte central es pot veure clarament, seguint d'esquerra a dreta una imatge BAM d'una textura foto-alineada horitzontalment, com un esglaó que va cap a dalt, quan la quiralitat és antihoràri, i cap a baix, quan és horària.

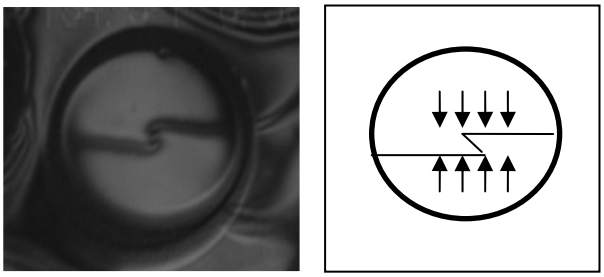


Figura 9: Esquerra: Domini splay-in (isòmer trans) foto-alineat per llum linealment polaritzada. Quiralitat defecte antihorària. Analitzador a 14º i el polaritzador a 0º. Dreta: Representació esquemàtica de l'orientació del azimuts en la configuració foto-alineada.

La durada de l'exposició del sistema a la llum no altera significativament les propietats del material. Per comprovar això, s'han comparat les respostes dinàmiques entre gotes que han sofert varis cicles de foto-alineació/relaxació (és a dir, desprès de foto-alinear el domini, apagar la llum i deixar que el domini torni a la seva configuració inicial de splay-in) amb gotes que són irradiades un únic cicle i s'ha trobat que no hi ha un error significatiu.

Velocitats angulars petites

Per velocitats angulars petites (inferiors a 10º/seg), l'estructura foto-alineada gira seguint la rotació del pla de polarització. És a dir, la paret divisòria de la textura foto-alineada gira amb el camp molecular sobre cada semicercle i les cues estan orientades perpendicularment a la paret. La forma de la paret es troba condicionada per la gota splay-in de partida, abans de la irradiació. Per tant, és possible caracteritzar la textura de la gota a qualsevol temps, especificant l'orientació de la paret divisòria respecte a l'orientació inicial.

Velocitats angulars altes:

Quan es treballa a velocitats angulars altes, per valors superiors a 20º/seg, la fotoalineació queda completament anul·lada. Amb l'ajut de les imatges BAM, es pot

veure que la paret divisòria s'eixampla i el contrast es debilita, assemblant-se a una textura no irradiada. En aquest règim, el comportament dinàmic es basa en pulsacions del camp orientacional.(Fig.10)

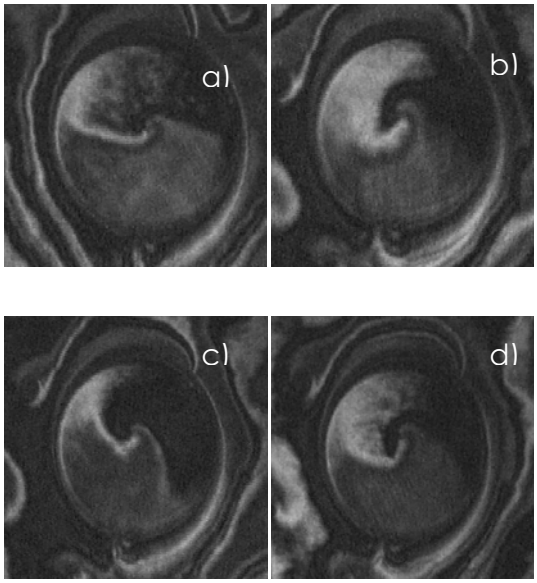


Figura 10. Imatges de les pulsacions del camp orientacional en un domini circular. a) Domini splay-in foto-alineat . b) Angle polaritzador: 80.6º. c) Angle polaritzador: 149.5. d) Angle polaritzador: 213.4º. La velocitat angular és 21,1º/seg. Sentit horari. Analitzador a 61º.

Això fa pensar en una distorsió periòdica de la textura no irradiada en comptes d'una configuració de rotació foto-alineada. Però en realitat, tant el règim anterior com aquest són el mateix com s'explicarà més endavant. Les diferències que es perceben són degudes a una disminució progressiva en l'amplitud de l'oscil·lació periòdica en el camp azimutal, així com un increment de la freqüència angular. Precisament aquest fet fa que la mesura del desfasament sigui imprecisa per a velocitats angulars superiors a 10º/seg.

Descripció de la dinàmica sincrónica:

En el règim de baixes velocitats, al posar el polaritzador en moviment s'assoleix una velocitat angular constant ràpidament (aproximadament en una fracció de segon). En canvi, la velocitat de gir de les molècules del domini és més lenta. Això indica que s'ha de superar una certa inèrcia abans que la textura roti seguint el polaritzador. Com que no hi ha evidència d'efectes hidrodinàmics, es pot assumir que el sistema evoluciona a través de la rotació contínua i periòdica del camp azimutal sobre l'eix perpendicular a la interfase, és a dir, s'assumeix que la rotació de les molècules és sense desplaçament.

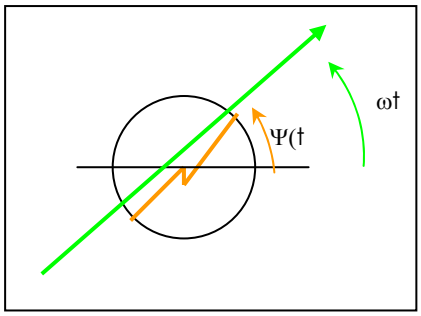


Figura 11. Representació de la definició de desfasament, on ωt és l'angle al que es troba el pla de polarització i Ψ(t) és l'angle al que es troba la paret divisòria.

Com que la velocitat de gir de la paret divisòria és inicialment més lenta, es pot definir un desfasament (Δφ) entre l'angle al que es troba en cada instant el pla de polarització (ωt) i l'angle de la paret divisòria (Ψ) (Fig. 11). Així es defineix el desfasament com :

$$\Delta\varphi(t) = \omega \bullet t - \Psi(t) \qquad (1)$$

Quan es posa el polaritzador en marxa, en un primer moment hi ha un transitori, que avarca el primer quart de volta (Fig. 12).

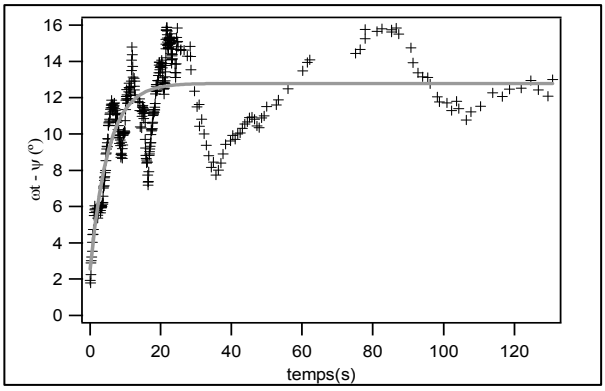
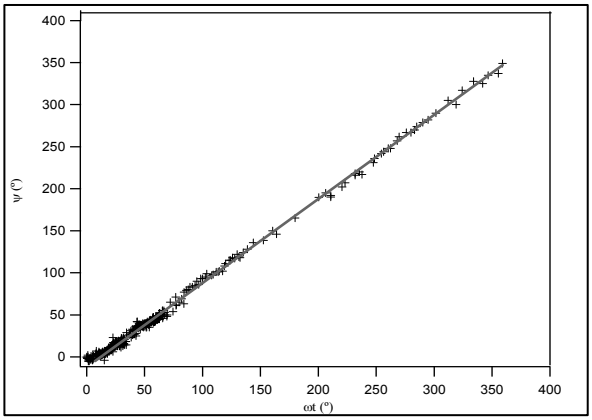


Figura 12. Representació del període de transició, abans que el desfasament assoleixi un valor d'angle constant. Velocitat angular de 2.7º/seg i el sentit de la rotació és horari.

Després d'aquest, la velocitat angular de rotació de la línia coincideix amb la del pla de polarització. Aquest règim s'anomena sincrònic (Fig. 13).

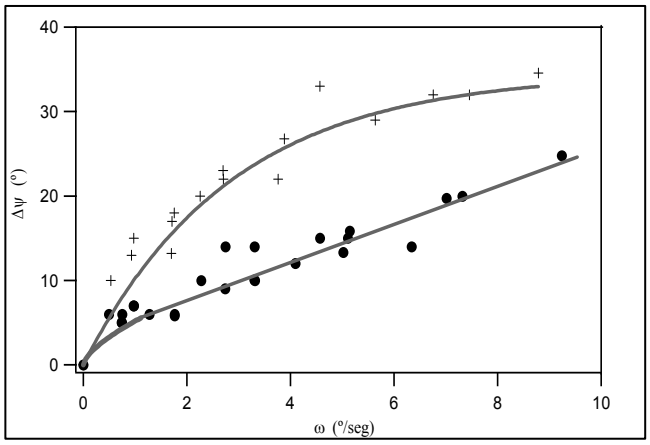
Figura 13: Després del transitori (fig. 18), el sistema entra en un règim sincrònic. El pendent de la recta és 1.0. La velocitat angular és de 2.7º/seg i el sentit de gir és horari. El desfasament $\Delta\varphi = \omega t - \Psi$ és de 13º.



Si s'atura el polaritzador en qualsevol moment, la línia divisòria continua girant fins que arriba a col·locar-se paral·lel a la direcció del polaritzador.

Al representar el desfasament respecte de la velocitat angular de rotació (Fig. 14), es pot veure que les dades són consistents amb un desfasament major en la rotació en el sentit de la quiralitat de la gota. Per tal de reproduir el límit de no rotació, és a dir, el desfasament és zero quan la velocitat angular és zero [$\Delta\varphi$ ($\omega \rightarrow 0$) = 0], cal una dependència no lineal entre el desfasament ($\Delta\varphi$) i la velocitat angular (ω).

Figura 14. Representació del desfasament d'una estructura foto-alineada en funció de la velocitat angular del polaritzador en el règim sincrònic. + Sentit de rotació igual a la quiralitat del defecte. ● Sentit de rotació contrari a la quiralitat del defecte. Les línies contínues són línies de tendència.



Per tal d'entendre la causa del desfasament observat, cal començar per considerar que la línia divisòria no és paral·lela a la direcció de polarització en l'estat estacionari i que per tant això ha d'implicar un increment a la energia lliure del sistema respecte de l'estat foto-alineat. Això permet definir un parell de torsió responsable de posar al camp molecular en una rotació contínua durant la rotació del polaritzador. A més cal pensar que oposant-se a la rotació del camp azimutal, hi haurà una resistència viscosa a través

d'una viscositat intrínseca, γ. Per tant, quan el parell de torsió viscós s'equilibri amb el parell de torsió motor, s'assolirà l'estat estacionari. En aquest moment, el promig de la velocitat rotacional del camp azimutal s'igualarà amb la velocitat angular, que és la velocitat imposada pel polaritzador, i el desfasament angular s'igualarà al valor de l'estat estacionari, $\Delta\varphi$. Per tant, l'equilibri de parells de torsió s'escriurà com:

$$\boxed{\gamma \bullet \omega = \kappa \bullet \varphi} \qquad (2)$$

L'equació 2, està donant una relació entre el desfasament i la velocitat angular, $\Delta\varphi = \gamma * \omega / \kappa$.

Si es fa un estudi dels altres dos paràmetres (γ i κ) , es veu que han de complir unes certes condicions. Per exemple, κ és un parell de torsió efectiu i hauria de ser sensible a detalls de la textura interna de la gota. Tal i com es veu a la figura 14, hi pot haver diferents valors de κ, depenent del sentit de rotació. D'altra banda, γ ha de ser independent de l'estructura de la gota, ja que està relacionada amb la rotació del camp azimutal i a més a més, el valor d'aquesta viscositat hauria de ser el mateix tant si la rotació va en el mateix sentit o en contra de la quiralitat de la gota. Tot i això, les dades mostren que hi ha un major desfasament per aquelles rotacions que es donen en el mateix sentit de la quiralitat de la gota, per tant, el parell de torsió efectiva és major per canvis en el sentit contrari de rotació a la quiralitat de la gota.

Oscil·lacions anharmoniques del camp orientacional:

Per tal d'entendre el diferent comportament dinàmic en els límits alt i baix de la velocitat angular del camp azimutal s'ha proposat un model que pot quantificar-ho de forma aproximada. Amb el polaritzador aturat, la configuració foto-alineada pot ser descrita com una paret-π paral·lela a la direcció de polarització, dividint la gota en dos semicercles dintre dels quals el camp azimutal esta aproximadament orientat cap a la paret, perpendicular a la polarització. A través de la paret, el camp director gira cap a l'orientació oposada (figura 15). A continuació es proposa la següent expressió per tal de descriure el camp azimutal al llarg d'una circumferència de radi r i centrat sobre un punt singular:

$$\varphi(\alpha, \alpha_1) = \alpha_1 + 3/2\pi + \Sigma \tan^{-1}[c(\alpha - \alpha_1 + n\pi)] \qquad (3)$$

on α_1 és l'angle al que la paret-π intersecta la circumferència imaginària, α és l'angle polar i c és un paràmetre que es refereix al gruix de la paret.

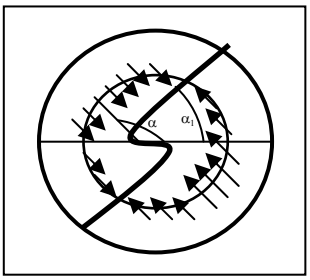


Figura 15. L'estructura instantània del camp azimutal al llarg d'una circumferència centrada de radi r es determinada , en el model simplificat descrit anteriorment en el text, per la intersecció entre la circumferència imaginària i la paret-π, α_1 i $\alpha_1+\pi$.

El paràmetre c quantifica com d'abrupta és la paret, augmentant a mesura que la paret és més abrupta. Aquest paràmetre té unitats angulars inverses. L'expressió anterior dóna un camp orientacional que gira π cada cop que una paret es creuada (un parell de cops per rotació al voltant del defecte central) i és constant lluny de la paret. Cal remarcar que l'evolució a diferents distàncies des del centre de la gota pot ser quantitativament diferent. Degut a això, fixem un valor per la coordenada radial, r. L'equació anterior és una bona aproximació quan la línia divisòria es mou, és a dir, quan el polaritzador s'està movent. Després d'un transitori, la posició angular de la línia a una distància r des del defecte serà:

$$\alpha_1 = \alpha_0 (r) + \omega t \qquad (4)$$

Es proposa la següent descripció de l'evolució del camp azimutal al llarg d'una circumferència de radi r:

$$\varphi (\alpha, t) = \varphi(\alpha, \alpha_1(t)) \qquad (5)$$

Seria perfecte poder mesurar φ (α) per a qualsevol temps donat i poder caracteritzar el perfil instantani del camp azimutal. En realitat, això no és possible directament, però podem fer-ho de manera indirecta a través de les imatges BAM, d'on es pot extreure el perfil de reflectivitat al llarg d'una circumferència de radi r, R(r, α; t). De forma que un perfil és el resultat d'un perfil de camp azimutal donat, R(r, α; t)= R (φ(r, α; t)). En aquest cas, es coneix R(φ) des de les propietats òptiques de la monocapa i del muntatge BAM que s'ha utilitzat per dur a terme els experiments. Com que es coneix R(φ), es pot deconvolucionar la reflectivitat mesurada per tal d'obtenir el perfil azimutal com una funció de la coordenada angular.

S'ha recorregut a la construcció de representacions d'espai-temps de la reflectivitat al llarg d'una circumferència de radi constant r (Figura 16).

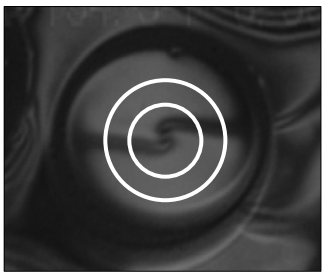


Figura 16. Representació de la corona centrada al mig de la gota. El gruix radial és de 10 pixels.

A qualsevol temps donat, això dóna una llista de nivells de gris com una funció de la coordenada angular (360 valors a intervals d'un grau). Es va dur a terme la mateixa mesura a intervals regulars de temps durant l'evolució de la gota foto-alineada. A les representacions espai-temps (Fig. 17) obtingudes a partir dels experiments l'angle augmenta cap a la dreta i el temps augmenta cap a baix.

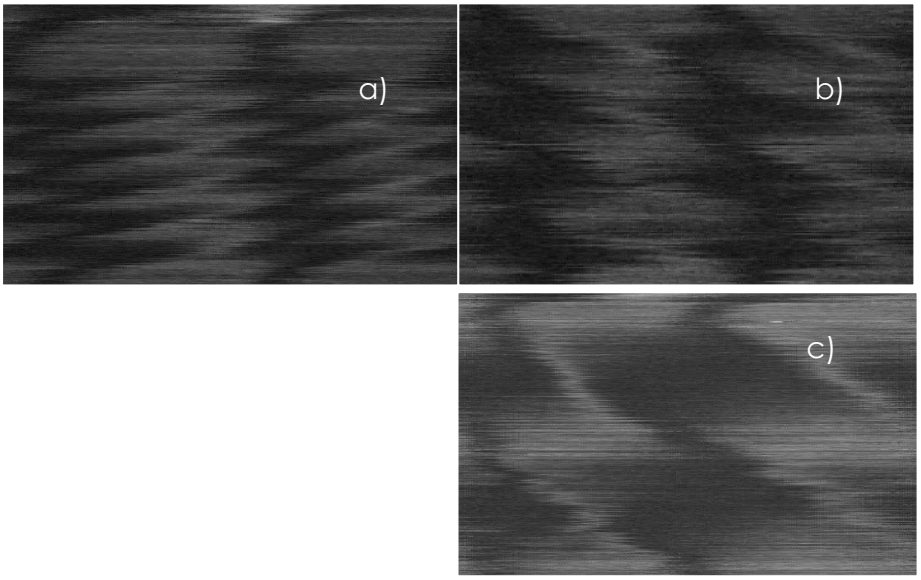


Figura 17. Perfils d'espai-temps. Representació del nivell de gris a través de la corona centrada amb el defecte de la gota (Fig22). El polaritzador rota a 18.54º/seg en sentit antihorari (a), a 13.76º/seg (b) en sentit horari, a 0.97º/seg en sentit horari (c).

Amb les equacions 4 i 5, s'obté un ajust a partir de les dades experimentals (mitjançant el programa Igor). És una representació de R(r, α; t), que pot ser dibuixada pel model descrit més amunt, essent l'únic paràmetre interessant el gruix característic angular invers de la paret c.

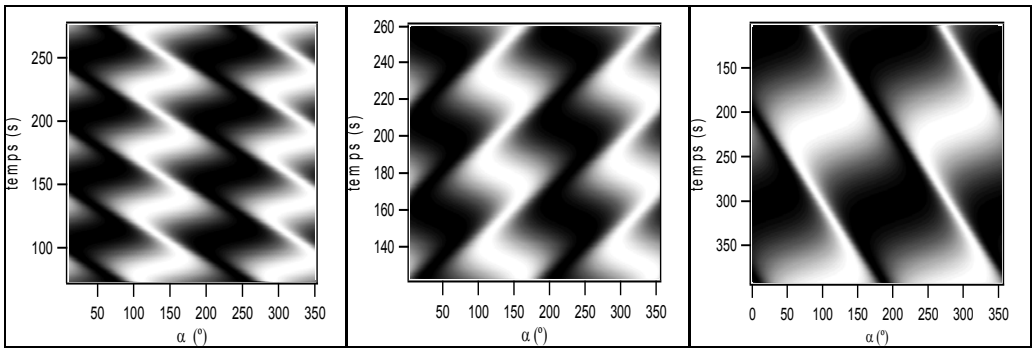


Figura 18. Esquerra: representació del model per la velocitat angular de 18.54º/seg (Fig.17a). Centre: representació del model per la velocitat angular de 13.76º/seg (Fig.17b). Dreta: representació del model per la velocitat angular de 0.97º/seg (Fig. 17c)

Aquest anàlisi s'ha dut a terme per una sèrie d'experiments on la velocitat rotacional va de 1º/seg a 25º/seg. D'aquesta manera es pot comparar, no tan sols la variació angular del camp azimutal al llarg de la circumferència, sinó també la seva evolució temporal per una localització fixada (Fig. 18).

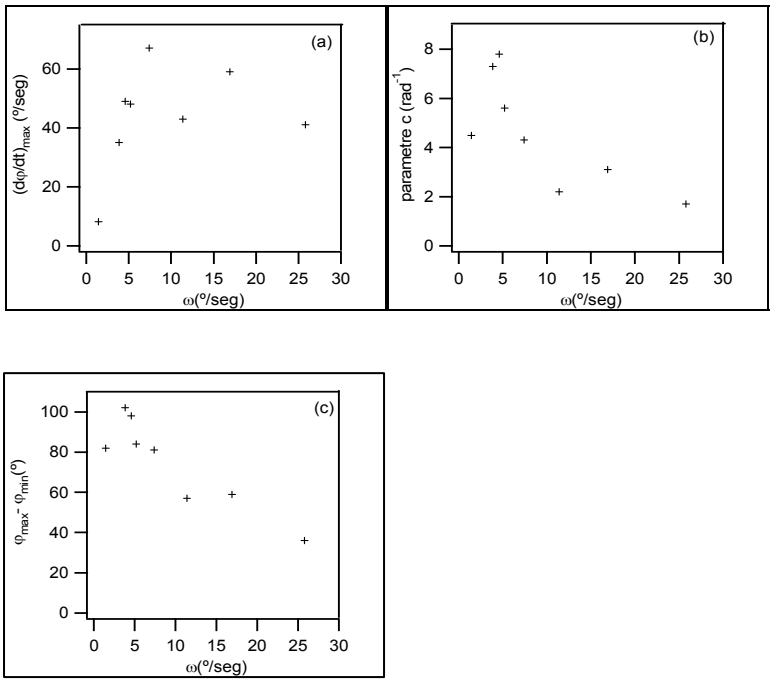


Figura 19. (a) Representació de la velocitat màxima d'oscil·lació del camp azimutal com una funció de la velocitat angular imposada sobre el polaritzador. (b) Representació del paràmetre c (trobat mitjançant el model) en funció de la velocitat angular del polaritzador. (c) Representació de l'amplitud de les oscil·lacions del camp azimutal.

Per a velocitats baixes, el camp azimutal realitza oscil·lacions locals anharmòniques. Per una posició donada dintre de la gota, la velocitat azimutal de precessió és petita la major part del temps, i segueix el sentit de la rotació del polaritzador. Quan la línia divisòria s'aproxima a la localització actual, la velocitat de precessió s'inverteix i ràpidament porta l'orientació azimutal al seu valor mínim. El camp azimutal no realitza una rotació complerta. L'amplitud de les seves oscil·lacions es manté propera a 100 graus durant les oscil·lacions per a velocitats de rotació petites. Les oscil·lacions arriben a ser harmòniques, i la seva amplitud disminueix ràpidament quan s'augmenta la velocitat angular. Els perfils angulars revelen un canvi abrupte en el camp azimutal quan la línia divisòria és creuada a baixes velocitats de rotació (o en repòs) transformant-se en petites modulacions periòdiques del camp azimutal promig a altes velocitats de rotació.

L'origen d'aquesta dinàmica pot ser entesa a partir de l'observació de les velocitats de precessió màximes del camp azimutal per diferents velocitats de rotació [Fig.19 (a), (b) i (c)], estimades a partir de l'anàlisi de les dades d'espai-temps. La velocitat de precessió màxima incrementa en el rang de baixes velocitats de rotació, saturant-se a valors al voltant de 50º/seg. A l'estat estacionari foto-alineat, l'amplada de la paret divisòria és finita, i hi ha un equilibri entre les forces elàstiques associades amb la distorsió i l'acoblament amb el camp elèctric de la llum excitant. A la intersecció amb la circumferència de referència, la paret agafa una certa amplada angular característica, $\Delta\alpha$.

En el règim dinàmic, aquesta amplada és creuada en un temps concret, que es pot escriure com a

$$\Delta t = \Delta\alpha / \omega \qquad (6)$$

durant la rotació de l'estructura foto-alineada. La velocitat de precessió màxima del camp azimutal en el règim dinàmic pot ser estimada com

$$\Delta\varphi / \Delta t = \omega \cdot \Delta\varphi / \Delta\alpha \qquad (7)$$

on $\Delta\varphi$ és el canvi en φ a través de la línia divisòria. En un règim on l'amplada de la paret divisòria ($\Delta\alpha$) no varia amb un increment de la velocitat de rotació, l'anàlisi anterior mostra que la velocitat màxima de precessió incrementaria linealment amb ω. Això és consistent amb el règim de baixa velocitat (per velocitats angulars per sota de 10º/seg).

Pel règim d'alta velocitat de rotació (velocitats angulars per sobre de 10º/seg), l'amplitud de les oscil·lacions disminueix i l'amplada angular de la paret incrementa de forma simultània ($\Delta\alpha$ és proporcional a l'invers del paràmetre model c). Com a resultat, s'assoleix un límit superior per la velocitat local de precessió màxima al voltant de 50º/seg, i no es sobrepassa per un increment de ω, ja que s'ha assolit la força màxima que es pot exercir per acoblament amb la llum pel nostre sistema ($F_{màx}=\gamma*\omega_{màx}$).

Referències:

1. Whitesides, G.M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, 295, 2418-2421.
2. Stone, H.A.; Stroock, A. D.; Ajdari, A. *Annu. Rev. fluid Mech*. **2004**, 36, 381-411.
3. Kaganer, V. M.; Möhwald, H.; Dutta, P. *Reviews of Modern Physics* **1999**, 71, 779-819.
4. Tabe, Y.; Yokoyama, H. *Langmuir* **1995**, 11, 4609-4613.
5. de Mul, M. N. G.; Mann Jr., J. A. *Langmuir* **1995**, 11, 3292-3295.
6. Gallani, J. -L.; Mery, S.; Galerne, Y.; Guillon, D. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 11627-11632.
7. Crusats, J; Albalat, R.; Claret, J.; Ignés-Mullol, J.; Sagués, F.; *Langmuir* **2004**, 20, 8668-8674.
8. Ignés-Mullol, J.; Claret, J.; Albalat, R.; Crusats, J.; Reigada, R.; Romero, M. T. M.; Sagués, F. *Langmuir* **2005**, 21, 2948-2955.
9. Crusats, J.; Albalat, R; Claret, J.; Ignés-Mullol, J.; Reigada, R.; Sagués, F. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 244722 (1-8).
10. Jose-Maria Pedrosa; María Teresa Martín Romero; Luis Camacho. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2583-2591.
11. Claret, J.; Reigada, R.; Albalat, R.; Crusats, J.; Abad, E.; Ignés-Mullol, J.; Sagués, F. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 17274-17277.
12. Sagués, F.; Albalat, R.; Reigada, R.; Crusats, J.; Ignés-Mullol, J.; Claret, J. *Journal of American Chemical Society* **2005**, 127, 5296-5297.
13. Reigada, R.; Abad, E.; Crusats, J.; Claret, J.; Ignés-Mullol, J.; Sagués, F. *Langmuir* **2005**, 121, 9066-9076.
14. Oswald, P.; Pieranski, P. Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments; the Liquid Crystals Book Series Taylor and Francis / CRC Press: New York, 1 ed.; 2005.

15. Fischer, T. M.; Bruinsma, R. F.; Knobler, C. M. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **1994,** 50, 413-428.
16. Kraus, I.; Meyer, R. B. *Physical Review Letters* **1999**, 82, 3815-3818.
17. Loh, K. K.; Kraus, I.; Meyer, R. B. *Physiscal Review E* **2000**, 62, 5115-5118.
18. Juodkazis, S.; Shikata, M.; Takahashi, T.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Applied Physics Letters* **1999**, 74, 3627-3629.
19. Juodkazis, S.; Shikata. M.; Takahashi. T ; Murazawa, N.; Hasegawa, I.; Misawa, H. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 4657-4659.
20. Galstyan, T. V.; Drnoyan, V. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 78-81.
21. Jordi Ignés-Mullol, Generador de textures per a imatges BAM, URL : http://www.qf.ub.es/d1/jordi/applets/BAM_applet_viewer.html
22. W.S. Rasband, ImageJ (1997-2006), URL: http://rsb.info.nih.gov/ij/
23. Ignés-Mullol, J.; Claret, J.; Sagués, F. *Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 612-619.
24. Feder, A.; Tabe, Y.; Mazur, E. *Physical Review Letters* **1997**, 79, 1682-1685.
25. IgorPro, 1988-2006, Wavemetrics.

CAPITOL 2: PROPIETATS VISCOPLASTIQUES DE LES MONOCAPES DE LANGMUIR DE TIOLS

Introducció:

L'estabilitat de les capes insolubles en la interfase aire/aigua, es tracte fent referència al colapse, que és la transició de la pel·lícula monomolecular bidimensional a la fase tridimensional més estable.

La metaestabilitat de la monocapa depèn de la *pressió superficial d'equilibri*, π_e (que és la pressió superficial on el cristall tridimensional del compost i la monocapa a la interfase aire/agua a una temperatura fixe es troben en equilibri sota les condiciones experimentals). Quan es comprimeix la monocapa de Langmuir por sobre d'aquesta pressió superficial, la monocapa és inestable i tendeix a relaxar-se per arribar al seu estat d'equilibri a través de la formació i creixement de nuclis tridimensionals. Aquest procés s'anomena colapse lent de la monocapa i normalment va acompanyat de processos de nucleació i creixement.

Hi ha altres tipus de colapse, com la formació de multicapes o el *folding.* La formació de multicapes es deguda a la formació de bosses a la pel·lícula, que creixen fins al

trencament en multicapes desconectades. El *folding* o plegament es dona en monocapes on hi ha coexistència entre dues fases. Consisteix en la formació de grans rugositats aïllades a la frontera entre les dues fases, que continuen conectades amb la monocapa de forma reversible. Si es comprimeix la monocapa per sobre de la pressió d'equilibri on s'arriba a la pressió limitant, coneguda com a *pressió de colapse* . És la pressió superficial més elevada a la que una monocapa pot ser comprimida sense detectar una expulsió de les mol·lècules cap a una nova fase. Més enllà de la pressió de colapse, la monocapa es transforma en una multicapa ràpidament i la pressió superficial es manté constant durant el colapse de la monocapa (1-3).

La representació del colapse a les isotermes pot donar-se com a *spike* (Figura 20A), un *plateau* (Figura 20B) o bé tots dos (Figura 20C). Amb la representació del colapse a través d'un spike, s'arriba a un màxim de pressió superficial on comença el colapse seguit d'una disminució d'aquesta. Just al màxim és quan comença el procés de colapse. En el cas del plateau, s'arriba a una pressió superficial que es manté constant al llarg de tot el procés de colapse.

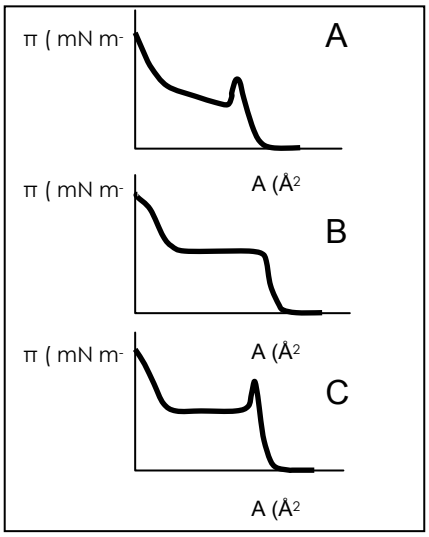


Figura 20. Diferents representacions de colapse a la isoterma. A) Spike, B) plateau, C) combinació plateau i spike.

La nucleació de nuclis tridimensionals per sobre de la pressió d'equilibri, dóna a la monocapa propietats dinàmiques que s'assimilen a les mateixes propietats de materials viscoplàstics per sobre del seu límit d'elasticitat, de la mateixa forma que els metalls y polimers sofreixen deformacions.

En treballs anteriors proposen que la isoterma de la monocapa es anàloga a la resposta mecànica d'alguns polímers que s'anomena plàstics durs, que inclouen un límit elàstic i una regió de flux plàstic.

Per dur a terme una analogia entre les propietats viscoplàstiques de materials sòlids (4, 5) i monocapes en el colapse, es necessària una definició d'estrès i velocitat de resposta

(strain rate), identificant l'estrès de la monocapa amb la pressió superficial, i la strain rate com la variació de l'àrea molecular amb el temps,

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{A_0}\frac{dA}{dt} \qquad (8)$$

on A_0 s'associa al límit d'elasticitat de la monocapa. A més a més, en monocapes, l'existència d'un plateau a una pressió de colapse superior a la pressió d'equilibri durant el colapse d'aquesta, es considera una senyal de flux plàstic. La propietat més distintiva de fluxe plàstic és l'existència d'un règim de strain rate constant quan s'aplica un estrés constant.

Aquest tipus de comportament metaestable en monocapes sota pressions de colapse relativament baixes, es pot trobar en monocapes formades per molècules amb un grup tiol (-SH) com a grup polar de la molècula amfifilica, degut a la baixa polaritat d'aquest grup funcional. En concret els experiments s'han dut a terme amb l'1-octadecanotiol.

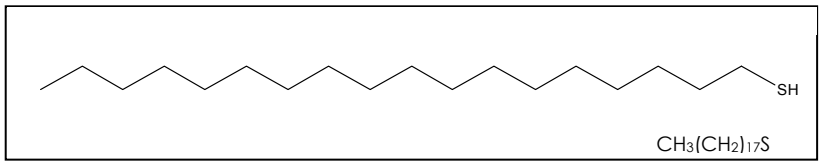


Figura 21. Estructura química del compost $CH_3(CH_2)_{17}SH$.

Procediment experimental

Preparació i control de les monocapes:

Les monocapes són preparades dipositant una solució de 1mM del compost 1-octadecanotiol en cloroform (Baker, p.a). Aquesta dissolució es diposita sobre la interfase aire/aigua i es deixa assolir l'equilibri per l'evaporació del dissolvent. La pressió superficial i la temperatura es controlen de la mateixa forma que en el capítol anterior. Tots els experiments s'han dut a terme a 20ºC.

Resultats i discussió:

1-octadecanotiol:

Les isotermes a altes temperatures (des de 293K fins a 300K aproximadament), mostren que els valors de π són negligibles fins a una ràpida i abrupta pujada cap a àrees moleculars entre 22-25 $Å^2$ molécula^{-1}. A continuació apareix el colapse de monocapa

cap a àrees moleculars pròximes a 20 $Å^2$ molécula^{-1}. Durant el colapse, la pressió es manté pràcticament constant (*plateau*), π_c, fins a tornar a augmentar ràpidament.

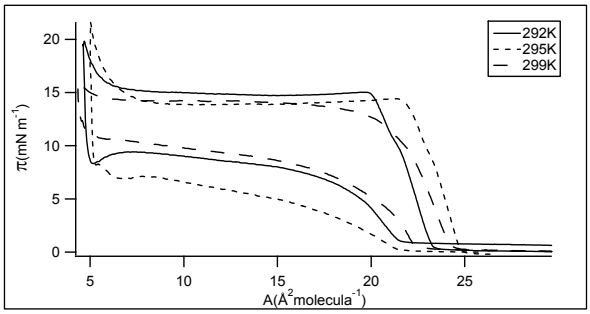


Figura 22. Representació de cicles isotèrmics de compressió i expansió de les monocapes del 1-octadecanotiol a altes temperatures.

En aquest rang de temperatures, un fet remarcable és el petit canvi de pendent a 9-10mN m^{-1}. Això suggereix que correspon a una dèbil transició de fase entre la fase LC tilted i la mesofase untilted. A més a més, aquest fet concorda amb les imatges BAM obtingudes als experiments. Un cop s'ha dipositat la monocapa sobre la subfase, es poden observar gradients de reflectivitat (figura 23a), confirmant que la mesofase és de natura LC. En aquesta estructura hi ha nuclis tridimensionals, que van augmentant en número quan augmenta la temperatura. Quan s'arriba a la pressió de colapse, apareix una estructura que s'assembla a unes "gotes liquides" que van creixent fins a convertir-se en una capa uniforme (figura 23c).

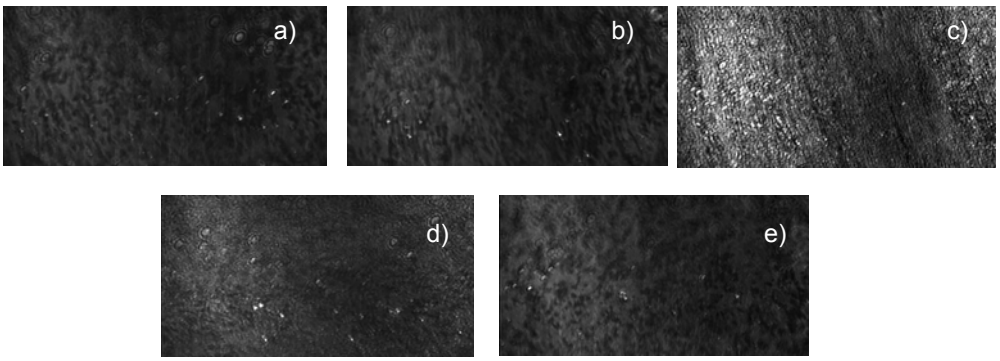


Figura 23. Imatge BAM d'una monocapa de l'1-octadecanotiol a 299K. a) $\pi \approx 0$ mN m^{-1}, després de la deposició;b) $\pi \approx 3$ mN m^{-1}, durant la compressió; c) colapse monocapa; d) $\pi \approx 6$ mN m^{-1}, durant l'expansió; e) $\pi \approx 0$ mN m^{-1}, final expansió.

A part d'això, les imatges BAM també posen de manifest l'augment de reversibilitat quan es va incrementant la temperatura. Durant el cicle d'expansió de la monocapa, la majoria del nuclis es fonen i la textura de la monocapa inicial es recupera (figura 23e).

D'altra banda, a baixes temperatures (des de 286K fins a 277K), les imatges BAM mostren un altre aparença de la mesofase. Després de la deposició, a $\pi \approx 0$, la textura de la mesofase és un fons uniforme amb alguns nuclis brillants. També s'ha observat que a mesura que la temperatura disminueix, el número de nuclis augmenta (figura 24).

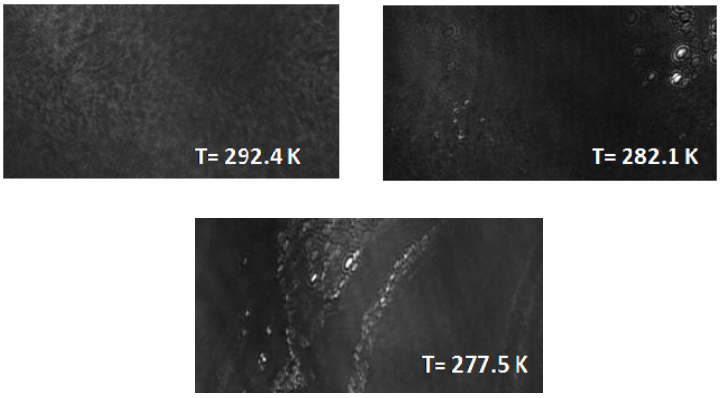


Figura 24. Imatges BAM d'una monocapa de 1-octadecanotiol a $\pi \approx 0$ mN m^{-1}, a diferents temperatures. Augment de la nucleació.

Durant el colapse, mitjançant la formació de nous nuclis i la coalescència dels inicials, es formen estructures tridimensionals amb aparença sòlida que donen a la monocapa un aspecte rugós (figures 25 b, c y d).

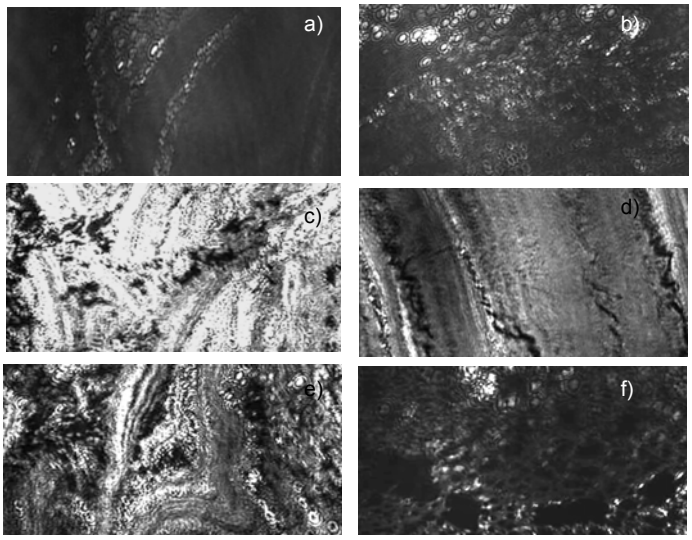


Figura 25. Imatges BAM d'una monocapa de l'1-octadecanotiol a 277K. a) $\pi \approx 0$ mN m^{-1}, després de la deposició; b) $\pi \approx 6.55$ mN m^{-1}, durant la compressió; c) colapse monocapa; d) fractura durant el procés d'expansió, caiguda ràpida de la π e) $\pi \approx 0.5$ mN m^{-1}, durant l'expansió; f) $\pi \approx 0$ mN m^{-1}, final expansió.

L'expansió dóna lloc a la fractura de la pel·lícula, que es tradueix en una disminució brusca de la pressió superficial de la isoterma (figura 25d). Això concorda amb la disminució de la reversibilitat observada en els cicles de compressió-expansió isotèrmica. A més a més, a mesura que la temperatura de treball disminueix, s'observa

una disminució de la reversibilitat en els cicles de compressió-expansió que concorda amb les imatges BAM, així com una disminució als valors de π_c.

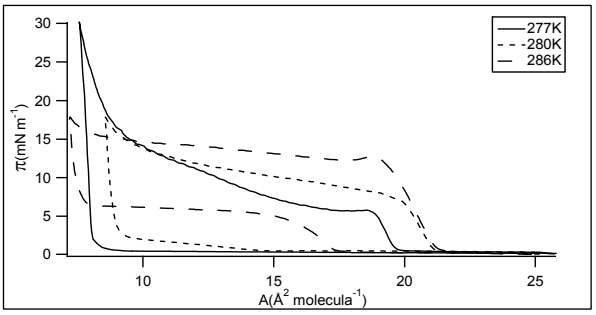


Figura 26. Representació cicles isotèrmics de compressió-expansió de les monocapes de 1-octadecanotiol a baixes temperatures.

Per acabar de complimentar el comportament d'aquesta monocapa s'han dut a terme experiments de creep, que consisteixen en mesurar la variació de l'àrea molecular amb el temps quan es manté constant la pressió superficial per sobre la pressió d'equilibri.

Els experiments de *creep* a baixes temperatures, segueixen una tendència que correspon a materials viscoplàstics amb un comportament plàstic del tipus α. Aplicant l'equació (8) adaptada a monocapes, es veu com A decau amb el temps seguint una llei logarítmica del tipus:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \alpha \ln(\gamma t + 1) \quad (9)$$

On A és l'àrea molecular a cada instant, A_0 es l'àrea molecular inicial.

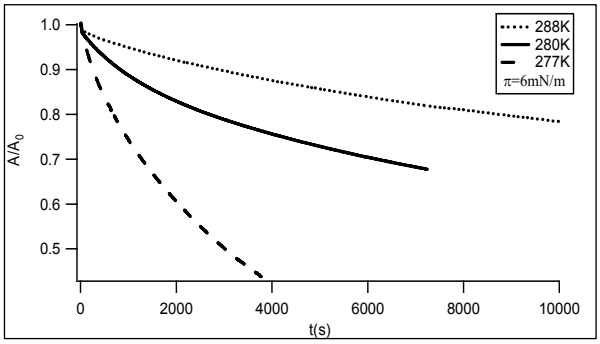


Figura 27. Representació dels experiments de creep a baixes temperatures i una π=6mN m^{-1}, propera a la pressió de colapse de la monocapa en aquest rang de temperatures.

Al rang d'altes temperatures, els experiments de *creep* mostren un comportament diferent, ja que s'observa un període inicial de descens de la velocitat de creep, seguit d'una zona de règim lineal. Aquest tipus de comportament és característic dels materials

viscoplàstics amb fluxe plàstic tipus κ i es pot identificar un interval de temps amb una strain rate constant i una energia d'activació, E.

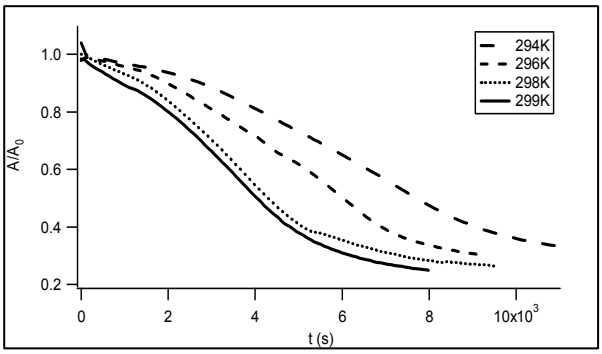


Figura 28. Representació dels experiments de creep a altes temperatures i una π=12mN m^{-1}, propera a la pressió de colapse de la monocapa en aquest rang de temperatura.

Quan es representa la dependència de la pressió superficial de colapse, π_c, amb la temperatura, T, es pot observar clarament un punt de creuament entre els dos rangs de temperatures (Figura 29). A la literatura s'havia observat una disminució de la pressió de colapse amb l'augment de la temperatura per a diferents sistemes.

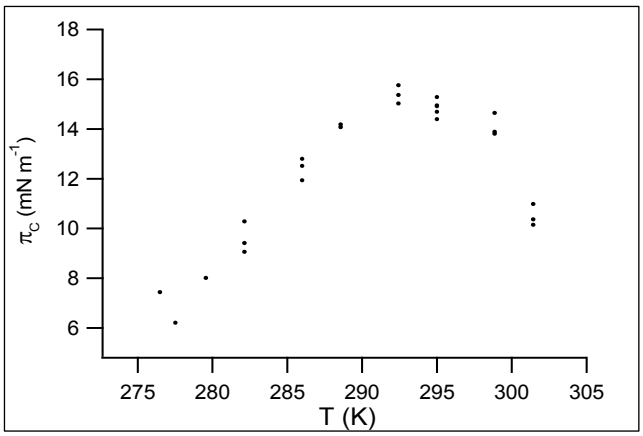


Figura 29. Dependència de la pressió superficial de colapse d'una monocapa de Langmuir de 1-octadecanotiol amb la temperatura.

Aquest punt d'entrecreuament entre altes i baixes s'estima al voltant de 292K.

La dependència de la pressió de colapse amb la temperatura, així com l'observació de les imatges BAM, suporta la teoria de que aquest punt d'entrecreuament pot correspondre al punt de pseudo-fusió del material bidimensional. Encara que la temperatura de fusió del 1-octadecanotiol en "bulk" és 303K, és freqüent una reducció del punt de fusió al disminuir la dimensionalitat del material, de 3D a 2D en aquest cas.

Si mirem les imatges BAM per aquesta temperatura, a la pressió superficial del canvi de pendent a l'isoterma π-A, mostren una disminució del contrast en la reflectivitat durant la compressió. Aquesta evidencia apunta a la existència de la transició de fase des de la fase LC tilted, que es presenta a altes temperatures, a la untilted, que s'ha trobat a baixes temperatures. A més a més, en aquesta temperatura gairebé s'observen nuclis tridimensionals a pressions superficials properes a zero, just després de la deposició. El nuclis apareixen després de la transició a la fase untilted.

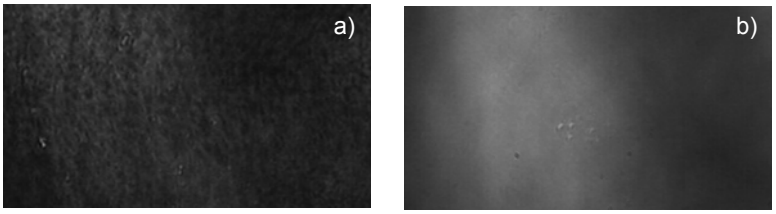


Figura 30. Imatges BAM d'una monocapa de l'1-octadecanotiol a 292K. a) Abans del canvi de pendent a la isoterma, fase LC tilted; b) just desprès del canvi de pendent a l'isoterma, fase untilted.

Un altre qüestió a considerar és el fet que el sistema sempre es troba en condicions de no equilibri a pressions superficials superiors a la π_e, que en aquest cas és molt pròxima a zero. Degut a això, la seva resposta a una variació en l'àrea molecular dependrà de la velocitat que s'apliqui durant el procés. Això es pot apreciar a la figura 31, que representa la dependència de π_c con $\dot{\varepsilon}$ a 298K. Per analogia amb els materials viscoplàstics[5], aquesta dependència pot se ajustada per l'equació

$$\pi_c - \pi_e \propto \dot{\varepsilon}^{\frac{1}{n}} \qquad (10)$$

On s'obté un valor de n=13, que coincideix amb els que s'han trobat en monocapes de Langmuir d'altres molècules amfifílicas, els monodendrons, molècules molt diferents a les estudiades en aquest treball (4, 14-22).

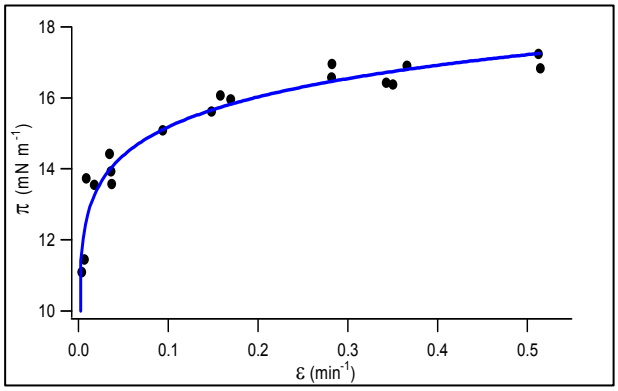


Figura 31. Dependència de la π_c amb $\dot{\varepsilon}$ a T= 299K. La línia sòlida representa l'ajust de l'equació (2) sobre les dades experimentals.

Per temperatures elevades, el comportament viscoplàstic d'aquest material d'aquest material es pot descriure com un regim de fluxe plàstic tipus κ, semblant al que descriu Kampf et al.(4), en condicions properes al colapse i amb una dependència amb la temperatura del tipus Arrhenius. Reorganitzant l'equació (10) y afegint la dependència amb la temperatura, es descriuen les propietats viscoplàstiques del material mitjançant una relació del tipus:

$$\dot{\varepsilon} \propto \pi_c^n e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \qquad (11)$$

On E és l'energia d'activació obtinguda a partir dels experiments de creep, R és la constant dels gasos ideals i π_C és la pressió superficial de colapse. Quan s'ajusta l'equació (11) a les dades experimentals de la figura 29, es pot extreure una energia d'activació de 108 kJ mol^{-1} . Quan s'aplica l'equació (11) a les dades de la figura 29, i junt amb la energia d'activació prèviament determinada es pot observar que nomes hi ha un acord quantitatiu en un petit rang de temperatures , 292K<T<299K (figura 32). A temperatures superiors, les discrepàncies són degudes a la amplia presencia de nuclis 3D des de els estats inicials de la monocapa (deposició), que fa que tots els experiments siguin poc reproduïbles quantitativament.

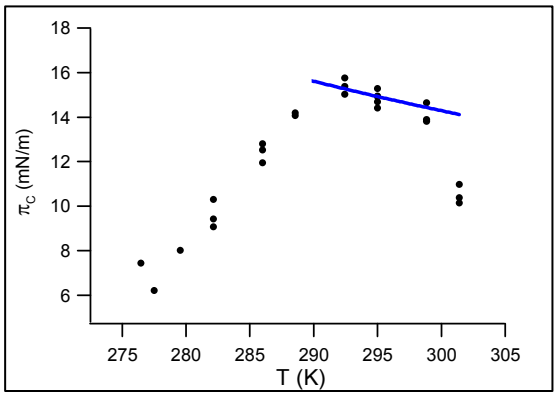


Figura 33. Dependència de la pressió superficial de colapse d'una monocapa de Langmuir de l'1-octadecanotiol amb la temperatura. La línia blava representa l'ajust de les dades experimentals a la equació nº12 al rang de temperatures 292<T<299K.

A baixes temperatures, es formen estructures rígides durant el colapse que a l'inici de l'expansió isotèrmica trenquen per l'aparició de fractures (figura 25d)). En aquest rang de temperaturs s'interpreta el colapse amb una transició des de la fase LC untilted (2D) a l'estat sòlid tridimensional, permet descriure les propietats viscoplàstiques del material al rang de baixes temperatures com un fluxe plàstic tipus α (5), segons l'equació

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp(-\frac{\Delta H}{k_B T}) \exp(\frac{\sigma \Omega_a}{k_B T}) \qquad (12)$$

En aquest cas concret, els nuclis es formen des de la deposició de la monocapa. Per tant, aquests ja són formats a la fase untilted bidimensional, que permet fer l'aproximació de que les contribucions energètiques degudes a la formació dels defectes són negligibles i, ΔH_0 pot considerar-se negligible,

$$\dot{\varepsilon} \propto \exp\left(\frac{\pi_c \Omega_a}{k_B T}\right) \qquad (13)$$

L'equació (10) prediu una disminució de la strain rate amb la temperatura a una pressió superficial constant, i a la vegada, per una strain rate constant, un increment en la temperatura implica un increment a la pressió de colapse. Això vol dir, que es pot presentar l'equació com,

$$\pi_c \propto \frac{T}{\Omega_a} \qquad (14)$$

Amb les dades experimentals (figura 33) s'ajusten d'una manera qualitativa a aquestes prediccions i junt amb les imatges BAM que recolzen aquesta assumpció, es pot concloure que al règim de baixes temperatures existeix un règim plàstic α, com també hi ha evidencies d'aquest tipus de règim plàstic als cristalls líquids del tipus smèctic B.

Finalment, els comportaments plàstics esmentats i la dependència del colapse amb la temperatura es troben en monocapes de Langmuir d'un altre tiol de la mateixa família, l'1-hexadecanotiol.

Referencies:

1. G. J. Gaines Jr., Insoluble at Liquid-Gas Inerfaces (Interscience, New York, 1966)
2. C. Ybert, W. X. Lu, G. Möller. C. M. Knobler, J. Phys. Chem. B 106, 2004 (2002)
3. D. Vollhardt, T. Kato, M. Kawano, J. Phys. Chem. 100, 4141 (1996)
4. J. P. Kampf, C.W. Frank, E. E. Malmström, C. J. Hawker, Science 283, 1730 (1999)
5. P. Oswald, Rhéophysique. Ou comment coule la matière (Editions Belin, Paris, 2005)
6. K. Slowinski, R. Bilewicz, Z. Kublik, Electrochem. Commum. 1, 437 (1999)
7. R. Bilewicz, M. Majda, Langmuir 7, 2974 (1991)
8. R. Rolandi, O. Cavalleri, C. Toneatto, D. Ricci, Thin Solid Films 243, 431 (1994)
9. W. Z. Zhao, M. W. Kim, D. B. Wurm, S.T. Brittain, Y. T. Kim, Langmuir 12, 386 (1996)
10. S. Meucci, G. Gabrielli, G. Caminati, Mat. Sci. Eng. C C8-C9, 135 (1999)
11. S. H. Gyepi-Garbrah, R. Silverová, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 3436 (2002)
12. R. K. Gupta, K. A. Suresh, R. Guo, S. Kumar, Anal. Chim. Acta 586, 109 (2006)
13. S. Henon, J. Meunier, Rev. Sci. Inst. 62, 936 (1991)
14. D. Hönig, D. Möbius, J. Phys. Chem. 95, 4590 (1991)
15. M. Broniatowski, I. S. Macho, J. Miñones, P. Dynarowicz-Latka, J. Phys. Chem. B 108, 13403 (2004)
16. J. Adams, A. Buske, R. S. Duran, Macromolecules 26, 2671 (1993)
17. J. J. Deng, J. R. Hottle, J. T. Polidan, H. J. Kim, C.E. Farmer Creely, B. D. Viers, A. R. Esker, Langmuir 20, 109 (2004)
18. J. De la Fuente Feria, J. M. Rodríguez Patino, Langmuir 11, 2090 (1995)
19. M.A. Valdes-Covarrubias, R. D. Cadena-Nava, E. Vásquez-Martínez, D. Valdés-Pérez, J. ruiz-García, J. Phys.: Condens. Matter 16, S2097 (2004)
20. R. Seoane, J. Miñones, O. Conde, M. Casas, E. Iribarnegaray, J. Phys. Chem. B 104, 7735 (2000)
21. C. Gourier, C. M. Knobler, J. Daillant, D. Chatenay, Langmuir 18, 9434 (2002)
22. M. Nieto-Suárez, N. Vila-Romeu, P. Dynarowicz-Latka, I. Prieto, Colloid. Surf. A 249, 11, (2004)
23. S. ramos, R. Castillo, J. Chem. Phys. 110, 7021 (1999)

24. J. P. Kampf, C. W. Frank, E. E. Malmström, C. J. Hawker, Langmuir 15, 227 (1999)
25. H. K. Christenson, Phys. Rev. Lett. 74, 4675 (1995)
26. M. K. Zayed, H. E. Elsayed-Ali, Phys. Rev. B 72, 205426 (2005)
27. M. J. W. Povey, S. A. Hindle, A. Aarflot, H. Hoiland, Cryst. Growth Design 6, 297 (2006)
28. J. Friedel, Dislocations (Pergamon Press Ltd, Oxford , 1964)

CAPITOL 4: MANIPULACIÓ DE FLUXOS BIDIMENSIONALS

Introducció

La combinació de dos àmbits tan diferents com són els sistemes bidimensionals i la microfluídica necessita una gran adaptació. Aquesta combinació no vol altre cosa que la manipulació de sistemes bidimensionals a través de canals i l'estudi de fenòmens habituals en microfluidica en sistemes tridimensionals, como són difusió, formació de gotes de forma controlada, *mixing*, *sorting*, etc...

1. Manipulació de fluxos bidimensional per un canal. Estudi reològic.

Sistema experimental

El sistema experimental consta d'una cubeta de Langmuir feta de tefló, separada en dos compartiments per un micro-canal de Delrin negre. El micro-canal esta format por dos bloc de dimensions 20*30*6mm^3, que es troben cargolats a una base de Delrin negre, perfectament alineats amb la cubeta (figura 34).

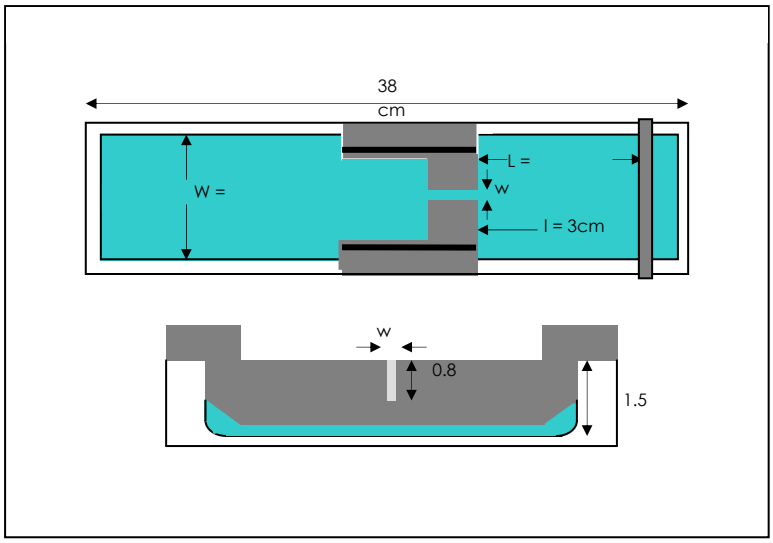


Figura 34. Esquema del sistema experimental.

La pressió superficial de cada compartiment es controla amb una placa de Wilhelmly de paper de filtre, subjecte a una electro balança de la marca R&K i a una balança KSV. Al compartiment de compressió es controla el flux de la monocapa mitjançant una barrera mòbil feta de Delrin blanc.

La temperatura de la subfase es monitoritza i controla per l´'us d'una sonda miniaturitzada de temperatura de la marca KSV, con la punta vorejada per una càpsula de tefló. La temperatura de la cubeta per la recirculació d'aigua a la base, controlada por un termostat (F12, Julabo). Tots els experiments han sigut duts a terme a 20ºC. Tot el sistema es controla de forma computeritzada amb el software de KSV instruments.

Les monocapes de Langmuir utilitzades es formen amb àcid elaídic (trans-9-octadecanoico, Fluka, >99%). S'ha escollit aquest àcid gras degut a l'ampli rang de temperatures i pressions superficials a la que la mesofase és una fase expandida. La preparació de la monocapa és igual que en els capítols anteriors.

Les velocitats de les monocapes de Langmuir d'àcid elaídic al llarg del micro-canal es monitoritzen per microscopía òptica i una càmera CCD per *'particle tracking'* o seguiment de partícules de sofre. La monocapa s'il·lumina amb una font de llum blanca. Les imatges dels fluxos de la monocapa són analitzades amb un software de domini públic, ImageJ.

A partir d'experiments on es fa fluir una monocapa d'àcid elaídic per un canal, s'ha mesurat el perfil de velocitat. S'ha obtingut un perfil semi-eliptic (figura 35), mitjançant les mesures de velocitat de la monocapa a través de partícules de sofre.

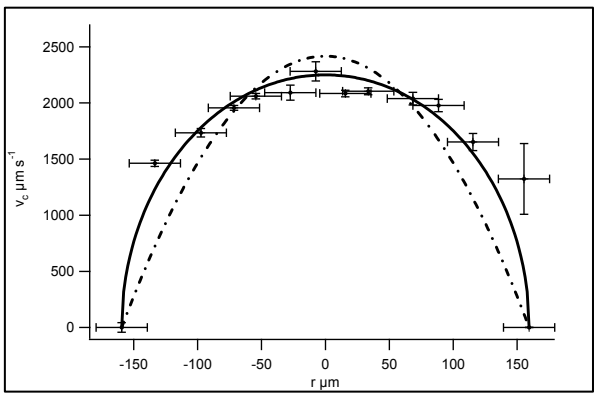


Figura 35. Perfil de velocitat una monocapa d'àcid elaídic a 20ºC. Línia sòlida: ajust semi-eliptic. Línea puntejada: ajust parabòlic. Amplada nominal: 400µm. Amplada efectiva: 325µm.

El flux de la monocapa esta limitat per la subfase ja que hi ha una millor coincidència amb l'ajust semi-elíptic. És possible utilitzar el model de Stone et al (12, 2) i aplicar una contant de permeabilitat de $\lambda = \frac{w}{2l\mu}$.

A partir d'aquest moment es pot plantejar un petit anàlisis teòric (Burriel et al, 21), i obtenir les següents expressions:

$$\pi(t) = \pi_0 + \frac{W}{w}\frac{v_b}{\lambda}(1 - \exp(-t/\tau) \qquad (15)$$

$$v_c = \frac{W}{w} v_b \left[1 - \exp(-t/\tau)\right] \qquad (16)$$

On hi ha un temps característic(τ) que es pot expressar com una funció de l'ample(w) i de la longitud (l) del canal, de la longitud (L) i de l'ample (W) de la càmera de compressió:

$$\tau = \frac{W}{w}\frac{\kappa L}{\lambda} = 2\mu_s \kappa \frac{WLl}{w^2} \qquad (17)$$

Resultats i discussió

Principalment s'ha observat i estudiat l'efecte *coll d'ampolla* (11) que consisteix en una sobrepressió quan es fa fluir un fluid a través d'un micro-canal al aplicar una compressió constant. Aquest fenomen es posa de manifest comparant la pressió superficial de la càmera de compressió quan es fa fluir una monocapa a través d'un canal a un temps t amb con la compressió d'una monocapa de les mateixes condiciones però sense fer-la fluir per un canal (figura 36).

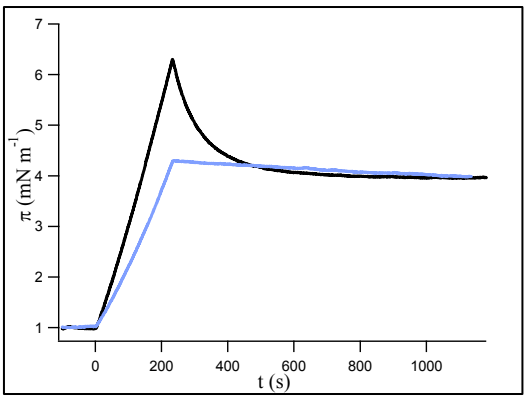


Figura 36. Evolució de la pressió superficial a la càmera de compressió durant l'experiment de pressurització d'una monocapa d'àcid elaídic. Línea negre: Flux a través d'un canal de 400µm. Línea blava: Flux sense canal. Temperatura de treball: 25ºC. Velocitat de barrera: 10mm min^{-1}.

Avaluant la pressió superficial a la càmera de compressió i d'expansió a temps inicials, es pot dur a terme la validació del model anterior, derivant la equació (15).

$$\left.\frac{d\pi}{dt}\right|_{t=0} = \frac{v_b}{\kappa L} \qquad (18)$$

D'aquesta forma queda una expressió independent de paràmetres geomètrics i efectes viscosos.

Com que experimentalment t=0 no es pot mesurar, la manera de treballar ha sigut agafant el temps a la que la pressió superficial a la càmera d'expansió no varia. Es registra la pressió superficial en ambdós compartiments de una sèrie d'experiments a diferents amplades de canal i variant les velocitats de compressió de la barrera. D'aquesta forma es pot avaluar el model per la derivació de la pressió.

L'equació (18) mostra una dependència lineal entre $\left.\frac{d\pi}{dt}\right|_{t=0}$ y v_b, per diferents amples s de canal, fet que es troba en ple acord amb les dades experimentals. A part d'això, mostra que hi ha un valor llindar per sota del qual la càmera de compressió queda aïllada de la càmera d'expansió (figura 37). Per canals superiors a 400µm els dos compartiments es troben conectats. En canvi, per canals d'amples inferiors a 400µm, el micro-canal bloqueja la monocapa en la seva resposta inicial, és a dir, quan s'inicia la compressió.

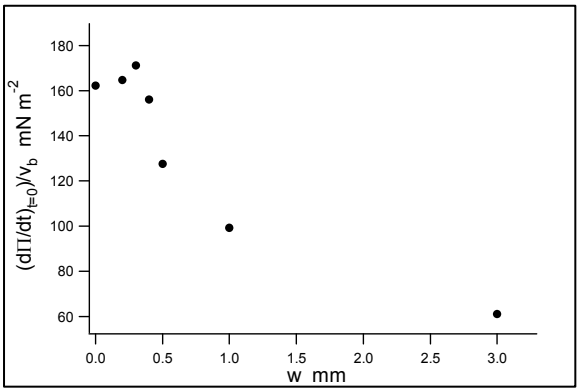


Figura 37. Dependència de la pendent de pressió superficial a temps inicial sobre la velocitat de compressió al variar l'amplada del canal, w.

Per amples de canal superiors a 3mm, l'anàlisi dur a una longitud efectiva, $L_{eff}(w)$, que incrementa de forma constant amb w. Aquesta longitud efectiva es defineix com,

$L_{eff} = \left(\left. \frac{d\pi}{dt} \right|_{t=0} \right)^{-1} v_b \kappa^{-1}$. Un ajust exponencial dels punts experimentals de L_{eff}, mostra que per a una w= 75mm (que no és res més que el valor de W per aquest sistema experimental) la longitud efectiva obtinguda és de 38mm (figura 38). Aquest resultat coincideix perfectament amb l'ample i la longitud de la cubeta de Langmuir utilitzada en aquest tipus d'experiments.

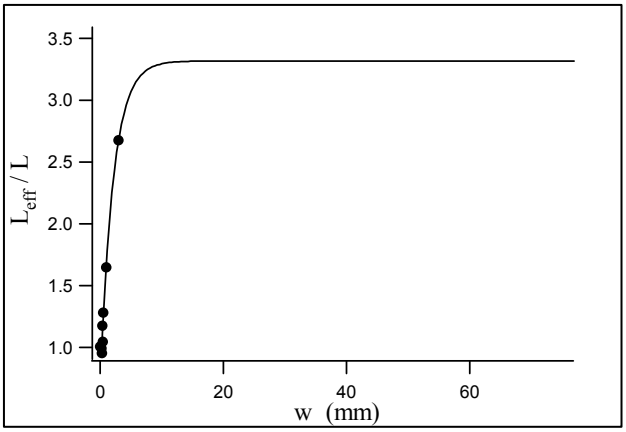


Figura 38. Dependència de la longitud efectiva, L_{eff}, amb l'ample de canal, w.

Per tant, es pot dir que inicialment, quan el canal que separa ambdós compartiments és molt petit, la monocapa d'una càmera i la de l'altre es troben desconectades. En canvi, quan el canal és prou gran, per sobre de w= 400μm, la monocapa de ambdós compartiments es troba conectada, comportant-se com un medi interfacial continu.

Tot i que les equacions emprades són per temps inicials, la relaxació de la velocitat de la monocapa en el canal obeeix l'equació (17) a temps llargs. A la figura 39 es representada la velocitat de la monocapa, v_c, per a diferents velocitats de barrera, v_b, a una w fixada.

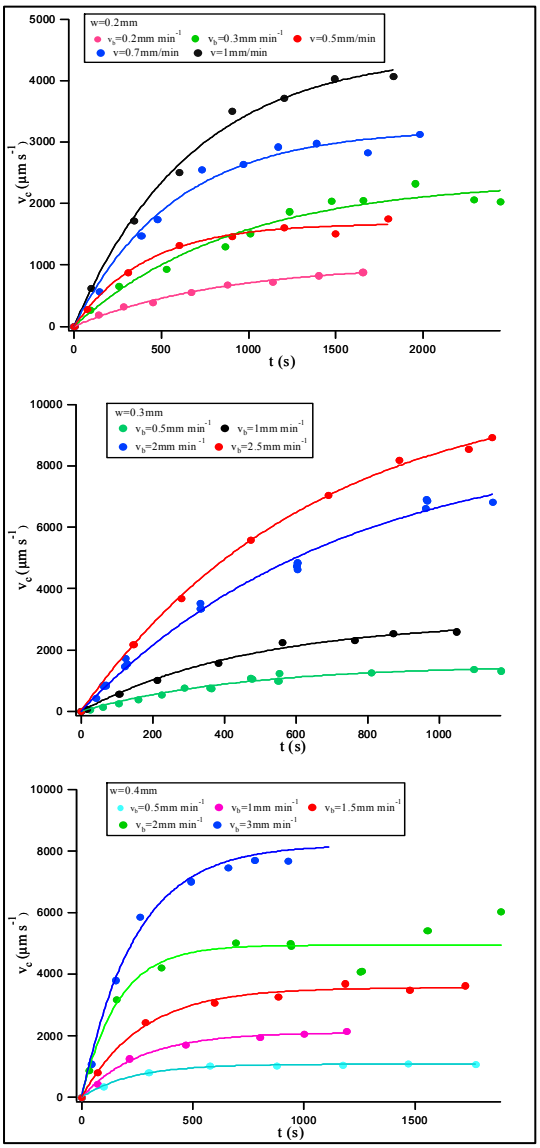


Figura 39. Transitoris de velocitat dins del micro-canal per un ample nominal fix de canal, w, a diferents velocitats de barrera, v_b. Dalt: w=200µm, v_b=0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 mm min^{-1}(de baix a dalt). Mig: w=300µm, v_b=0.5, 1, 1.5, 2.0 mm min^{-1}. Baix: w=400 µm v_b=0.5, 1, 1.5, 2.0, 3.0 mm min^{-1} .

A partir de l'ajust de l'equació (17), s' observa que es pot definir un temps característic, τ, per a cada cas, que és independent de v_b. (figura 39). Aquest fet permet extreure un valor de temps característic per a cada ample nominal de canal (taula1).

Taula 1. Amplada canal, w, temps característic, τ calculat mitjançant l' equació (16) i τ extret dels experiments.

w nominal (µm)	W real (µm)	τ (s) calculado	τ (s) experimental
200	180	700±40	750±30
300	250	390±40	420±30
400	325	240±40	270±30

Aquests valors coincideixen amb els temps de relaxació de la monocapa als experiments de "coll d'ampolla" (figura 36) que, per a un canal d'ample nominal de 400μm, són 240s.

Referencias bottleneck:

1. G. M. Whitesides, Nature (London) **442**, 368 (2006)
2. H. A. Stone, A.D. Stroock, A. Adjari, Annu. Rev. Fluid Mech. **36**, 381 (2004)
3. P. Tabeling, Introduction to Microfluidics (Oxford University Press, New York, 2005)
4. M. Martin, G. Blu, C. Eon, G. Guiochon, J. Chromatogr. 112, 399 (1975)
5. V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, Rev. Mod. Phys. 71, 779 (1999).
6. J. Ignes-Mullol, J. Claret, R. Reigada, F. Sagues, Phys. Rep. 448, 163 (2007).
7. D. A. Edwards, H. Brenner, and D. T. Wasan, Interfacial Transport Processes and Rheology (Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1991)
8. R. Miller, R. Wüstneck, J. Krägel, and G. Kretzschmar, Colloids Surf. A 111, 75 (1996)
9. P. Cicuta, E. M. Terentjev, Eur. Phys. J. E. 16, 147 (2005)
10. M. Sacchetti, H. Yu, G. Zografi, J. Chem. Phys. 99, 563 (1993)
11. D. K. Schwartz, C. M. Knobler, R. Bruinsma. Physical Review Letters, **73**(21), 2841 (1994).
12. H. A. Stone, Phys Fluids, **7** (12) (1995)
13. M. L. Kurnaz, D. K. Schwartz, Phys. Rev. E 56, 3378 (1997)
14. A. Ivanova, M. L. Kurnaz, D. K. Schwartz, Lnagmuir 15, 4622 (1999)
15. D. J. Olson, G. G. Fuller, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 89, 187 (2000)

16. H. L. Welles, G. Zografi, C. M. Scrimgeour, E.D. Gunstone, in Monolayers, edited by E. Goddard, Advences in Chemistry Series Vol. 144 (American Chemical Society, Washington D. C., 1975), pp. 135-153.

17. K. Imura, Y. Yamauchi, Y. Tsuchiya, T. Kato, Langmuir 17, 4602 (2001).

18. B. M. Ocko, M. S. Kelley, A. T. Nikova, D. K. Schwartz, Langmuir 18, 9810 (2002)

19. K. S. Yim, C. F. Brooks, G.G. Fuller, D. Winter, C. D. Eisenbach, Langmuir 16, 4325 (2000)

20. C. Barentin, C. Ybert, J. M. Di Meglio, J. F. Joanny, J. Fluid Mech. 397, 331 (1991).

21. P. Burriel, J. Ignes-Mullol, J. Claret, F. Sagues, Phys. Rev. Lett. 100 (13), 134503 (2008).

2. Manipulació de fluxos bidimensional per un sistema complex de canals.

Sistema experimental

El sistema experimental consisteix en una placa marcada amb un disseny de canals (dut a terme amb tècniques fotolitogràfiques amb resines positives), insertada en una cubeta de Langmuir termostatizada, dividint la cubeta en tres compartiments.

Igual que anteriorment, cada compartiment esta equipat amb una barrera de Delrin i la pressió superficial es controla amb una placa de Wilhelmly de paper de filtre, que esta subjectat per una electro balança de la marca R&K permetent un control independent de les barreres i de la pressió superficial. El rang de velocitats de barrera va des de 0.2mm min^{-1} fins a 0.6mm min^{-1} i la pressió superficial és aproximadament 1-2mN m^{-1}.

Les mesures es duen a terme per epi-fluorescència, amb un mòdul de la casa Nikon(Nikon D-FL) acoplat a un braç mòbil i una càmera de fluorescència (Retiga-SRV Fast 1394, Qimaging). La velocitat de la monocapa es mesura per traçat de partícules, mitjançant partícules de poliamida de 60μm de diàmetre. Les molècules fluorescents

són Texas Red DHPE (Texas Red, 1,2-dihexadecanoil-*sn*-glycero-3-fosfaetanolamina, sal de trietilamoni). Per la molècula de Texas Red DHPE, la longitud de ona d' excitació és 595nm i l'emissió és 615nm (cub de filtres específic de la casa Nikon).

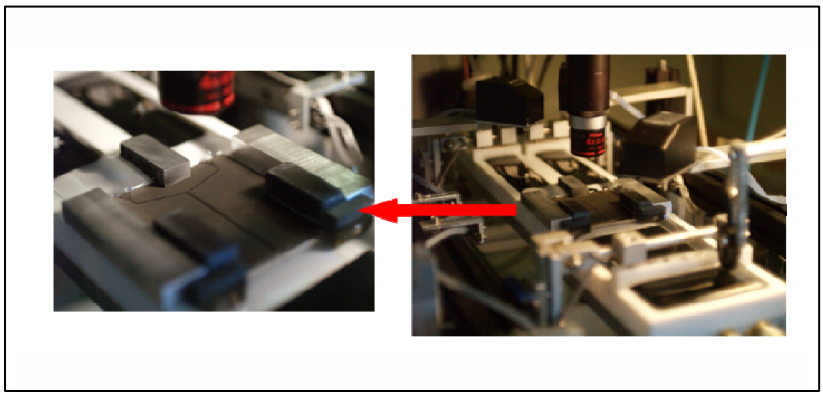


Figura 40. Fotografia sistema experimental amb el circuit de canals insertat a la cubeta.

La preparació de la monocapa és igual que en los capítols anteriors.A cada compartiment es diposita la monocapa corresponent. En un, una monocapa de DMPC pur, i a l'altre una monocapa de DMPC amb sonda fluorescent al 2%. Al compartiment de recollida es diposita DMPC pur (figura 41). Inicialment els tres compartiments són separats per evitar la barreja de les monocapes a l'inici de l'experiment.

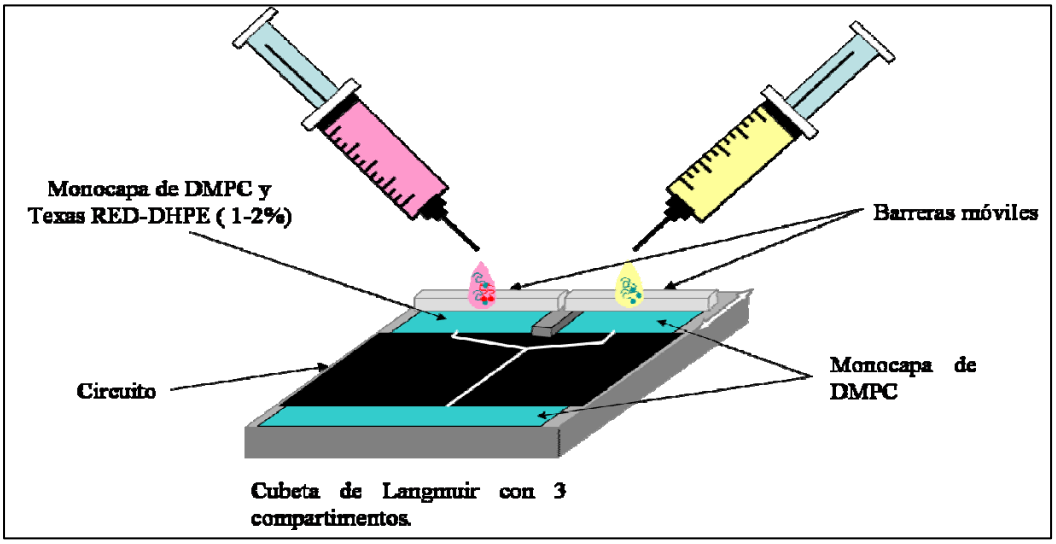


Figura 41. Esquema de la deposició de las monocapes de DMPC i DMPC amb Texas Red-DHPE (1-2%) en los respectius compartiments de la cubeta de Langmuir. La zona de contacte entre la monocapa és sobre la capa d'aigua es troba sobre els canals hidrofílics de plata.

Una cop s'ha evaporat el dissolvent, es comença l'experiment regulant els fluxos a través de les barreres. Les velocitats de compressió de les barreres es regulen en funció de la pressió superficial a cada compartiment. El criteri utilizat és que la interfase entre els dos fluxos es trobi centrat al canal i es mantingui estable amb el temps. Un cop aconseguit, s'adquireixen mesures de perfils de concentració.

Tot el sistema experimental es controla per Labview i els experiments s'han dut a terme a 25ºC.

Resultats i discussió: Aplicació directa del sistema experimental. Mesura del coeficient de difusió

Para comprovar la validesa del sistema experimental, es proposa l'ús d'aquest sistema de canals per la mesura del coeficient de difusió en monocapes de Langmuir. La mesura es dur a terme quan els dos fluxos s'uneixen a la junta Y del canal dissenyat i flueixen juntes al llarg d'un canal rectilini. Un cop s'arriba a l'estat estacionari, es registren imatges a diferents posicions des de la junta Y fins al final del canal. Les imatges s'analitzen amb el programa ImageJ i s'extreuen els perfils de concentració de sonda fluorescent perpendicular a la direcció de flux. S'assumeix que en una primera aproximació, la intensitat registrada de la llum emesa, I, és lineal amb la concentració de la sonda fluorescent. Aquesta aproximació permet expressar la equació de difusió com,

$$\frac{c}{c^0} = \frac{1}{2} erfc\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \Rightarrow I = I^0 + Berfc\left(a\left(x - x_0\right)\right) \qquad (19)$$

Aquesta equació s'ajusta a cada perfil de concentració extret. L'ajust de la funció error als perfils de concentració de forma objectiva, es fa mitjançant un programa fet amb el software Igor Pro, que permet trobar el valor òptim d'ajust a les dades experimentals.

L'ajust de les dades experimentals es repeteix per a tots els perfils de concentració a diferents posicions al llarg del canal. A major separació de la junta Y, el temps augmenta i s'observa una disminució de la intensitat d'emissió i un eixamplament de la zona fluorescent a l'ample del canal, indicant un procés de difusió (figura42).

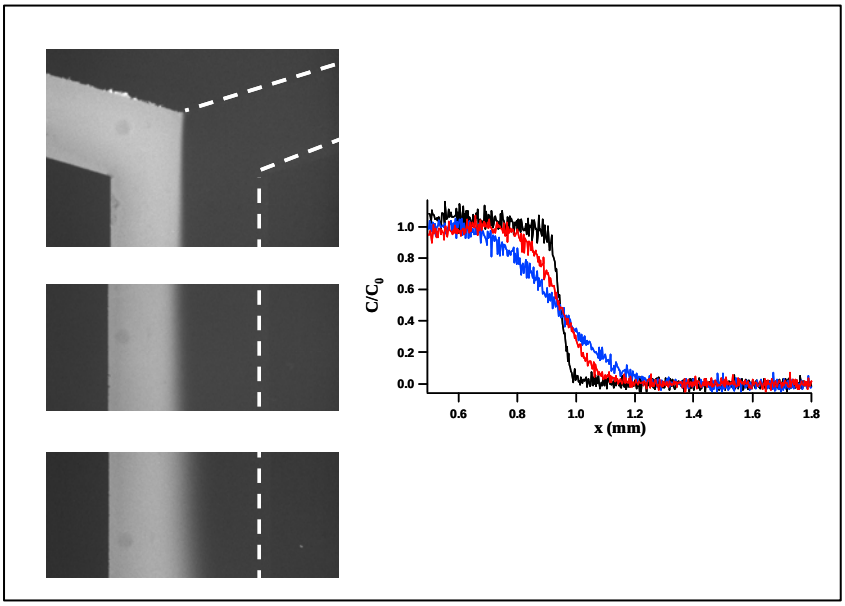


Figura 42. Evolució del perfil de concentració al llarg del canal. La concentració de Texas Red DHPE en el compartiment de la dreta és aproximadament del 2%. La pressió superficial de les monocapes és 1-2mN m^{-1} i la temperatura de 25ºC. Els temps de difusió són 2.4s (línia negra), 36.6s (línia vermella) i 129.5s (línia blava).

De cada ajust s'extreu la longitud de difusió, a^{-1}, que relaciona el coeficient de difusió amb el temps de difusió,

$$a^{-1} = 2\sqrt{Dt} \qquad (20)$$

De la representació de a^{-1} enfront de t(a partir de la velocitat), figura 42, s'extreu un ajust línial per obtenir un valor del coeficient de difusió.

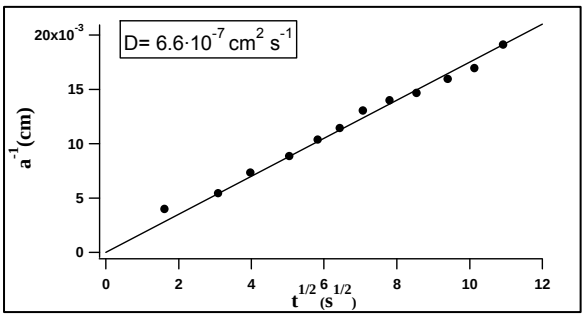


Figura 42. Dependència de la longitud difusió amb el temps. Valor del coeficient de difusió és de $6.6 \cdot 10^{-7}$ cm^2 s^{-1}.

A partir de una sèrie d'experiments s'obté un valor promig del coeficient de difusió de la molècula de Texas Red DHPE que és de $6 \pm 1 \cdot 10^{-7}$ cm^2 s^{-1}.

La comparació d'aquest valor amb altres obtinguts a la bibliografia no es possible perquè no s'ha mesurat en sistemes de monocapes de Langmuir. Tot i això, l'estudi més

proper que s'ha trobat ha sigut la mesura del coeficient de difusió per una molècula de característiques similars, la TRITC-DHPE. Aquesta molècula s'ha estudiat en el medi DMPC, sota condicions experimentals similars. El valor del coeficient de difusió per aquesta molècula en monocapa de Langmuir en un medi de DMPC és al voltant $12 \cdot 10^{-7}$ cm^2 s^{-1}(20). Aquest valor es comparable a l'obtingut per la molècula de Texas Red DHPE, ja que la molècula de TRITC-DHPE té un àrea molecular inferior a la de Texas Red DHPE. Aquest fet facilita, la seva difusió, incrementant el coeficient de difusió respecte el coeficient mesurat en aquest apartat.

Referencias:

1. Edwards, D. A; Brenner, H.; Wasan, D. T. *Interfacial Transport Processes and Rheology*; Butterworth-Heinemann; 1991

2. Van der Linden, E.; Sagis, L.;Venema, P. *Curr. Op. Coll. Inter. Sci*. 8, 349-358, 2003

3. Oxaal, U.; Murat, M.; Boger, F.; Aharony, A.; Feder, J.; Jossang, T. *Nature*, 329, 32-37, 1987.

4. Wüstneck, R.; Wüstneck, N.; Moser, B.; Pisom, U. *Langmuir*, 18, 1125-1130, 2002

5. Brezesinski, G.; Möhwald, H. *Adv. Coll. Inter. Sci*. 100-102, 563-584, 2003

6. Olson, D. J.; Fuller, G. G. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 89, 187-207, 2000.

7. Kurnaz, M. L.; Schawrtz, D. K. *Phys. Rev. E*, 56, 3378-3384, 199

8. Ignes-Mullol, J.; Claret, J.; Reigada, R.; Sagués, F. *Phys. Rep.* 448, 163-179, 2007

9. Burriel, P.; Claret, J.; Ignés-Mullol, J.; Sagués, F. *Phys. Rev. Lett*. 100, 134503, 2008.

10. Stone, H.A.; Stroock, A. D.; Adjari, A. *Annu. Rev. Fluid Mech*. 36, 381-411, 2004.

11. Tabeling, P. Introduction to Microfluidics; Oxford University Press, 2005

12. Squires, T. M.; Quake, S. R. *Rev. Mod. Phys*. 77, 977-1026, 2005

13. de Gennes, P. G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. *Capillary and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*; Springer, Berlin, 2003

14. Boon, D.; Eggers J.; Indekeu, J.; Meunier, J.; Rolley, E. *Rev. Mod. Phys*. 81, 739-805, 2009

15. Seeman, R; Brinkmann, M.; Kramer, E. J.; Lange, F. F.; Lipowsky, R. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 1848-1852, 2005.

16. Larmour, I. A.; Bell, S. E. J.; Saunders, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed*. 46, 1710-1712, 2007.

17. McNally, J.G. Quantitative FRAP in análisis of molecular binding dynamics in vivo. *In Fluorescent Proteins*, Vol. Methods in Cell Biology, 85; Elsevier Academia Press; San Diego (California), 2008.

18. Marty, S.; Schroeder, M.; Baker, K. W.; Mazzanti, G.; Marangoni, A.G.; *Langmuir*, 25, 8780-8785, 2009.

19. Kaufmann, S.; Papastavrou, G.; Kumar, K.; Textor, M.; Reimhult, E.; *Soft Matter*, 5, 2804-2814, 2009.

20. Gudmand, M.; Fidorra, M.; Bjornholm, T.; Heimburg, T. *Biophys. J*. 96, 4598-4609, 2009

21. Kang, Y. S.; Majda, M. J.; *Phys. Chem. B* 104, 2082-2089, 2000

22. Rasband, W.S. “ImageJ”, 1997-2006.