

REVISTA  
DE LA  
REAL ACADEMIA  
DE CIENCIAS  
Exactas  
Físicas  
Químicas y  
Naturales  
DE  
ZARAGOZA



Serie 2.<sup>a</sup>  
Volumen 72

2017

**REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS**



REVISTA  
DE LA  
REAL ACADEMIA  
DE CIENCIAS  
Exactas  
Físicas  
Químicas y  
Naturales  
DE  
ZARAGOZA



Serie 2.<sup>a</sup>  
Volumen 72

2017



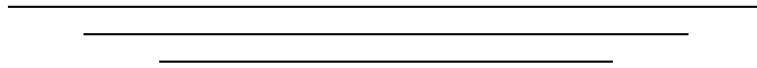
Depósito legal: Z 218-1960

*Imprime:*

Talleres Gráficos Edelvives

## ÍNDICE DE MATERIAS

Distribution of mass in high-dimensional convex bodies DAVID ALONSO GUTIÉRREZ .....	7
Control mediante luz de la morfología en polímeros CARLOS SÁNCHEZ-SOMOLINOS .....	33
Nota Necrológica. Pedro Montserrat Recoder LUIS VILLAR PÉREZ .....	91
ACTIVIDADES DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA EN EL AÑO 2017 .....	95
Instrucciones para los autores .....	107
Intercambio de Publicaciones .....	109





## Distribution of mass in high-dimensional convex bodies

David Alonso-Gutiérrez

Departamento de Matemáticas - I.U.M.A.

Universidad de Zaragoza

Campus Plaza San Francisco

50009 Zaragoza, Spain

alonsod@unizar.es

*Premio a la Investigación de la Academia 2017. Sección de Exactas*

### Resumen

En este artículo exploramos la interacción entre la geometría convexa y la probabilidad en el estudio de la distribución de volumen en cuerpos convexos de alta dimensión. Por una parte, un cuerpo convexo  $K$  en  $\mathbb{R}^n$  se puede entender como un espacio de probabilidad cuando se considera la medida de Lebesgue normalizada. Por lo tanto, las herramientas probabilísticas son muy útiles en el estudio del comportamiento de un vector aleatorio uniformemente distribuido en  $K$ . Esto nos lleva al entendimiento de cómo el volumen se distribuye en un cuerpo convexo y a la obtención de desigualdades geométricas. Por otra parte, cuando se consideran marginales de menor dimensión de la medida de probabilidad uniforme sobre  $K$ , se abandona la clase de las probabilidades uniformes sobre cuerpos convexos pero se permanece en la clase de las probabilidades log-cóncavas. Muchas desigualdades geométricas se pueden extender al contexto de las probabilidades log-cóncavas, llevándonos a desigualdades funcionales para funciones log-cóncavas.

### Abstract

In this paper we will explore the interaction between convex geometry and probability in the study of the distribution of volume in high-dimensional convex bodies. On

the one hand, a convex body  $K$  in  $\mathbb{R}^n$  can be understood as a probability space when the normalized Lebesgue measure is considered. Thus, probabilistic tools become very handy in the study of the behavior of a random vector uniformly distributed in  $K$ . This leads to the understanding of how the volume is distributed in a convex body and the obtention of geometric inequalities. On the other hand, when considering lower-dimensional marginals of the uniform probability measure on  $K$ , we leave the class of uniform probabilities on convex bodies but remain in the class of log-concave probabilities. Many geometric inequalities can be extended to the context of log-concave probabilities, leading to functional inequalities for log-concave functions.

## 1 Introduction

A convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$  is a subset of  $\mathbb{R}^n$  which is convex, compact, and has non-empty interior. For instance, the closed unit ball of any norm in  $\mathbb{R}^n$  is a centrally symmetric convex body. Conversely, any centrally symmetric convex body is the closed unit ball of the norm defined by the Minkowski gauge

$$\|x\| := \inf\{\lambda \geq 0 : x \in \lambda K\}.$$

In this paper we will deal with questions that arise from the general problem of understanding how the mass is distributed in a high-dimensional convex body or, equivalently, how a random vector uniformly distributed in  $K$  behaves. We say that a convex body  $K$  is isotropic if it has volume (i.e., Lebesgue measure)  $|K| = 1$ , and satisfies the following two conditions

- $\int_K x dx = 0$
- $\int_K \langle x, \theta \rangle^2 dx = L_K^2$  for every  $\theta \in S^{n-1}$ .

Here  $S^{n-1}$  denotes the Euclidean sphere in  $\mathbb{R}^n$ . These two conditions mean that if  $X$  is a random vector uniformly distributed on  $K$ , then for every  $\theta \in S^{n-1}$  the one-dimensional random variable  $\langle X, \theta \rangle$  is centered and has variance  $L_K^2$ , independent of the direction  $\theta$ . This constant  $L_K$  is called the isotropic constant of the convex body  $K$ .

It is clear from the definition that if  $K$  is an isotropic convex body then,  $\int_K |x|^2 dx = nL_K^2$  and that for any orthogonal map  $U \in O(n)$ ,  $U(K)$  is also isotropic and has the same

isotropic constant. Besides, it is known that for any non-necessarily isotropic convex body  $K$  there exists a unique (up to orthogonal transformations) non-degenerate affine map  $T \in GL(n)$  such that  $T(K)$  is isotropic. Consequently, the fact that a convex body is isotropic can be regarded as a normalization condition and for every convex body  $K$  its isotropic constant can be defined as the isotropic constant of its isotropic image. Furthermore, this isotropic constant appears also as the solution to a minimization problem and can be defined as

$$(1) \quad nL_K^2 := \min \left\{ \frac{1}{|TK|^{1+\frac{2}{n}}} \int_{a+TK} |x|^2 dx : a \in \mathbb{R}^n, T \in GL(n) \right\}.$$

It is widely-known (see e.g. [37]) that among all the  $n$ -dimensional convex bodies, the one with the smallest isotropic constant is the Euclidean ball  $B_2^n$ , whose value is greater than an absolute constant. i.e., a constant whose value does not depend neither on the dimension or any other parameter.

$$L_K \geq L_{B_2^n} = \frac{\Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{n}}}{\sqrt{\pi(n+2)}} \geq c.$$

However, it is not known which convex body maximizes the value of the isotropic constant, neither whether its value is bounded from above by an absolute constant or not. This is the statement of the following conjecture, which was posed by Bourgain in [23].

**Conjecture 1.1** (Hyperplane conjecture). *There exists an absolute constant  $C$  such that for every  $n \in \mathbb{N}$  and every  $n$ -dimensional convex body  $K$*

$$L_K \leq C.$$

This conjecture is known as the hyperplane conjecture since it is equivalent to the following conjecture related to the maximal volume hyperplane section of a convex body.

**Conjecture 1.2** (Hyperplane conjecture). *There exists an absolute constant  $c$  such that for every  $n \in \mathbb{N}$  and every  $n$ -dimensional convex body  $K$  there exists a hyperplane  $H$  such that*

$$|K \cap H| \geq c|K|^{\frac{n-1}{n}}.$$

The hyperplane conjecture has been proved to be true when we restrict ourselves to many families of convex bodies. However, the best general upper bound for the isotropic constant of  $n$ -dimensional convex bodies is due to Klartag [32] and gives an estimate depending on the dimension  $L_K \leq Cn^{\frac{1}{4}}$ . This estimate improves the one of the order  $L_K \leq Cn^{\frac{1}{4}} \log n$ , which had been given by Bourgain. Very recently, Lee and Vempala [35] gave a different proof of Klartag's estimate using techniques from stochastic differential equations following ideas of Eldan.

A random vector  $X$  in  $\mathbb{R}^n$  is said to be log-concave if it is distributed according to a log-concave probability measure, i.e., a measure  $d\mu$  with a density with respect to the Lebesgue measure

$$d\mu(x) = e^{-u(x)} dx,$$

where  $u : \mathbb{R}^n \rightarrow (-\infty, \infty]$  is a convex function. For instance, a random vector uniformly distributed on a convex body  $K$  is log-concave, since it is distributed according to the probability measure  $d\mu(x) = e^{-u(x)} dx$ , where  $u(x) = \log |K|$  if  $x \in K$  and  $u(x) = \infty$  if  $x \notin K$ . Furthermore, for any  $k$ -dimensional linear subspace  $E \in G_{n,k}$ ,  $P_E(X)$  is not uniformly distributed on  $P_E(K)$ , but it is a log-concave random vector. In fact, the class of log-concave random vectors is the smallest class, closed under limits, that contains the linear projections of random vectors uniformly distributed on convex bodies.

A log-concave random vector  $X$  in  $\mathbb{R}^n$  is called isotropic if

- $\mathbb{E}X = 0$
- $\mathbb{E}\langle X, \theta \rangle^2 = 1$  for every  $\theta \in S^{n-1}$ .

For instance, a random vector uniformly distributed on  $L_K^{-1}K$ , where  $K$  is an isotropic convex body or a standard Gaussian random vector in  $\mathbb{R}^n$  are isotropic. Conjecture 1.1 can be formulated in the more general setting of log-concave random vectors. This conjecture, as stated before in the context of convex bodies, where the normalization is different than in the setting of log-concave random vectors (notice the different value for  $\mathbb{E}\langle X, \theta \rangle^2$  in both settings), is a conjecture regarding the behavior of the linear functional  $f_\theta = \langle \cdot, \theta \rangle$ , when it is applied to an isotropic log-concave random vector. More precisely, about its variance (under the normalization considered for convex bodies).

Another important conjecture in Asymptotic Geometric Analysis regards the behavior of the functional  $f = |\cdot|^2$  applied to an isotropic log-concave random vector  $X$ . From the

definition of isotropicity  $\mathbb{E}|X|^2 = n$ . The conjecture says that

**Conjecture 1.3** (Variance conjecture). *There exists an absolute constant  $C$  such that for every  $n \in \mathbb{N}$  and any isotropic log-concave random vector in  $\mathbb{R}^n$*

$$\text{Var } |X|^2 \leq C\mathbb{E}|X|^2 = Cn.$$

This conjecture was considered by Bobkov and Koldobsky in the context of the Central Limit Problem for isotropic convex bodies, in which the question of finding directions  $\theta \in S^{n-1}$  for which the random variable  $\langle X, \theta \rangle$  is almost Gaussian, was considered (see [22]). The variance conjecture is a stronger conjecture than the hyperplane conjecture (see [27]) and the best general estimate of the constant in the inequality is due to Lee and Vempala [35] gives

$$\text{Var } |X|^2 \leq Cn^{\frac{1}{2}}\mathbb{E}|X|^2$$

for every  $n$ -dimensional isotropic log-concave random vector. There is a third conjecture, regarding the behavior of  $f(X)$  for any integrable locally Lipschitz function  $f$  which states the following

**Conjecture 1.4** (Kannan-Lovász-Simonovits conjecture). *There exists an absolute constant  $C$  such that for every  $n \in \mathbb{N}$ , any centered log-concave random vector in  $\mathbb{R}^n$ , and any integrable locally Lipschitz function  $f$*

$$\text{Var } f(X) \leq C\lambda_X^2\mathbb{E}|\nabla f(X)|^2,$$

where  $\lambda_X^2 = \sup_{\theta \in S^{n-1}} \mathbb{E}\langle X, \theta \rangle^2$ .

This conjecture was proposed by Kannan-Lovász and Simonovits in the context of Theoretical Computer Science in relation to the problem of finding an efficient algorithm to compute the volume of a convex body  $K$ . It is equivalent to the following conjecture, regarding the value of the constant in a Cheeger isoperimetric type inequality

**Conjecture 1.5** (Kannan-Lovász-Simonovits conjecture). *There exists an absolute constant  $C$  such that for every  $n \in \mathbb{N}$ , any centered log-concave probability measure  $\mu$  in  $\mathbb{R}^n$ , and any Borel set  $A \subseteq \mathbb{R}^n$  with  $\mu(A) \leq \frac{1}{2}$*

$$\mu^+(A) \geq \frac{C}{\lambda_\mu} \mu(A)$$



where  $\lambda_\mu^2 = \sup_{\theta \in S^{n-1}} \mathbb{E} \langle X, \theta \rangle^2$  with  $X$  distributed according to  $\mu$  and  $\mu^+(A)$  is defined as

$$\mu^+(A) = \liminf_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\mu(A^\varepsilon) - \mu(A)}{\varepsilon},$$

being  $A^\varepsilon = \{x \in \mathbb{R}^n : d(x, A) \leq \varepsilon\}$ .

The best known value of the constant in Conjecture 1.4 was proved by Lee and Vempala [35] and gives an inequality

$$\text{Var } f(X) \leq Cn^{\frac{1}{2}} \lambda_X^2 \mathbb{E} |\nabla f(X)|^2$$

for every isotropic log-concave random vector  $X$  and any integrable locally Lipschitz function  $f$ . Notice that since Conjecture 1.4 involves every integrable locally Lipschitz function  $f$ , by changing variables it can be considered only for isotropic random vectors. Notice also that Conjecture 1.3 is the particular case of Conjecture 1.4 for  $f(x) = |x|^2$  and  $X$  isotropic. Thus, the Kannan-Lovász Simonovits (KLS) conjecture is stronger than the variance conjecture. In [26], Eldan proved that the variance conjecture implies the KLS conjecture up to a logarithmic factor in the value of the constant. Besides, in [21] the authors proved that if a particular family of log-concave random vectors verify the KLS conjecture, then the same family of log-concave vectors verify the hyperplane conjecture. We refer the reader to [5] for an overview on these conjectures and related topics.

In the three aforementioned conjectures, the distribution of mass on a convex body (or the distribution of a log-concave random vector  $X$ ) is studied via studying the random variable  $f(X)$ , where  $f$  is some function from  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ . A second approach in order to understand the distribution of a log-concave random vector  $X$  is the following: Take  $X_1, \dots, X_N$  independent copies of  $X$ , construct a convex body with these random vectors, and study the geometric properties of such random convex body. Typically, the random convex bodies that are considered are random polytopes, defined as

$$K_N := \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}, \quad L_N := \text{conv}\{X_1, \dots, X_N\}$$

where  $\text{conv}A$  denotes the intersection of all the convex sets that contain  $A$ , and is the smallest convex set containing  $A$ .

A third approach in the study of the distribution of log-concave vectors is the study of

their density functions, i.e., the study of log-concave functions and the inequalities that they verify. It is well-known that many geometric inequalities have their functional counterpart. For instance, consider the classical isoperimetric inequality, which states that for every bounded Borel set  $A \subseteq \mathbb{R}^n$ , if  $|\partial A|$  denotes the surface measure of  $A$ , which can be defined as  $m^+(A)$  being  $m$  the Lebesgue measure, then

$$(2) \quad |\partial A| \geq n|B_2^n|^{\frac{1}{n}}|A|^{\frac{n-1}{n}}.$$

The isoperimetric inequality is equivalent to the following Sobolev inequality, which states that for every compactly supported smooth function  $f$

$$(3) \quad \|\nabla f\|_1 \geq n|B_2^n|^{\frac{1}{n}}\|f\|_{\frac{n}{n-1}}.$$

The set of log-concave integrable functions contains the set of convex bodies that contain the origin via one of the following injections

- $K \rightarrow \chi_K$
- $K \rightarrow e^{-\|x\|_K}$

and, as discussed before, it is the smallest class of functions, closed under limits, that contains the densities of the marginals of uniform measures on higher dimensional convex bodies. In view of such a close relation between convex bodies and log-concave functions, it is reasonable to ask whether some purely geometric inequalities and concepts could be extended to the more general framework of log-concave functions.

In this paper we will explore these three approaches and discuss some of the most recent results proved by the author. The paper is organised as follows: In Section 2 we will discuss our results related to the three aforementioned conjectures. Section 3 will be devoted to our results concerning the geometry of random convex bodies. This section will be divided in two subsections, being the first of them devoted to the study of the hyperplane conjecture on random polytopes, and the second one of them to the study of some geometric parameters of random convex bodies. Finally, in Section 4 we will study extensions of purely geometric concepts and inequalities to the framework of log-concave functions.

## 2 The hyperplane conjecture, the variance conjecture, and the KLS conjecture

In this section we are going to explore the first of the previously mentioned approaches for the study of the distribution of mass in an  $n$ -dimensional convex body, i.e., the study of the distribution of functionals applied to an isotropic random vector.

Let us recall that a polytope  $P$  is the convex hull of a finite number of points  $P = \text{conv}\{P_1, \dots, P_N\}$  and that for any convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$  and any  $\varepsilon > 0$ , there exists a polytope  $P_\varepsilon$  such that

$$P_\varepsilon \subseteq K \subseteq (1 + \varepsilon)P_\varepsilon.$$

Since there exists an affine map  $T$  such that  $TP_\varepsilon$  is isotropic, taking into account (1), we have that

$$\begin{aligned} nL_K^2 &\leq \frac{1}{|TK|^{1+\frac{2}{n}}} \int_{TK} |x|^2 dx \leq \frac{1}{|TP_\varepsilon|^{1+\frac{2}{n}}} \int_{(1+\varepsilon)TP_\varepsilon} |x|^2 dx \\ &= \frac{(1+\varepsilon)^{n+2}}{|TP_\varepsilon|^{1+\frac{2}{n}}} \int_{TP_\varepsilon} |x|^2 dx = n(1+\varepsilon)^{n+2} L_{P_\varepsilon}^2. \end{aligned}$$

Choosing  $\varepsilon = \frac{1}{n}$  we obtain the following

**Proposition 2.1.** *There exists an absolute constant  $C$  such that for any convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$  there exists a polytope  $P$  such that*

$$L_K \leq CL_P.$$

As a consequence of this proposition, if the family of polytopes verify Conjecture 1.1, then every convex body does. In [2], the following estimates for the isotropic constant of a polytope were proved, extending known results for symmetric polytopes to the case of non-necessarily symmetric polytopes. The first one gives an estimate in terms of the number of vertices.

**Theorem 2.2.** *There exists an absolute constant  $C$  such that for every polytope  $P \subseteq \mathbb{R}^n$  with  $N$  vertices we have*

$$L_P \leq C \log N.$$

The second one gives an estimate in terms of the number of facets ( $(n-1)$ -dimensional faces).

**Theorem 2.3.** *There exists an absolute constant  $C$  such that for every polytope  $P \subseteq \mathbb{R}^n$  with  $N$  facets we have*

$$L_P \leq C \sqrt{\log \frac{N}{n}}.$$

In [8], we followed a different approach to give an upper bound for the isotropic constant of a polytope in terms of the number of vertices and obtained the following result, which proves that the class of polytopes with a number of vertices proportional to the dimension verify Conjecture 1.1.

**Theorem 2.4.** *There exists an absolute constant  $C$  such that for every polytope  $P \subseteq \mathbb{R}^n$  with  $N$  vertices we have*

$$L_P \leq C \sqrt{\frac{N}{n}}.$$

The approach followed to prove Theorem 2.4 for symmetric polytopes is the following: For every symmetric polytope  $P$  with  $N$  vertices there exists an  $n$ -dimensional linear subspace  $E$  of  $\mathbb{R}^N$ ,  $E \in G_{N,n}$  and an isomorphism  $T : \mathbb{R}^n \rightarrow E$  such that  $TP = P_E B_1^N$ , the projection onto  $E$  of  $B_1^N = \{x \in \mathbb{R}^N : \|x\|_1 \leq 1\}$ . Thus, in view of (1),

$$nL_P^2 \leq \frac{1}{|P_E B_1^N|^{\frac{2}{n}}} \frac{1}{|P_E B_1^N|} \int_{P_E B_1^N} |x|^2 dx.$$

In order to bound this quantity from above by a quantity independent of  $E$ , we bound the volume of any projection of  $B_1^N$  from below using the fact that  $B_1^N$  contains a Euclidean ball of radius  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  and then there is an absolute constant  $c$  such that

$$|P_E B_1^N|^{\frac{2}{n}} \geq \frac{1}{N} |P_E B_2^N|^{\frac{2}{n}} = \frac{1}{N} |B_2^n|^{\frac{2}{n}} \geq \frac{c}{Nn},$$

and bound from above the average of  $|x|^2$  over  $P_E B_1^N$ . To do that, we extend Cauchy's formula for projections onto hyperplanes and show that  $P_E B_1^N$  can be decomposed as the disjoint union (up to measure 0 sets) of projections of some  $n$ -dimensional faces of  $B_1^N$ , where for each face  $F$ ,  $P_E : F \rightarrow P_E F$  is an affine isomorphism. This leads us to the existence of some numbers  $\{c_i\}_{i=1}^l$  and some  $n$ -dimensional faces  $\{F_i\}_{i=1}^l$  such that  $\sum_{i=1}^l c_i = 1$  and

$$\frac{1}{|P_E B_1^N|} \int_{P_E B_1^N} |x|^2 dx = \sum_{i=1}^l c_i \frac{1}{|F_i|} \int_{F_i} |P_E x|^2 dx \leq \sum_{i=1}^l c_i \frac{1}{|F_i|} \int_{F_i} |x|^2 dx.$$

Since every  $n$ -dimensional face of  $B_1^N$  is a regular simplex  $\Delta_n$ , for every  $1 \leq i \leq l$

$$\frac{1}{|F_i|} \int_{F_i} |x|^2 dx = \frac{1}{|\Delta_n|} \int_{\Delta_n} |x|^2 dx$$

and then

$$\frac{1}{|P_E B_1^N|} \int_{P_E B_1^N} |x|^2 dx \leq \frac{1}{|\Delta_n|} \int_{\Delta_n} |x|^2 dx = \frac{2}{n+2},$$

which gives us the estimate. In the case of non-symmetric polytopes the same approach is taken but considering  $n$ -dimensional projections of the  $N$ -dimensional regular simplex.

The same approach as the one used in the proof of the latter theorem has been considered in order to study the variance conjecture (Conjecture 1.3) for projections of  $B_1^n$  (and more generally of  $B_p^n = \{x \in \mathbb{R}^n : |x|_p \leq 1\}$ ). In such case, projections of  $B_p^n$  onto lower-dimensional subspaces are not isotropic in general. However, since Conjecture 1.3 is the particular case of Conjecture 1.4 for  $f = |\cdot|^2$  and isotropic vectors, one can also consider the same particular case without the isotropicity condition, which leads us to

**Conjecture 2.5** (General variance conjecture). *There exists an absolute constant  $C$  such that for every  $n \in \mathbb{N}$  and any log-concave random vector in  $\mathbb{R}^n$*

$$\text{Var } |X|^2 \leq C \lambda_X^2 \mathbb{E}|X|^2,$$

where  $\lambda_X^2 = \sup_{\theta \in S^{n-1}} \mathbb{E}\langle X, \theta \rangle^2$ .

This conjecture can be considered for random vectors uniformly distributed on projections of the  $B_p^n$ . In the case of projections onto hyperplanes, we prove the following

**Theorem 2.6.** *For every  $1 \leq p \leq \infty$ , there exists a constant  $C_p$  such that for any hyperplane  $H$ , if  $X$  is a random vector uniformly distributed on  $P_H B_p^n$*

$$\text{Var } |X|^2 \leq C_p \lambda_X^2 \mathbb{E}|X|^2.$$

Furthermore,  $C_p \leq C \log(1+p)$  if  $1 \leq p \leq n$  and  $C_p \leq C$  if  $p \geq n$ , where  $C$  is an absolute constant.

Notice that even though the constant  $C_p$  depends on the value of  $p$ , it does not depend on the value of  $n$  or on the hyperplane  $H$ . The cases  $p = 1, \infty$ , were considered in [4]. In

these cases we are considering families of polytopes and the same approach as in Theorem 2.4 could be used. The rest of the cases were considered in [6], where a similar approach was taken, relying heavily in a probabilistic representation of the cone measure on the boundary of  $B_p^n$ .

In the case  $p = \infty$ , this approach can be used for lower-dimensional projections. In [7] we have shown the following

**Theorem 2.7.** *There exists an absolute constant  $C$  such that for any  $1 \leq k \leq \sqrt{n}$  and any  $E \in G_{n,n-k}$ , if  $X$  is a random vector uniformly distributed on  $P_E B_p^n$  then*

$$\text{Var} |X|^2 \leq C \lambda_X^2 \mathbb{E}|X|^2.$$

### 3 The geometry of random convex sets

In this section we explore the second mentioned approach for the study of the distribution of log-concave random vectors. Given a log-concave random vector  $X$ , we will study the geometry of a random convex body  $K_N$  generated by  $N$  copies of  $X$ . Many geometric parameters can be considered, such as the volume, the surface area or the mean width and, since these geometric parameters of random convex bodies are random variables, their expectation, variance, or whether their value is of some order with high probability (tending to 1 as the dimension grows to infinity) is studied.

We treat separately the case of the isotropic constant of random polytopes. The purpose which started the study of this parameter was the search for counterexamples for the hyperplane conjecture, since even though an explicit construction would not be given, maybe one could show that with positive probability there is an  $n$ -dimensional random polytope  $P_n \subseteq \mathbb{R}^n$  such that  $L_{P_n} \geq C_n$ , with  $C_n$  tending to  $\infty$ . On the contrary, for the distributions considered up to now it turned out that the isotropic constant is bounded with high probability. This will be treated in the first subsection, while the second subsection will be devoted to the study of expectations of geometric parameters, focusing on the mean width.

#### 3.1 The hyperplane conjecture on random polytopes

Since the remarkable result of Gluskin on the diameter of the diameter of the Minkowski compactum, [29] random polytopes are known to provide many examples of convex bodies

(and related normed spaces) with a pathologically bad behavior of various parameters of a linear and geometric nature (we refer to the survey [36] and references therein). For this reason, they were a natural candidate for a potential counterexample for the hyperplane conjecture and in [34] the authors studied the value of the isotropic constant of Gaussian random polytopes and showed that they did not provide a counterexample. On the contrary, they verified the hyperplane conjecture with high probability. More precisely, they showed

**Theorem 3.1** (Klartag-Kozma, (2006)). *Let  $X_1, \dots, X_N$  be independent copies of a standard Gaussian random vector  $X$  in  $\mathbb{R}^n$  ( $N \geq n$ ) and let  $K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ . Then*

$$L_{K_N} \leq C$$

*with probability greater than  $1 - c_1 e^{-c_2 n}$ , where  $C, c_1, c_2$  are absolute constants.*

In the same paper the authors also considered the non-symmetric case, as well as some other distributions for the random vector  $X$ . In all the cases considered in [34] the random vector  $X$  had independent coordinates. Motivated by this result, other distributions for the random vector  $X$ , with non-necessarily independent coordinates, were considered. Following the approach initiated by Klartag and Kozma, we proved in [1] that random polytopes generated by random vectors uniformly distributed on the Euclidean sphere  $S^{n-1}$  also verify the hyperplane conjecture with high probability. Namely, we proved the following

**Theorem 3.2.** *Let  $X_1, \dots, X_N$  be independent copies of a random vector  $X$  uniformly distributed on  $S^{n-1}$  ( $N \geq n$ ) and let  $K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ . Then*

$$L_{K_N} \leq C$$

*with probability greater than  $1 - c_1 e^{-c_2 n}$ , where  $C, c_1, c_2$  are absolute constants.*

In the case in which  $X$  is an isotropic log-concave vector, the following estimate was proved in [14]

**Theorem 3.3.** *Let  $X_1, \dots, X_N$  be independent copies of an isotropic log-concave random vector  $X$  ( $N \geq n$ ) and let  $K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ . Then*

$$L_{K_N} \leq C \sqrt{\log \frac{2N}{n}}$$

with probability greater than  $1 - c_1 e^{-c_2 \sqrt{n}}$ , where  $C, c_1, c_2$  are absolute constants.

This estimate was simultaneously proved in [28] and improves the ones known for general polytopes in the range  $n \leq N \leq e\sqrt{n}$ . Besides, other distributions for  $X$  have been considered, obtaining similar results. For instance, random vectors inside an unconditional convex body (invariant under reflections on the coordinate hyperplanes) (see [24]), or random vectors uniformly distributed on the boundary of  $B_p^n$  distributed according to the cone measure, extending the result of Theorem 3.2 (see [30]).

### 3.2 Geometric parameters of random convex bodies

In this section we will study the expectation of some random parameters associated to random convex bodies generated by log-concave random vectors. We will focus on the mean width. First of all, let us give some definitions.

The Minkowski sum of two sets  $A, B \subseteq \mathbb{R}^n$  is the set  $A + B := \{x + y : x \in A, y \in B\}$ . If  $A$  and  $B$  are convex bodies then also  $A + B$  is. Steiner's formula says that for any convex body  $K$ , the volume of  $K + tB_2^n$  is a polynomial of degree  $n$  in  $t$ .

$$|K + tB_2^n| = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} W_k(K) t^k.$$

The numbers  $W_k(K)$  that appear as coefficients of this polynomial are called the quermassintegrals of  $K$  and can be interpreted geometrically in several ways. For instance,  $W_0(K)$  is the volume of  $K$ ,  $nW_1(K)$  is the surface area of  $K$  and  $W_{n-1}(K)$  equals  $2w(K)$ , where  $w(K)$  is the mean width of the convex body  $K$ , i.e., half the average over the sphere of the distance between the closest hyperplanes orthogonal to  $\theta$  that have  $K$  contained in between.

Many identities and inequalities are known to be satisfied between the quermassintegrals of a convex body. In particular, calling  $Q_k(K) = \left( \frac{W_{n-k}(K)}{|B_2^n|} \right)^{\frac{1}{k}}$ , we have, by Kubota's formula, that

$$Q_k(K) = \left( \frac{1}{|B_2^k|} \int_{G_{n,k}} |P_E(K)| d\mu(E) \right)^{\frac{1}{k}},$$

where  $d\mu$  is the Haar probability measure on the Grassmanian manifold. Besides, with this notation, we have that the sequence  $Q_k(K)$  is decreasing in  $k$ . In [25], the authors proved



the following

**Theorem 3.4** (Dafnis, Giannopoulos, Tsolomitis (2013)). *Let  $X_1, \dots, X_N$  be independent copies of an isotropic log-concave random vector  $X$  and let  $K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ . Then, if  $n \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$  we have that*

$$c_1 \sqrt{\log \frac{2N}{n}} \leq \mathbb{E}Q_n(K_N) \leq \dots \leq \mathbb{E}Q_1(K_N) \leq c_2 \sqrt{\log N}.$$

In particular, if  $n^2 \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$  we have that for every  $1 \leq k \leq n$   $\mathbb{E}Q_k(K_N) \sim \sqrt{\log N}$ . However, this estimate is not sharp in the range  $n \leq N \leq n^2$ . In [15] and [16] we took care of the case  $k = 1$  in this range of  $N$ . Notice that

$$Q_1(K_N) = w(K_N) = \int_{S^{n-1}} h_{K_N}(\theta) d\sigma(\theta),$$

where

$$h_{K_N}(\theta) = \max_{1 \leq i \leq N} |\langle X_i, \theta \rangle|$$

and  $\sigma$  denotes the uniform probability measure on  $S^{n-1}$ . Thus, the expected value of the mean width of a random polytope is an average over the sphere of the expected value of the maximum of the random variables  $|\langle X_i, \theta \rangle|$ . Besides, for any vector  $y \in \mathbb{R}^N$ , the expected value of  $\max_{1 \leq i \leq N} y_i |\langle X_i, \theta \rangle|$  is approximately equal (up to absolute constants) to the value of the Luxemburg norm

$$\|y\|_{M_\theta} := \inf \left\{ s > 0 : \sum_{i=1}^N M_\theta \left( \frac{|y_i|}{s} \right) \leq 1 \right\},$$

where  $M_\theta$  is an Orlicz function that depends on the distribution of  $\langle X, \theta \rangle$ . Thus,

$$\mathbb{E}h_{K_N}(\theta) \sim \|(1, \dots, 1)\|_{M_\theta}.$$

Using this representation for the expected value of the support function of a random polytope, we computed in [15] the expected value of the support function in the coordinate directions of a random polytope generated by random vectors uniformly distributed in  $B_p^n$ .

**Theorem 3.5.** *There exist absolute constants  $c, c_1, c_2$  such that if  $X_1, \dots, X_N$  are independent copies of a random vector  $X$  uniformly distributed on  $|B_p^n|^{-\frac{1}{n}} B_p^n$  ( $n \leq N \leq e^{cn}$ ) and*

$K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ , then

$$c_1(\log N)^{\frac{1}{p}} \leq \mathbb{E}h_{K_N}(e_1) \leq c_2(\log N)^{\frac{1}{p}}.$$

In [16] we used the representation of the expected value of the support function of  $K_N$  as an Orlicz norm, together with the Central Limit Theorem proved by Klartag [33], to show that the expected value of the mean width of a random polytope generated by isotropic log-concave random vectors is of order  $\sqrt{\log N}$  also in the range  $n \leq N \leq n^2$ .

**Theorem 3.6.** *There exist absolute constants  $c_1, c_2$  such that if  $X_1, \dots, X_N$  are independent copies of an isotropic log-concave random vector  $X$  ( $n \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$ ) and  $K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ , then*

$$c_1\sqrt{\log N} \leq \mathbb{E}w(K_N) \leq c_2\sqrt{\log N}.$$

The aforementioned representation leads in a natural way to consider the Luxemburg norm of other vectors and not only of the vector  $(1, \dots, 1)$ . This corresponds geometrically with considering the expected value of a perturbed random polytope. If the random vector encoding the perturbation is chosen at random, several high probability results were given in [17] depending on the distribution of the perturbation vector. For instance, for Gaussian perturbation we have the following

**Theorem 3.7.** *Let  $X_1, \dots, X_N$  be independent copies of an isotropic log-concave random vector in  $\mathbb{R}^n$  ( $n \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$ ) and let  $G$  be a Gaussian random vector in  $\mathbb{R}^N$  independent of  $X_1, \dots, X_N$ . Denote by  $K_{N,G} = \text{conv}\{\pm G_1 X_1, \dots, \pm G_N X_N\}$ . Then there exist absolute constants  $c, c_1, c_2$  such that for every  $t > 0$*

$$\mathbb{P}_G \left( c_1(1-t) \leq \frac{\mathbb{E}_{X_1, \dots, X_N} w(K_{N,G})}{\log N} \leq c_2(1+t) \right) \geq 1 - \frac{1}{N^{ct^2}}.$$

Also the case in which the perturbation vector is uniformly distributed on  $S^{N-1}$  or in  $B_p^N$  were considered.

Besides considering the random polytope generated by the random vectors, one can consider other convex bodies whose support function not only involves the maximum of the random variables  $|\langle X_i, \theta \rangle|$ , but other order statistics. More precisely, given  $X_1, \dots, X_N \in \mathbb{R}^n$ ,

for any  $1 \leq \ell \leq N$  and any  $q \geq 1$ , we consider  $K_{N,\ell,q}$  the convex body whose support function is given by

$$h_{K_{N,\ell,q}}(\theta) := \left( \frac{1}{\ell} \sum_{k=1}^{\ell} \max_{1 \leq i \leq N} |\langle X_i, \theta \rangle|^q \right)^{1/q}.$$

If  $\ell = 1$  this convex body is the polytope  $\text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ . Taking  $X_1, \dots, X_N$  random vectors,  $K_{N,\ell,q}$  is a random convex body. In the following theorem, proved in [18], we extend the result of Theorem 3.6 to this larger family of random convex bodies

**Theorem 3.8.** *Let  $n, N \in \mathbb{N}$  with  $n \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$  and let  $X_1, \dots, X_N$  be independent copies of an isotropic log-concave random vector  $X$  in  $\mathbb{R}^n$ . Then, for all  $1 \leq \ell \leq N$  and any  $q \geq 1$ ,*

$$c_1 \min \left\{ \max \left\{ \sqrt{q}, \sqrt{\log(N/\ell)} \right\}, \sqrt{\log N} \right\} \leq \mathbb{E} w(K_{N,\ell,q}) \leq c_2 \min \left\{ \max \left\{ \sqrt{q}, \sqrt{\log(N/\ell)} \right\}, \sqrt{\log N} \right\},$$

where  $c_1, c_2$  are absolute constants.

In [9] we considered a different geometric parameter, the so called mean outer radii of a convex body. For a convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$ , the  $k$ -th mean outer radius of  $K$ ,  $1 \leq k \leq n$ , is defined as

$$\tilde{R}_k(K) = \int_{G_{n,k}} R(P_E K) d\mu(E),$$

where  $R(P_E K)$  denotes the circumradius of the projection of  $K$  onto  $E$ , i.e., the radius of the smallest Euclidean ball containing  $P_E K$ . We showed the following

**Theorem 3.9.** *There exist absolute constants  $c_1, c_2$  such that if  $X_1, \dots, X_N$  are independent copies of an isotropic log-concave random vector  $X$  ( $n \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$ ) and  $K_N = \text{conv}\{\pm X_1, \dots, \pm X_N\}$ , then for every  $1 \leq k \leq n$*

$$c_1 \max \left\{ \sqrt{k}, \sqrt{\log N} \right\} \leq \mathbb{E} \tilde{R}_k(K_N) \leq c_2 \max \left\{ \sqrt{k}, \sqrt{\log N} \right\}.$$

Furthermore, a high probability result was proved which gives the right order as long as  $n^2 \leq N \leq e^{\sqrt{n}}$ . A different proof of this result has later been shown in [28].

## 4 Geometric inequalities for log-concave functions

In this section we will explore the third approach mentioned in the introduction and see how some geometric concepts and inequalities are extended to the setting of log-concave functions, which are the densities of lower-dimensional projections of random vectors uniformly distributed on convex bodies. We will focus on the concept of volume ratio and on Rogers-Shephard type inequalities.

By John's theorem [31], for every convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$  there exists a unique ellipsoid  $\mathcal{E}(K)$  that maximizes the volume among all the ellipsoids contained in  $K$ . The volume ratio of a convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$  is then defined as

$$\text{v.rat}(K) := \left( \frac{|K|}{|\mathcal{E}(K)|} \right)^{\frac{1}{n}}.$$

This is an affine invariant quantity, which can be used to measure how far is  $K$  from an ellipsoid. If  $\mathcal{E}(K) = B_2^n$  it is said that  $K$  is in John's position and this position is characterized by the fact that the Euclidean ball is contained in  $K$ , together with the existence of some contact points  $u_1, \dots, u_m \in \partial K \cap S^{n-1}$  that give a decomposition of the identity. This characterization, together with Brascamp-Lieb inequality provide the convex bodies that maximize the volume ratio (see [20])

- $\text{v.rat}(K) \leq \text{v.rat}(B_\infty^n)$  if  $K$  is centrally symmetric,
- $\text{v.rat}(K) \leq \text{v.rat}(\Delta^n)$  if  $K$  is not necessarily centrally symmetric.

When passing from the context of convex bodies to the context of integrable log-concave functions via the injection  $K \rightarrow \chi_K$ , it is clear that the concept of volume is generalized by the integral. We generalize the concept of ellipsoid by ellipsoidal functions, which are functions proportional to the characteristic function of an ellipsoid  $\mathcal{E}^a = a\chi_{\mathcal{E}}$ . In [12] we proved that

**Theorem 4.1.** *Let  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  be an integrable log-concave function. There exists a unique ellipsoidal function  $\mathcal{E}(f) = \mathcal{E}^{t_0 \|f\|_\infty}$  for some  $t_0 \in [e^{-n}, 1]$ , such that*

- $\mathcal{E}(f) \leq f$
- $\int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{E}(f)(x) dx = \max \left\{ \int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{E}^a(x) dx : \mathcal{E}^a \leq f \right\}.$

This ellipsoidal function is called the John's ellipsoid of  $f$  and is denoted by  $\mathcal{E}(f)$ . Thus, we can define the integral ratio of an integrable log-concave function in a similar way as the volume ratio like

$$I.rat(f) = \left( \frac{\int_{\mathbb{R}^n} f(x) dx}{\int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{E}(f)(x) dx} \right)^{\frac{1}{n}}.$$

We also showed which log-concave functions maximize the integral ratio in the even and non-even case.

**Theorem 4.2.** *Let  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  be an integrable log-concave function. Then,*

$$I.rat(f) \leq I.rat(g_c),$$

where  $g_c(x) = e^{-\|x\|_{\Delta^n - c}}$  for any  $c \in \Delta^n$ . Furthermore, there is equality if and only if  $\frac{f}{\|f\|_\infty} = g_c \circ T$  for some affine map  $T$  and some  $c \in \Delta^n$ . If we assume  $f$  to be even, then

$$I.rat(f) \leq I.rat(g),$$

where  $g(x) = e^{-\|x\|_{B_\infty^n}}$ , with equality if and only if  $\frac{f}{\|f\|_\infty} = g \circ T$  for some linear map  $T \in GL(n)$ .

In [3], the concept of volume ratio was used to give a stability version of the affine isoperimetric inequality. Before stating it let us introduce some concepts. Given a convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$ , its polar projection body  $\Pi^*(K)$  is the unit ball of the norm defined by

$$\|x\|_{\Pi^*(K)} = |x| |P_{x^\perp} K|.$$

The quantity  $|K|^{n-1} |\Pi^*(K)|$  is an affine invariant, i.e.,  $|TK|^{n-1} |\Pi^*(TK)| = |K|^{n-1} |\Pi^*(K)|$  for any non-degenerate affine map  $T$ . Petty's projection inequality [38] states that for any convex body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$

$$(4) \quad |K|^{n-1} |\Pi^*(K)| \leq |B_2^n|^{n-1} |\Pi^*(B_2^n)|,$$

with equality if and only if  $K$  is an ellipsoid. This inequality is known as the affine isoperimetric inequality and it implies the isoperimetric inequality (2). In [3], we gave the following stability version of Petty's projection inequality

**Theorem 4.3.** *Let  $K \subseteq \mathbb{R}^n$  be a convex body. Then*

$$|K|^{n-1} |\Pi^*(K)| \geq \frac{1}{v.rat(K)^n} |B_2^n|^{n-1} |\Pi^*(B_2^n)|.$$

In the same way as the isoperimetric inequality (2) is equivalent to Sobolev's inequality (3), the affine isoperimetric inequality has an equivalent functional form (see [42], which states that for any  $f \in W^{1,1}(\mathbb{R}^n) = \left\{ f \in L^1(\mathbb{R}^n) : \frac{\partial f}{\partial x_i} \in L^1(\mathbb{R}^n) \quad \forall i \right\}$ ,

$$(5) \quad \|f\|_{\frac{n}{n-1}} |\Pi^*(f)|^{\frac{1}{n}} \leq \frac{|B_2^n|}{2|B_2^{n-1}|},$$

where  $\Pi^*(f)$  is the unit ball of the norm

$$\|x\|_{\Pi^*(f)} = \int_{\mathbb{R}^n} |\langle \nabla f(y), x \rangle| dy.$$

In the case of log-concave functions, we proved in [12] a stability version to this affine Sobolev's inequality, involving the integral ratio in the same spirit as Theorem 4.3.

**Theorem 4.4.** *Let  $f \in W^{1,1}(\mathbb{R}^n)$  be a log-concave function. Then*

$$\frac{\|f\|_{\frac{n}{n-1}} |\Pi^*(f)|^{\frac{1}{n}}}{\left( \frac{|B_2^n|}{2|B_2^{n-1}|} \right)} \geq \frac{1}{e^{\frac{\int_{\mathbb{R}^n} f(x) \log\left(\frac{f(x)}{\|f\|_{\infty}}\right) dx}{n \int_{\mathbb{R}^n} f(x) dx}} \|f\|_{\infty}^{\frac{1}{n}} \left( \frac{\int_{\mathbb{R}^n} f(x) dx}{\int_{\mathbb{R}^n} f^{\frac{n}{n-1}}(x) dx} \right)^{\frac{n-1}{n}} I.rat(f)}.$$

Petty's projection inequality (4) has a reverse form, Zhang's inequality [41], which states that the affine invariant quantity  $|K|^{n-1} |\Pi^*(K)|$  is minimized when  $K$  is a simplex.

$$(6) \quad |K|^{n-1} |\Pi^*(K)| \geq |\Delta^n|^{n-1} |\Pi^*(\Delta^n)|.$$

In [13] we studied the properties of the  $\theta$ -convolution bodies of two convex bodies  $K, L$ , which are defined as

$$K +_{\theta} L = \left\{ x \in K + L : |K \cap (x - L)| \geq \theta \max_{z \in \mathbb{R}^n} |K \cap (z - L)| \right\}$$

and gave a different proof and an extension of inequality (6) as well as recovered the classical Rogers-Shephard inequality (see [39] and [40]), which states that for any convex

body  $K \subseteq \mathbb{R}^n$

$$(7) \quad |K + (-K)| \leq \binom{2n}{n} |K|$$

and, more generally, for any two convex bodies  $K, L \subseteq \mathbb{R}^n$

$$(8) \quad \max_{x_0 \in \mathbb{R}^n} |K \cap (x_0 - L)| |K + L| \leq \binom{2n}{n} |K| |L|.$$

In [10] we studied the properties of a more generally defined convolution bodies and proved the following extension of Rogers-Shephard inequality (7), which involves the surface area measure of convex bodies.

**Theorem 4.5.** *Let  $K, L \subseteq \mathbb{R}^n$  be two convex bodies. Then*

$$|K + L| \leq \binom{2n}{n} \frac{|K| |\partial L| + |L| |\partial K|}{2 \max_{x_0 \in \mathbb{R}^n} |\partial(K \cap (x_0 - L))|}.$$

Rogers and Shephard also proved in [40] the following volume inequality for the volume of the convex hull of two convex bodies

$$(9) \quad |K \cap L| |\text{conv}\{K, -L\}| \leq 2^n |K| |L|$$

They proved that there is equality when  $L = K$  in this inequality if and only if  $K$  is a simplex with 0 as a vertex and they suggested that it is likely that equality is attained if and only if  $K = L$  is a simplex and 0 is one of its vertices, but they did not prove that equality can only be attained when  $L = K$ .

In [11] we proved the following three theorems, which give functional extensions to (8), Theorem 4.5, and (9). The first theorem is the following, which extends (8). In the statement of the theorem  $f * g$  is the convolution of  $f$  and  $g$ , which is defined by

$$f * g(x) = \int_{\mathbb{R}^n} f(z) g(x - z) dz$$

and it represents the functional extension of  $|K \cap (x - L)|$  for any  $x \in \mathbb{R}^n$ .  $f \star g$  is the

Asplund product of two log-concave functions is defined by

$$f \star g(x) = \sup_{z \in \mathbb{R}^n} f(z)g(x - z)$$

and it represents the functional version of the sum in the context of log-concave functions, as  $-\log f \star g$  is a convex function whose epigraph is the Minkowski sum of the epigraphs of  $-\log f$  and  $-\log g$ .

**Theorem 4.6.** *Let  $f, g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  be two integrable log-concave functions with full-dimensional support such that  $f$  and  $g$  are continuous when restricted to their supports. Then*

$$\|f \star g\|_\infty \int_{\mathbb{R}^n} f \star g(x) dx \leq \binom{2n}{n} \|f\|_\infty \|g\|_\infty \int_{\mathbb{R}^n} f(x) dx \int_{\mathbb{R}^n} g(x) dx.$$

Furthermore, this inequality becomes an equality if and only if  $\frac{f(x)}{\|f\|_\infty} = \frac{g(-x)}{\|g\|_\infty}$  is the characteristic function of an  $n$ -dimensional simplex.

The second theorem is the following, extending Theorem 4.5. In the notation used in the theorem, the quermassintegral  $W_1$  (surface area) of a log-concave function is defined by integrating the corresponding quermassintegral on the level sets

$$W_1(f) := \int_0^\infty W_1(\{x \in \mathbb{R}^n : f(x) \geq t\}) dt.$$

**Theorem 4.7.** *Let  $f, g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  be two integrable log-concave functions with full-dimensional support and continuous when restricted to their supports. Then*

$$\int_{\mathbb{R}^n} f \star g(x) dx \leq \binom{2n}{n} \|f\|_\infty \|g\|_\infty \frac{W_1(g) \int_{\mathbb{R}^n} f(x) dx + W_1(f) \int_{\mathbb{R}^n} g(x) dx}{2 \max_{x_0 \in \mathbb{R}^n} W_1(f(\cdot)g(x_0 - \cdot))}.$$

Furthermore, when  $n \geq 3$  this inequality becomes an equality if and only if  $\frac{f(x)}{\|f\|_\infty} = \frac{g(-x)}{\|g\|_\infty}$  is the characteristic function of an  $n$ -dimensional simplex.

The third theorem not only generalizes inequality (9) but strengthens it. It states the following

**Theorem 4.8.** *Let  $f, g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  be two integrable log-concave functions with full-*



dimensional supports and continuous when restricted to them. Then

$$\int_{\mathbb{R}^n} \sqrt{f(x)g(-x)} dx \int_{\mathbb{R}^n} f \star g(2x) dx \leq 2^n \int_{\mathbb{R}^n} f(x) dx \int_{\mathbb{R}^n} g(x) dx.$$

Equality holds if and only if the following two conditions are satisfied:

- $\text{supp } f = -\text{supp } g$  is a translation of a cone  $C$  with vertex at 0 with simplicial section, and
- $f(x) = c_1 e^{-\langle a, x \rangle}$  on  $\text{supp } f$  and  $g(x) = c_2 e^{-\langle b, x \rangle}$  on  $\text{supp } g$  for some  $c_1, c_2 > 0$  and some  $a, b \in \mathbb{R}^n$  such that  $\langle a, x \rangle \geq 0 \geq \langle b, x \rangle$  for every  $x \in C$ .

A more general result, without characterizing the equality cases has been proved in [19]. As a consequence one obtains the following geometric inequality, which improves (9)

$$|K \cap L| |\text{conv}\{K, -L\}| \leq \left| \left( \frac{K^\circ - L^\circ}{2} \right)^\circ \right| |\text{conv}\{K, -L\}| \leq 2^n |K| |L|,$$

and allows the characterization of the equality cases in (9) that were conjectured by Rogers and Shephard. Here  $K^\circ$  denotes the polar body of a convex body that contains the origin is defined as

$$K^\circ = \{x \in \mathbb{R}^n : \langle x, y \rangle \leq 1 \forall y \in K\}.$$

When  $K$  is centrally symmetric it is the unit ball of the dual norm associated to  $K$ .

**Acknowledgments.** I would like to thank all the members of ‘Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza’, specially the members of the ‘Sección de Exactas’ for nominating me for the Academy award. I would also like to thank Prof. Jesús Bastero and Prof. Julio Bernués for many useful and helpful discussions and advices along my whole researcher career as well as the rest of the members of the ‘Departamento de Matemáticas’ (in special the ‘Análisis Matemático’ section) at ‘Universidad de Zaragoza’, for creating such a good working environment. I wish to thank Professors Apostolos Giannopoulos, Franck Barthe, Keith Ball, and Alain Pajor, who took me as an early stage researcher in their institutions during the time I was struggling to obtain my PhD, as well as Professors Nicole Tomczak-Jaegermann and Alexander Litvak, who took me as a postdoctoral fellow the years after obtaining my PhD, and Prof. María Ángeles Hernández-Cifre, who supervised and collaborated with my work during my period as a

‘Juan de la Cierva’ researcher. Finally, I would also like to thank the rest of my collaborators, Nikos Dafnis, Bernardo González, Carlos Hugo Jiménez, Joscha Prochno, Christoph Thäle, Pawel Wolff, and Rafael Villa, for many useful discussions. This work is partially supported by MINECO/FEDER projects MTM2016-77710-P.

## References

- [1] ALONSO-GUTIÉRREZ D. *On the isotropy constant of random convex sets*. Proceedings of the AMS. **136** (9), (2008), pp. 3293–3300.
- [2] ALONSO-GUTIÉRREZ D. *A remark on the isotropy constant of polytopes*. Proceedings of the AMS **139** (7), (2011), pp. 2565–2569.
- [3] ALONSO-GUTIÉRREZ D. *On a reverse Petty projection inequality for projections of convex bodies*. Advances in Geometry **14**, (2014) pp. 215–223.
- [4] ALONSO-GUTIÉRREZ D., BASTERO J. *The variance conjecture on some polytopes*. In Asymptotic Geometric Analysis, Proceedings of the Fall 2010, Fields Institute Thematic Program, pp. 1–20, (Springer, 2013)
- [5] ALONSO-GUTIÉRREZ D., BASTERO J. *Approaching the Kannan-Lovász-Simonovits and variance conjectures*. Lecture Notes in Mathematics, Springer. Monograph. **2131**, (2015).
- [6] ALONSO-GUTIÉRREZ D., BASTERO J. *The variance conjecture on hyperplane projections of the  $\ell_p^n$  balls*. To appear in Revista Matemática Iberoamericana.
- [7] ALONSO-GUTIÉRREZ D., BERNUÉS J. *The variance conjecture on hyperplane projections of the cube*. Preprint.
- [8] ALONSO-GUTIÉRREZ D. BASTERO J. BERNUÉS J., WOLFF P. *On the isotropy constant of projections of polytopes*. J. Functional Analysis **258**, (2010) pp. 1452–1465.
- [9] ALONSO-GUTIÉRREZ D. DAFNIS N., HERNÁNDEZ-CIFRE M.A. PROCHNO J. *On mean outer radii of random polytopes*. Indiana University Mathematics Journal, **63** (2), (2014), pp. 579–595.
- [10] ALONSO-GUTIÉRREZ D., GONZÁLEZ B., JIMÉNEZ C.H. *Volume inequalities for the  $i$ -th convolution bodies*. J. Math. Anal. and App. **424** (1), (2015) ,pp. 385–401.

- [11] ALONSO-GUTIÉRREZ D., GONZÁLEZ B., JIMÉNEZ C.H. VILLA R. *Rogers-Shephard inequality for log-concave functions*. J. Functional Analysis **271** (11), (2016), pp. 3269–3299.
- [12] ALONSO-GUTIÉRREZ D., GONZÁLEZ B., JIMÉNEZ C.H. VILLA R. *John’s ellipsoid and the integral ratio of a log-concave function* To appear in J. Geom. Anal. DOI 10.1007/s12220-017-9858-4.
- [13] ALONSO-GUTIÉRREZ D., JIMÉNEZ C.H., VILLA R. *Brunn-Minkowski and Zhang inequalities for convolution bodies*. Adv. in Math. **238** (2013), pp. 50–69.
- [14] ALONSO-GUTIÉRREZ D., LITVAK A.E., TOMCZAK-JAEGERMANN N. *On the Isotropic Constant of Random Polytopes*. J. Geom. Anal. **26** (1), (2016), pp 645–662.
- [15] ALONSO-GUTIÉRREZ D., PROCHNO J. *Estimating support functions of random polytopes via Orlicz norms*. Discrete Comput. Geom. **49** (2013),pp. 558–588.
- [16] ALONSO-GUTIÉRREZ D., PROCHNO J. *On the Gaussian behavior of marginals and the mean width of random polytopes*. Proc. Amer. Math. Soc. **143** (2), (2015),pp. 821–832.
- [17] ALONSO-GUTIÉRREZ D., PROCHNO J. *Mean width of random perturbations of random polytopes*. Advances in Geometry. **17** (1), (2017),pp. 75–90.
- [18] ALONSO-GUTIÉRREZ D., PROCHNO J. *On the geometry of random convex sets between polytopes and zonotopes*. J. Math. Anal. and App. **450** (1), (2017), pp. 670–690.
- [19] ARSTEIN S., EINHORN K., FLORENTIN D.I., OSTROVER Y. *On Godbersen’s conjecture*. Geometriae Dedicata,**178** (1), (2015), pp 337–350.
- [20] BALL K. *Volume ratios and a reverse isoperimetric inequality*. J. london Mathematical Society **44** (2), (1991), pp. 351–359.
- [21] K. BALL, V. H. NGUYEN. *Entropy jumps for random vectors with log-concave density and spectral gap*. Studia Mathematica **213** (1), (2012), pp. 81–96.
- [22] BOBKOV S., KOLDOBSKY A. *On the central limit property of convex bodies*. Geometric aspects of functional analysis. Lecture Notes in Math. **1807**, pp. 44–52. (Springer, Berlin, 2003)
- [23] BOURGAIN J. *On high-dimensional maximal functions associated to convex bodies*. Amer. J. Math. **108** (6), (1986),pp. 1467–1476.

- [24] DAFNIS N., GIANNOPOULOS A., GUÉDON O. *On the isotropic constant of random polytopes*. Advances in Geometry **10** (2010), pp. 311–321.
- [25] DAFNIS N., GIANNOPOULOS A., TSOLOMITIS A. *Quermassintegrals and asymptotic shape of random polytopes in an isotropic convex body*. Michigan Math. J. **62** (1), (2013), pp. 59–79.
- [26] ELKAN R. *Thin shell implies spectral gap up to polylog via stochastic localization scheme*, Geom. Funct. Anal. **23** (2013), pp. 532–569.
- [27] R. Eldan, B. Klartag, *Approximately gaussian marginals and the hyperplane conjecture*, Contemporary Math. **545**, (2011), pp.55–68.
- [28] GIANNOPOULOS A., HIONI L., TSOLOMITIS A. *Asymptotic shape of the convex hull of isotropic log-concave random vectors*. Advances in Applied Mathematics **75**, (2016), pp. 116–143.
- [29] GLUSKIN E.D. *The diameter of Minkowski compactum roughly equals to  $n$* . Funktsional. Anal. i Prilozhen. **15** (1), (1981), pp. 72–73. English translation: Functional Anal. Appl. **15** (1), (1981), pp. 72–73.
- [30] HÖRMANN J. PROCHNO J., THÄLE C. *On the Isotropic Constant of Random Polytopes with Vertices on an  $\ell_p$ -Sphere*. To appear in J. Geom. Anal. arXiv:1605.09160v3
- [31] JOHN F. *Extremum problems with inequalities as subsidiary conditions*. Studies and Essays Presented to R. Courant on his 60th Birthday . Interscience (New York, 1948). pp. 187–204.
- [32] KLARTAG B. *On convex perturbations with a bounded isotropic constant*. Geom. and Funct. Anal. (GAFA), **16** (6), (2006), pp. 1274–1290.
- [33] KLARTAG B., *Power-law estimates for the central limit theorem for convex sets.*, Journal of Functional Analysis **245**, (2007), pp. 284–310.
- [34] KLARTAG B., KOZMA G. *On the hyperplane conjecture for random convex sets*. Israel J. Math. **170** (1), (2009), pp. 1–33.
- [35] LEE Y.T., VEMPALA S.. *Eldan’s stochastic localization and the KLS Hyperplane conjecture: An improved lower bound for expansion*. arXiv:1612.01507v2
- [36] MANKIEWICZ P., TOMCZAK-JAEGERMANN N. *Quotients of finite-dimensional Banach spaces; random phenomena*. In:“Handbook in the geometry of Banach spaces, Vol 2”, ed. W. B. Johnson, J. Lindenstrauss, Elsevier, 1201–1246.

- [37] MILMAN V.D., PAJOR A. *Isotropic positions and inertia ellipsoids and zonoids of the unit ball of a normed  $n$ -dimensional space*. GAFA Seminar 87-89, Springer Lecture Notes in Math. **1376** (1989), 64–104.
- [38] PETTY C.M. *Projection bodies* Proc. Colloquium on Convexity (Copenhagen, 1965), pp. 234–241, Kobenhavns Univ. Mat. Inst., Copenhagen 1967.
- [39] ROGERS C. A., SHEPHARD G. C. *The difference body of a convex body*. Arch. Math. **8** (1957), pp. 220–233.
- [40] ROGERS C. A., SHEPHARD G. C. *Convex bodies associated with a given convex body*. J. Lond. Math. Soc. **33** (1958), pp. 270–281.
- [41] ZHANG G. *Restricted chord projection and affine inequalities*. Geom. Dedicata **39**, (1991), pp. 213–222.
- [42] ZHANG G. *The affine Sobolev inequality*. J. Differential geometry **53** (1999), pp. 183–202.

## Control mediante luz de la morfología en polímeros

Carlos Sánchez-Somolinos

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)

CSIC-Universidad de Zaragoza

Departamento de Física de la Materia Condensada

Facultad de Ciencias. Zaragoza, Spain.

carlos.s@csic.es

*Premio a la Investigación de la Academia 2017. Sección de Físicas*

### Resumen

La introducción de nuevas herramientas ópticas y fotónicas que proporcionan luz con propiedades controladas y el desarrollo en paralelo de nuevos polímeros fotosensibles han permitido acceder a estructuras y morfologías poliméricas muy bien definidas en escalas de longitud que van desde lo submicrométrico a lo macroscópico. De esta manera la luz se ha convertido en una poderosa herramienta para la síntesis y modificación de materiales con aplicación en diferentes áreas tecnológicas. El desarrollo de la microelectrónica propiciado por el progreso de las fotolitografías aplicadas sobre resinas poliméricas fotosensibles es un claro exponente. Este progreso implementado en este ámbito ha sido exportado a otras áreas de aplicación que van desde el almacenamiento de información, la biomedicina, la microfluídica a la robótica blanda. Este artículo de revisión, preparado con ocasión de la concesión del “Premio de Investigación 2017 de la Academia en la Sección de Físicas”, presenta someramente, en una primera parte, diferentes técnicas de estructuración de polímeros que emplean luz, ilustrando algunas de ellas a través de trabajos realizados en Zaragoza. A continuación, el artículo se centra en materiales fotodireccionables con unidades azobenceno y su modificación con luz. Estos materiales experimentan cambios fotoinducidos a nivel molecular que inciden de manera importante en sus propiedades macroscópicas, especialmente en el caso de los polímeros con fases cristal líquido. En el artículo se revisan los avances en el campo realizados en los últimos 30 años en distintos campos de aplicación que abarcan el almacenamiento óptico de información, la nanolitografía o los actuadores fotomecánicos.

## Abstract

The introduction of new optical and photonic tools providing light with controlled properties and the parallel development of novel photosensitive polymers have given access to well-defined polymeric morphologies and structures with length-scales that cover several order of magnitude, from submicron to macro. Thus, light has become a powerful tool for the synthesis and modification of materials with application in different technology areas. The development of microelectronics enabled by the progress of photolithographic techniques applied on polymeric photoresists is a clear example. This progress has been exported to other application areas covering information storage, biomedicine, microfluidics or soft robotics. This review article, prepared on the occasion of the award of the “Research Prize 2017 of the Academy, in the Physics section”, briefly presents in a first part, different polymer structuring techniques involving light, illustrating some of them through works carried out in Zaragoza. Afterward, the article focuses on azobenzene containing photoaddressable materials and their light modification. These materials experience photoinduced changes at a molecular level that have a strong effect in their macroscopic properties, specially in the case of polymers showing liquid crystalline phases. In this article, advances in the field over the last 30 years in different applications are reviewed specially focusing in optical storage, nanolithography and photomechanical actuators.

## 1. Introducción

La estructuración de polímeros con luz ha sido un pilar esencial en el desarrollo de áreas tecnológicas hoy en día bien establecidas y de capital relevancia como son la microelectrónica o el almacenamiento óptico de información. La necesidad de desarrollo de estas tecnologías ha sido un potente elemento tractor para implementar sucesivos avances en el ámbito de los materiales poliméricos avanzados y en paralelo de nuevas herramientas ópticas y fotónicas para su estructuración a escala micrométrica. Los desarrollos alcanzados, haciendo la modificación selectiva de polímeros con luz una herramienta fácilmente accesible, han beneficiado tremendamente otras áreas de aplicación como son la biomedicina, la nanotecnología y la energía, entre otras [Fr2010], [Ni2008], [dW2005].

Centrándonos en el ejemplo paradigmático de la industria microelectrónica, durante más de cincuenta años, la producción de circuitos integrados sobre silicio ha sido motor esencial para el desarrollo de técnicas de microestructuración. La insaciable necesidad de condensar cada vez más transistores y elementos en un solo chip ha forzado el desarrollo tanto de las litografías, hasta límites que rozan la perfección, como de las resinas poliméricas fotolitográficas [Le2010, Sn2007]. El proceso litográfico asistido por luz queda recogido de manera esquemática en la Figura 1a. Tras la aplicación de la resina mediante

*spin coating* sobre la oblea de silicio, si bien no está limitado a este tipo de sustratos, se coloca en la parte superior en contacto con la resina una máscara con regiones transparentes y opacas. A través de esta máscara se irradia con luz actínica que introduce un cambio de solubilidad en la resina, eliminándose a continuación selectivamente el material más soluble, quedando el material menos soluble depositado sobre el sustrato. En el caso de las resinas negativas se parte esencialmente de monómeros o moléculas reactivas de bajo peso molecular que al ser irradiadas con luz polimerizan. La generación de polímero, generalmente entrecruzado debido a la presencia de moléculas con varios grupos reactivos, como el epóxido multifuncional SU-8 (Figura 1b), hace el material expuesto mucho menos soluble. De esta manera se generan patrones definidos en el rango (sub-)micrométrico en los que determinadas zonas del sustratos quedan cubiertas y otras totalmente expuestas, siendo posible su subsiguiente modificación selectiva (oxidación, dopado, ...) necesaria para la preparación de los elementos constituyentes de los circuitos integrados. El desarrollo de herramientas fotónicas avanzadas ha permitido mejorar las metodologías de estructuración de polímeros y reducir el tamaño de los patrones de luz. Así las nuevas generaciones de microcircuitos con elementos cada vez de menos tamaño han sido viables gracias al desarrollo de sistemas de litografía de proyección que sustituyen a la litografía de máscara y emplean cada vez longitudes de onda menores [To2007].

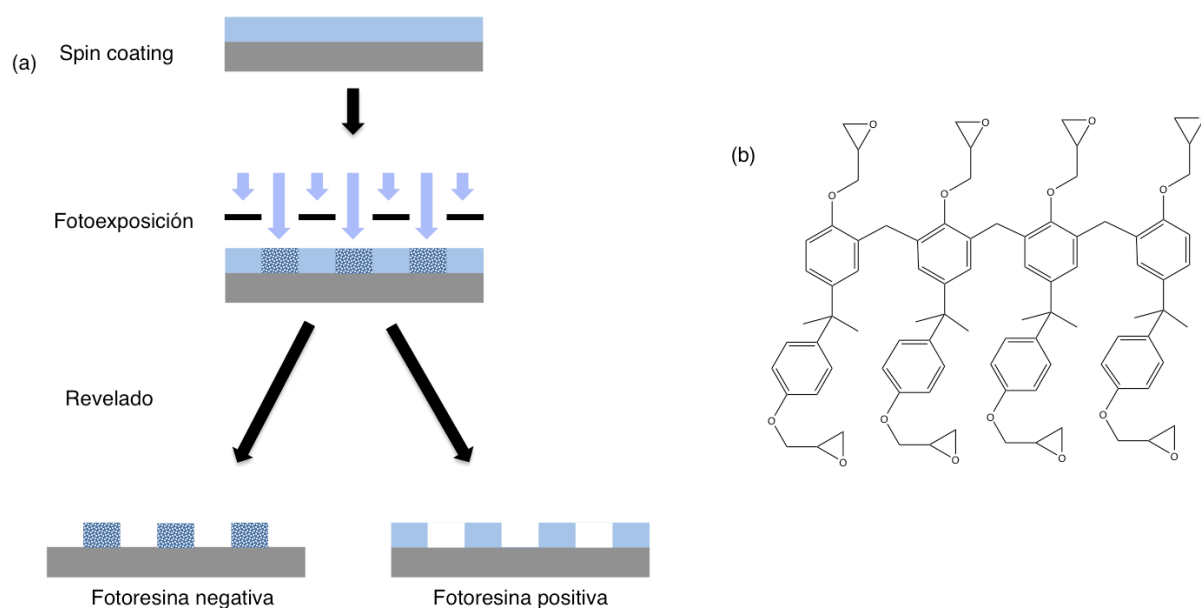


Figura 1: (a) Representación esquemática de un proceso fotolitográfico empleando resina fotosensible negativa (izda) y positiva (dcha). (b) Resina fotosensible negativa SU-8 (En color en la versión digital).

Para determinadas aplicaciones no es necesario la eliminación del material sino que basta con generar una variación espacial de las propiedades del mismo. Así en aplicaciones de óptica difractiva basta con tener, en una película de material, una modulación del



índice de refracción a las distancias típicas de la longitud de onda de la luz para implementar redes de difracción, lentes, difusores, etc. Estos elementos difractivos son de interés en aplicaciones de espectroscopia o en visualizadores cristal líquido (*Liquid Crystal Displays-LCDs*) como láminas para la mejora de sus prestaciones [dW2005, vH2005]. Para estos casos, existen técnicas fotolitográficas alternativas, como es por ejemplo el *photoembossing*, que son industrialmente interesantes [dW2003]. La técnica de *photoembossing*, introducida por el Prof. Broer en los laboratorios de Philips Research (Eindhoven, Países Bajos) a principios de la década pasada, permite la producción de estructuras difractivas mediante un método sencillo y sin necesidad de revelado con disolventes lo que lo hace esta tecnología más sencilla y amigable con el medio ambiente. La técnica de *photoembossing* hace uso de una resina fotosensible compuesta básicamente de un polímero que estabiliza la película, uno o varios monómeros con múltiples grupos reactivos y un fotoiniciador. La exposición selectiva, por ejemplo empleando una máscara fotolitográfica, produce la activación del fotoiniciador en las regiones iluminadas. En un subsiguiente paso de calentamiento se procura movilidad molecular al sistema facilitándose la polimerización del monómero en las zonas expuestas. Como consecuencia de esta reacción espacialmente selectiva, en estas regiones se produce una disminución fuerte de la concentración de monómero, mientras que en las regiones no expuestas no se produce reacción. Este gradiente espacial de concentraciones, induce una difusión neta de monómero de las zonas no expuestas a las que han sido irradiadas, produciéndose un hinchamiento de estas y por tanto un patrón de relieve con los mismos motivos geométricos de la máscara fotolitográfica [Sa2005a].

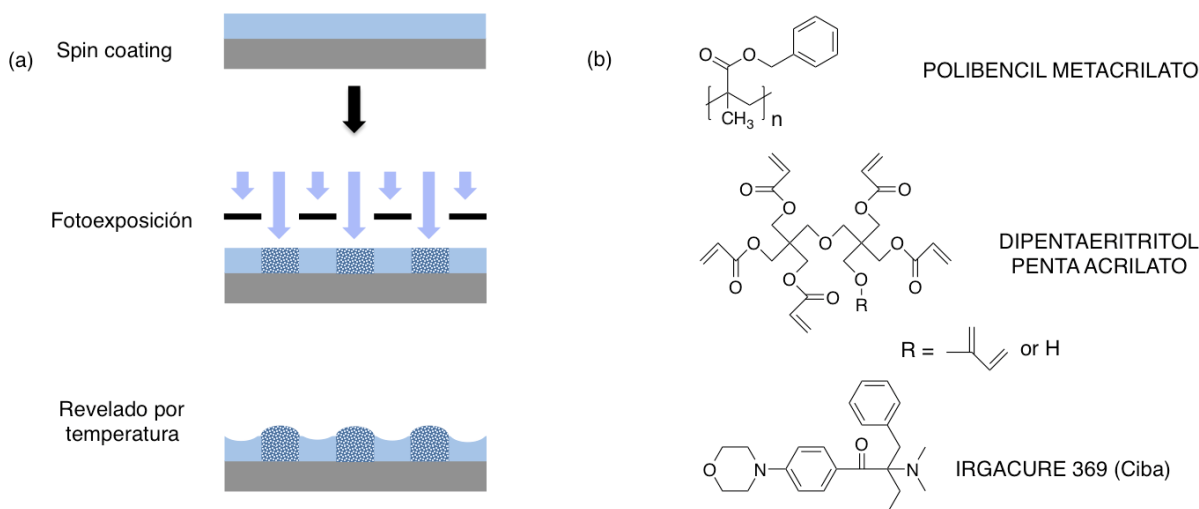


Figura 2: (a) Representación esquemática de un proceso fotolitográfico de *photoembossing*. (b) Resina fotosensible para *photoembossing* consistente en un polímero, un acrilato multifuncional y un fotoiniciador (En color en la versión digital).

Más allá de los sistemas de exposición de resinas con máscaras, el advenimiento del

láser ha permitido introducir nuevas metodologías de irradiación selectiva como las fotolitografías holográficas. Estas hacen uso de un haz láser que es dividido en dos ó más haces de luz coherentes que se hacen solapar en una región del espacio generándose una interferencia (generalmente de intensidad). Si el material es sensible a la longitud de onda de la luz láser, la interferencia es capturada por el material en forma de un cambio de una propiedad física (o varias) [Sa2005b]. Es posible emplear las mismas resinas fotolitográficas que se emplean con máscaras para estructurar materiales con holografía litográfica [Ca2000]. La Figura 3a muestra un película de resina fotosensible epoxídica SU-8 que ha sido expuesta a una modulación de intensidad obtenida mediante interferencia de tres haces coherentes procedentes de un láser de Ar+ ( $\lambda = 351\text{nm}$ ). Las regiones expuestas polimerizan mientras que las zonas no expuestas, no reaccionada, pueden ser eliminadas selectivamente con un disolvente adecuado. Igualmente es posible generar mediante exposición holográfica, patrones de relieve mediante *photoembossing* [Pi2012, D2012]. Así, en la Figura 3b se muestra una película de un resina acrílica que ha sido doblemente expuesta y de manera ortogonal, a la interferencia holográfica de dos haces.

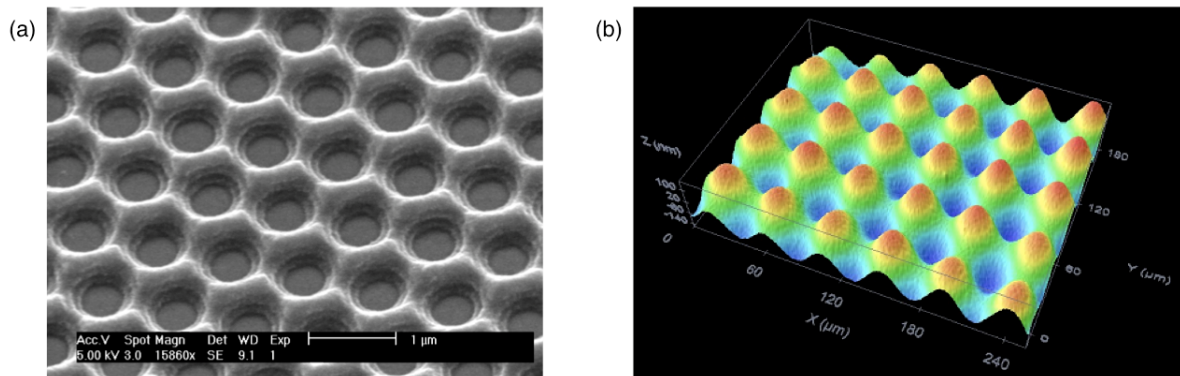


Figura 3: (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una microestructura hexagonal generada en una película de SU-8 mediante fotolitografía holográfica por interferencia de tres haces coherentes seguida de un revelado con disolvente. (Cortesía de Chris van Heesch, Technical University of Eindhoven) (b) Topografía obtenida mediante microscopía confocal de una microestructura obtenida mediante *photoembossing* por exposición ortogonal a dos interferencias de dos haces coherentes, seguida de tratamiento térmico (ICMA, Zaragoza) (En color en la versión digital).

Además de la coherencia de la luz láser, otras propiedades genuinas de estas fuentes de luz, como son la colimación y la pureza espectral, permiten focalizar haces a tamaños por debajo de la longitud de onda mediante el uso de objetivos de elevada apertura numérica. Mediante el uso de plataformas con movimiento *XYZ* controlado por ordenador es posible excitar selectivamente sistemas fotosensibles y preparar de esta manera estructuras bien definidas a partir de un fichero gráfico. Esta técnica de escritura láser directa aporta gran versatilidad siendo muy sencillo el cambio de un diseño a otro sin necesidad de preparar

nuevas máscaras litográficas que son costosas económicamente y sobre todo costosas en términos de tiempo de producción. Esto hace particularmente interesante esta tecnología que permite estudiar la influencia de la geometría de manera precisa y continua así como generar estructuras *ad hoc*, a medida, de interés en fotónica, microelectromecánica o biomedicina [Lo2011, Co2017].

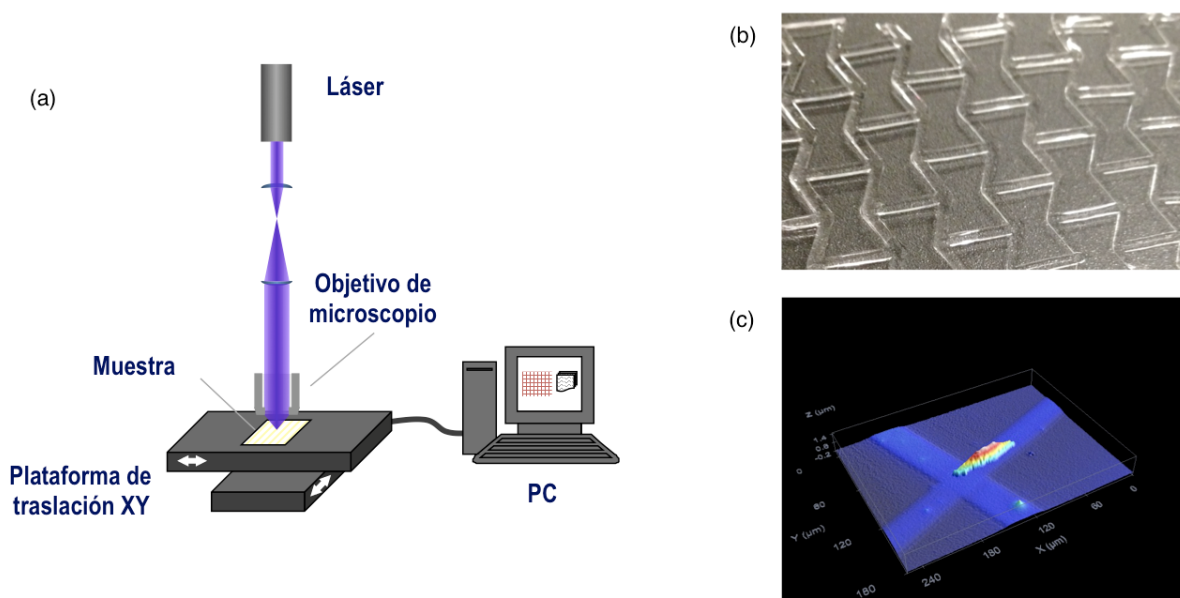


Figura 4: (a) Sistema de escritura láser. (b) Estructura de panal de abeja invertido generada en fotorpolímero acrílico tras la exposición con el sistema de escritura láser seguido de revelado con disolvente. (c) Alineamiento celular en estructuras generadas mediante escritura láser directa (ICMA, Zaragoza) (En color en la versión digital).

Finalmente la estructuración del material puede ser también realizada por otros medios que no requieren de luz, siendo esta únicamente una herramienta para fijar la estructura previamente obtenida. Así, dentro de las conocidas como litografías blandas, la litografía por *nanoimprinting* asistida por luz ultravioleta (UV-NIL) descrita esquemáticamente en la Figura 5a hace uso de un sello elastomérico (Figura 5b) con unos motivos geométricos determinados que se cubre con un precursor fotorpolimerizable. En una segunda fase se cura el fotorpolímero con luz UV para finalmente proceder a retirar el molde elastomérico quedando una estructura polimérica replica inversa del molde (Figura 5c).

También, empleando un sello elastomérico estructurado, el material puede ser transferido selectivamente de un sustrato a otro formándose en el sustrato objetivo un patrón con los mismo motivos geométricos que determinan los salientes del sello. Si el material transferido es fotorpolimerizable, la estructura en el sustrato puede fijarse por irradiación con luz actínica (Figura 6) [Sa2008].

Sin necesidad de emplear moldes, es también posible depositar digitalmente material

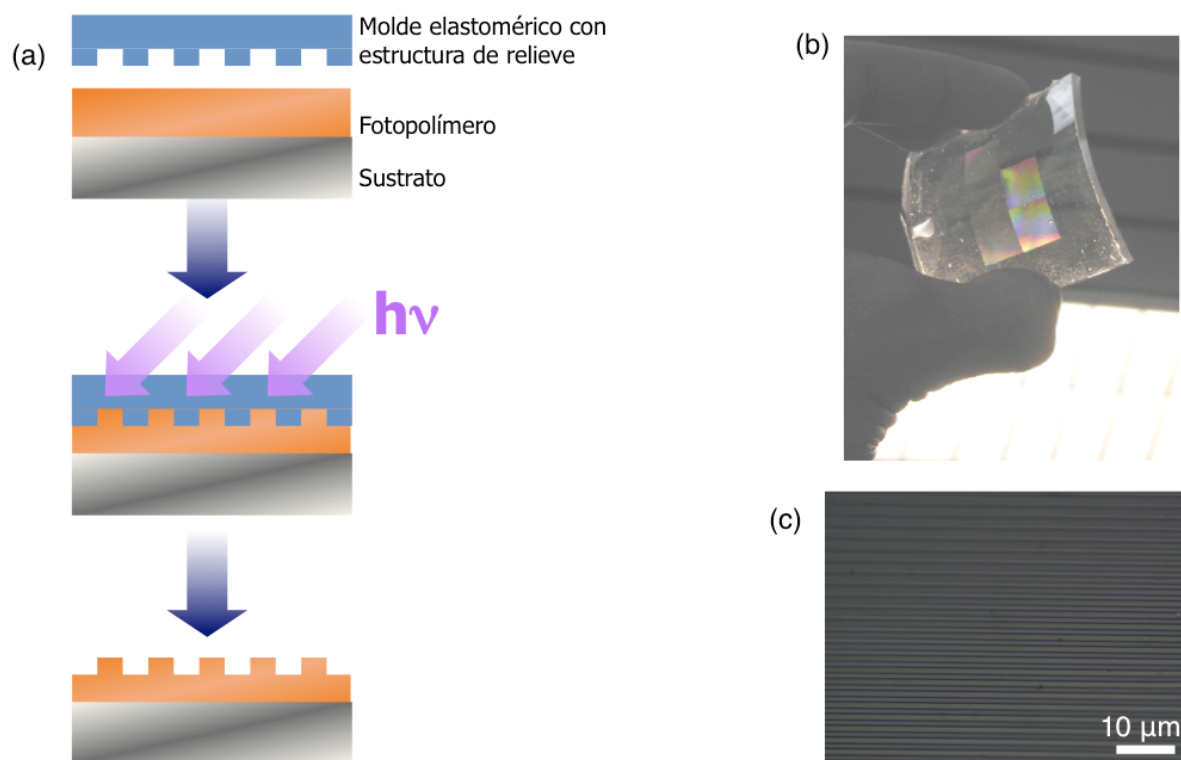


Figura 5: (a) Representación esquemática del proceso de litografía por *nanoimprinting* asistida por luz ultravioleta. (b) Molde elástico estructurado. (c) Replicación inversa del molde elástico en un material derivado de tiol-acrilato (ICMA, Zaragoza).

mediante impresión por chorro de tinta (*inkjet*) o mediante extrusión de precursores en un sistema de impresión 3D [Al2016, LV2017]. Tras la deposición del material, este es fotocurado lográndose de esta manera la estructura final. Al igual que la escritura láser, estas tecnologías de manufactura aditiva permiten generar estructuras a partir de ficheros gráficos digitales, permitiendo la obtención de patrones sobre superficies y estructuras tridimensionales a la carta difícilmente alcanzables empleando métodos convencionales.

Más allá de la forma geométrica de las estructuras preparadas, es posible, mediante la acción de la luz, modificar selectivamente y de manera controlada la morfología microscópica del material. Ya se ha mencionado que la iluminación selectiva de un material con multiacrilato puede producir fenómenos de difusión de especies dentro de la película generándose de esta manera una modulación del relieve y también de la composición. Es posible generar modulaciones espaciales de composición incluso con irradiaciones homogéneas a partir de sistemas multicomponente con compuestos de moléculas con gran reactividad y otras no reactivas. Este es el caso de los cristales líquidos dispersos en polímero (*Polymer dispersed liquid crystals* - PDLCs) que son sistemas compuestos en los que gotas microscópicas de cristal líquido están dispersas en una matriz polimérica sólida. Pese a que se pueden obtenerse mediante diferentes métodos, el comúnmente más empleado

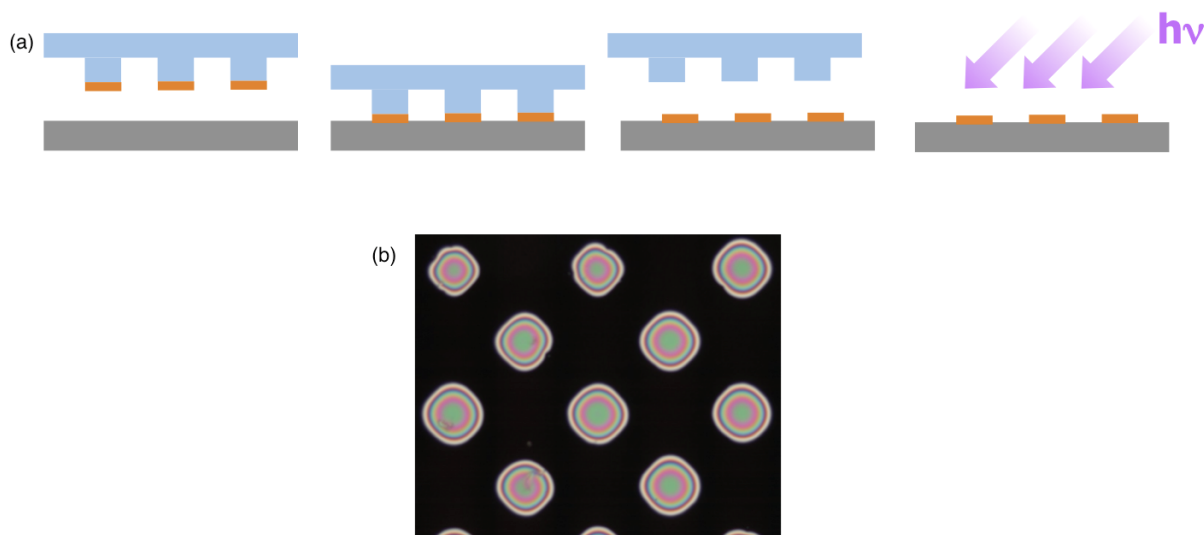


Figura 6: (a) Representación esquemática del proceso de microestructuración mediante transferencia asistida por sello elastomérico. Polimerización asistida por luz. (b) Imagen de microscopio óptico de polarización (polarizadores cruzados) de microestructura aplicada de cristales líquidos poliméricos obtenida por esta técnica tras el fotocurado.

es el de segregación de fases inducida por fotopolimerización (Figura 8a). Partiendo de una mezcla homogénea de cristal líquido y de un precursor de polímero, aplicada entre dos sustratos transparentes, provistos también de electrodos transparentes, se expone el sistema a radiación actínica que produce polimerización del precursor fotopolimerizable. La fase polimérica que se forma es inmisible con el cristal líquido induciéndose la segregación de fases y dando lugar a la morfología de gotas antes descrita (Figura 8b). Las moléculas de cristal líquido dentro de cada gota están localmente orientadas alrededor del director  $n$  si bien esta orientación, de manera general, es diferente en cada gota. Dada la anisotropía del índice de refracción en las fases cristal líquido y su gran birrefringencia, la orientación al azar del director de las distintas microgotas resulta en películas con gran poder de difusión de la luz en ausencia de campos externos.

La aplicación de un voltaje suficiente entre los electrodos que limitan la película de PDLC produce la orientación de las moléculas de cristal líquido a lo largo de la dirección del campo eléctrico (Figura 9). Con una selección adecuada de los índices de refracción de los materiales empleados, es posible hacer conseguir, al menos para la luz que se propaga normal al sustrato, un estado transparente al hacer coincidir los índices de refracción del polímero y el índice extraordinario del cristal líquido. Si bien la aplicación estrella de estos sistemas es la de las ventanas de privacidad, la utilización de estos sistemas se está explorando para su integración arquitectónica como sistemas de regulación del flujo de luz al interior del edificio en la búsqueda de viviendas energéticamente más sostenibles [Bw2013].

Los materiales hasta ahora descritos experimentan cambios cuando se exponen a la luz

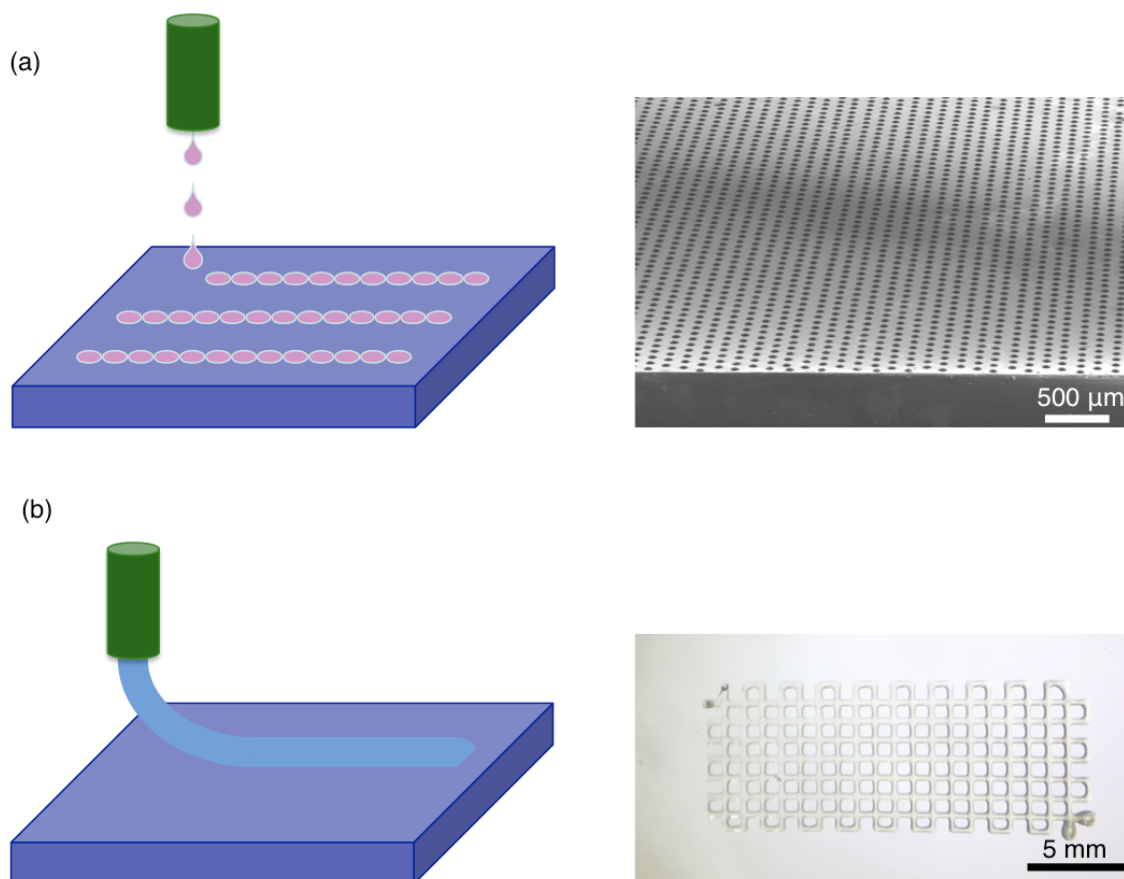


Figura 7: (a) Representación esquemática del proceso de impresión digital por chorro de tinta (izda). Microlentes obtenidas mediante impresión *inkjet* de tintas de base epoxídica (ICMA, Zaragoza) (dcha). (b) Representación esquemática del proceso de impresión 3D por extrusión (izda). Estructura polimérica de dos capas basada en prepolímeros acrílicos (ICMA, Zaragoza) (dcha) (En color en la versión digital).

independientemente de su polarización. Existen materiales que además de ser sensibles a la intensidad de la luz (es decir sensibles al módulo del campo eléctrico) son sensibles también a la polarización de luz empleada (sensibles a la dirección del campo eléctrico). La irradiación de estos materiales, conocidos como fotodireccionables, induce una morfología en el material que captura información de la polarización de la luz recibida. Como consecuencia, el material adquiere propiedades anisótropas locales por ejemplo propiedades ópticas o mecánicas.

Dentro de esta familia de materiales fotodireccionables, por su interés en aplicaciones, destacamos los polímeros con grupos cinamato que pueden dimerizar por acción de la luz UV (Figura 10a). Estas reacciones, que transcurren por un mecanismo de cicloadición 2+2 inducido por luz pueden registrar información de la polarización de la luz empleada en la reacción. Esta anisotropía capturada por el material durante el proceso de exposición puede ser luego transferida a un cristal líquido de bajo peso molecular tal y como se



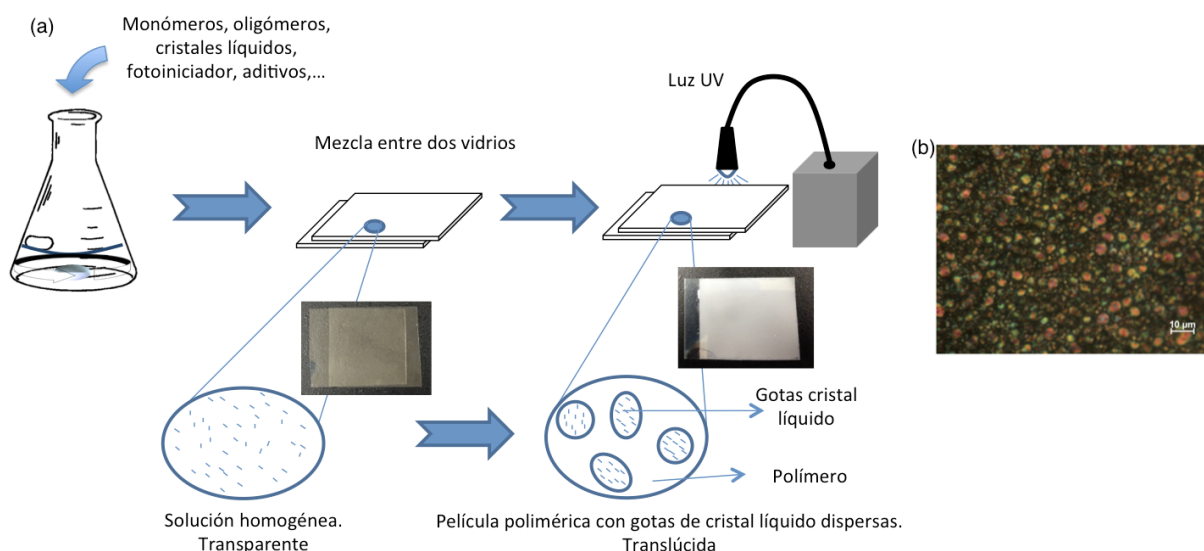


Figura 8: (a) Formación de PDLCs mediante segregación de fases inducida por fotocurado con luz ultravioleta. (b) Imagen de microscopio óptico de polarización (polarizadores cruzados) de una morfología de segregación de fases de un sistema PDLC de base acrílica (En color en la versión digital).

muestra en la Figura 10b [St1992, Sa2013]. Este tipo de materiales son de gran interés en tecnología de LCDs ya que permiten preparar láminas estructuradas desfasadoras que emplean en sistemas de visualización en 3D.

Otro ejemplo de material fotodireccionable que ha sido y sigue siendo ampliamente estudiado es el de los materiales con unidades azobenceno. Este cromóforo consiste de dos anillos de benceno unidos por un grupo azo ( $-N=N-$ ) [Ba2010, Er2010]. Esta molécula puede existir como dos isómeros distintos, *trans* y *cis*, siendo generalmente el isómero *cis* termodinámicamente inestable a temperatura ambiente incluso en oscuridad.

Cuando se aplica sobre estos sistemas luz en sus bandas de absorción, la molécula de azobenceno experimenta transiciones electrónicas e isomerizaciones. Estas reorganizaciones a nivel molecular pueden resultar en modificaciones de las propiedades macroscópicas del material en el que se encuentra la molécula de azobenceno. Así por ejemplo la irradiación con luz polarizada lineal de polímeros con azobenceno genera anisotropía en la distribución de los ejes largos moleculares del cromóforo en el material. Estas interesantes propiedades y la facilidad para modificar químicamente la molécula de azobenceno ha facilitado su incorporación a arquitecturas poliméricas muy diversas. La forma alargada del isómero termodinámicamente estable, el *trans*, permite la fácil incorporación de esta molécula en polímeros cristal líquido sin modificar sus propiedades mesomorfas incluso a altas concentraciones. Es más la polimerización de monómeros con unidades azobenceno puede dar lugar por si misma a polímeros que presentan fases cristal líquido. Por el contrario, el isómero *cis* presenta una forma retorcida y voluminosa que perturba fuertemente el carác-

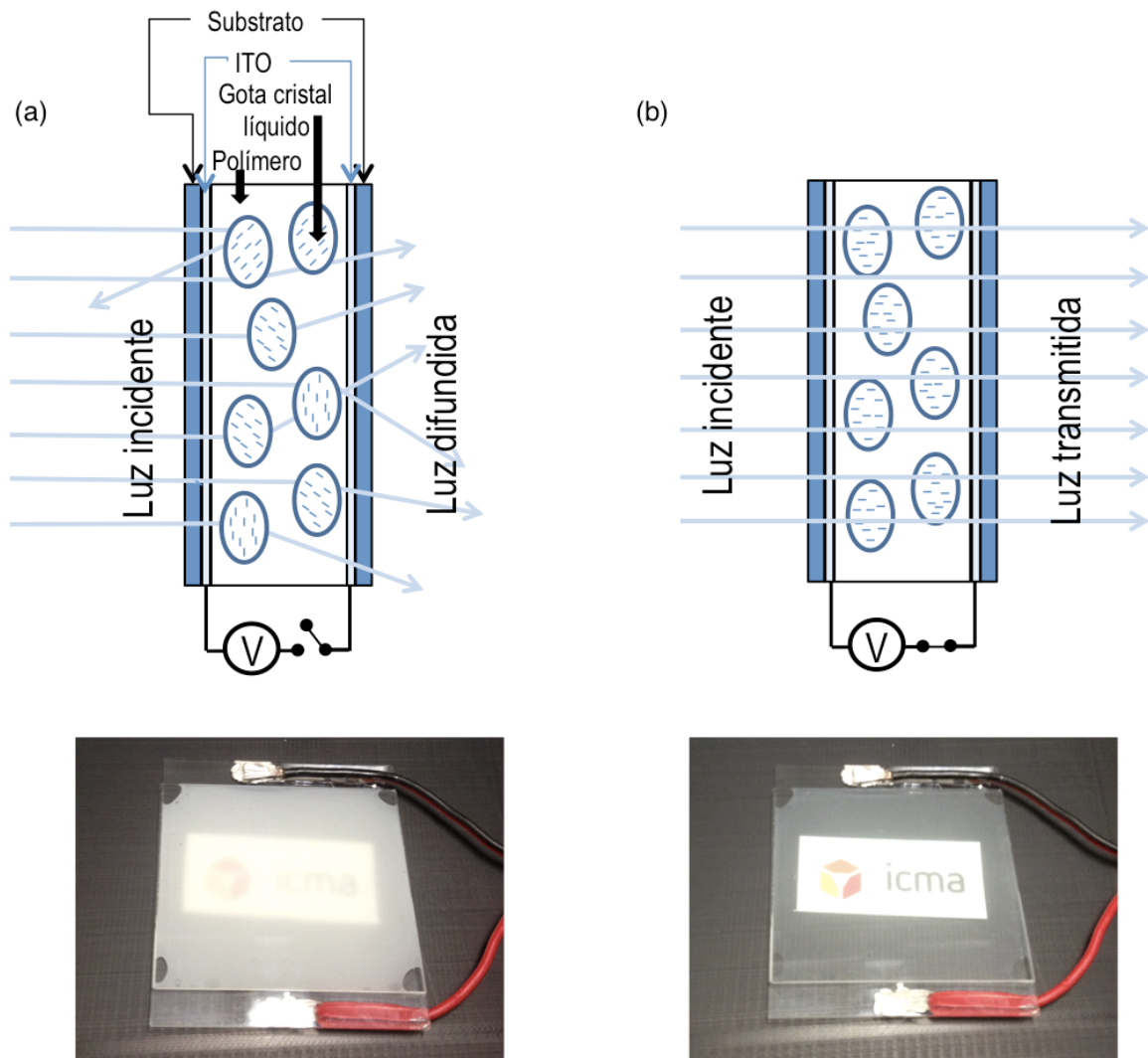


Figura 9: Estado (a) apagado/translúcido y (b) encendido/transparente de un PDLC (En color en la versión digital).

ter cristal líquido del material que lo contiene [Na2002, Zh2009, Yu2011, Pr2014, Yu2014]. Si bien también se ha estudiado la incorporación de la molécula en sistemas poliméricos amorfos, la riqueza fenomenológica encontrada en los sistemas que presentan fases cristal líquido es muy superior. Estos últimos combinan un elevado orden orientacional, efectos cooperativos y todas las demás propiedades macroscópicas anisótropas de los cristales líquidos. Por otro lado, también cuentan con la facilidad de procesado y las propiedades mecánicas, características de los polímeros. La incorporación de moléculas fotodireccionables como la de azobenceno da lugar a diferentes fenómenos fotoinducidos de interés como son la generación de anisotropía óptica ya descrita, el cambio de transmisión óptica debido a transiciones de fase fotoinducidas, o los cambios dimensionales inducidos por luz entre otros con potencial uso en tecnologías de la información y la comunicación, microfluídica, aplicaciones biomédicas o robótica blanda. El resto de este artículo se centra



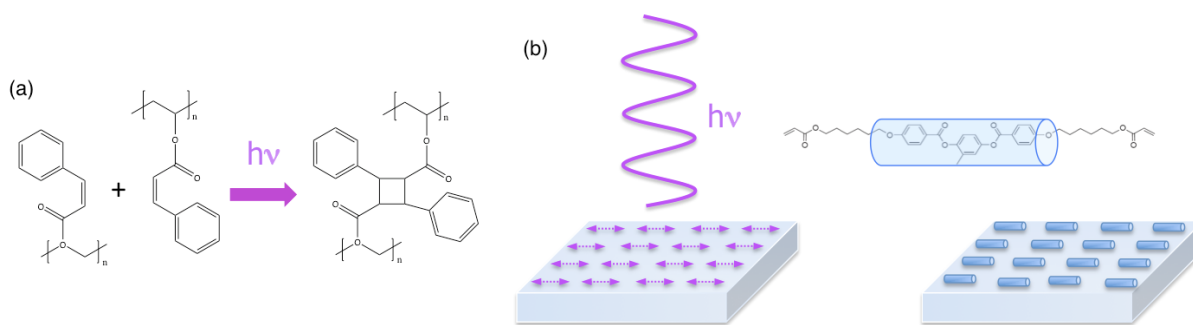


Figura 10: (a) Polímero con grupos cinamato y cicloadición 2+2 inducida por luz. (b) Transferencia de la orientación inducida por luz en el polímero fotodireccionable a un cristal líquido de bajo peso molecular (En color en la versión digital).

en hacer una revisión de estos fenómenos fotoinducidos en polímeros cristal líquido con azobenceno, haciendo especial énfasis en la interrelación entre la estructura molecular del azobenceno, la estructura macromolecular, la morfología del material, el procesado y las propiedades fotoinducidas en estos sistemas en el ámbito de las áreas de aplicación recién mencionadas.

## 2. Fotofísica de la molécula de azobenceno

La molécula de azobenceno sin sustituir presenta un espectro de absorción para el isómero *trans* caracterizado por una banda intensa de absorción en la región del ultravioleta (UV) que corresponde a la transición electrónica  $\pi - \pi^*$  y una mucho menos intensa en el visible correspondiente a la transición  $n - \pi^*$  (Figura 11). Si la molécula de azobenceno se sustituye con grupos funcionales aparecen cambios en los espectros de absorción. De acuerdo al criterio establecido por Rau, los cromóforos con azobenceno pueden ser clasificados atendiendo a la posición relativa de las bandas correspondientes a estas transiciones. Así hablamos de moléculas tipo azobenceno con las propiedades espectrales que acaban de ser descritas, las moléculas tipo aminoazobenceno y los tipo pseudoestilbeno [Ra1990]. En el caso de los aminoazobenceno, la sustitución del cromóforo resulta en desplazamiento al rojo de la banda asociada a la transición  $\pi - \pi^*$ , mientras que la banda asociada a la transición  $n - \pi^*$ , mucho menos sensible a la sustitución permanece inalterada, solapándose las dos bandas en la misma región del espectro tal y como se aprecia en el cromóforo con azobenceno sustituido en posición 4- con un grupo dador de electrones (e.g.: amino). Por último en el caso de los denominados pseudo-estilbenos la banda asociada a la transición  $\pi - \pi^*$  pasa a ser la de menor energía invirtiéndose la posición de las bandas descritas con respecto al azobenceno sin sustituir. Esta estructura electrónica se encuentra presente en los cromóforos azobenceno sustituidos en posición 4- con un grupo dador electrónico como en el caso de los cromóforos amino-azobenceno y un grupo aceptor en posición 4'

(e.g.: grupo nitro) resultando en una molécula tipo dador-pi-aceptor (*push-pull*).

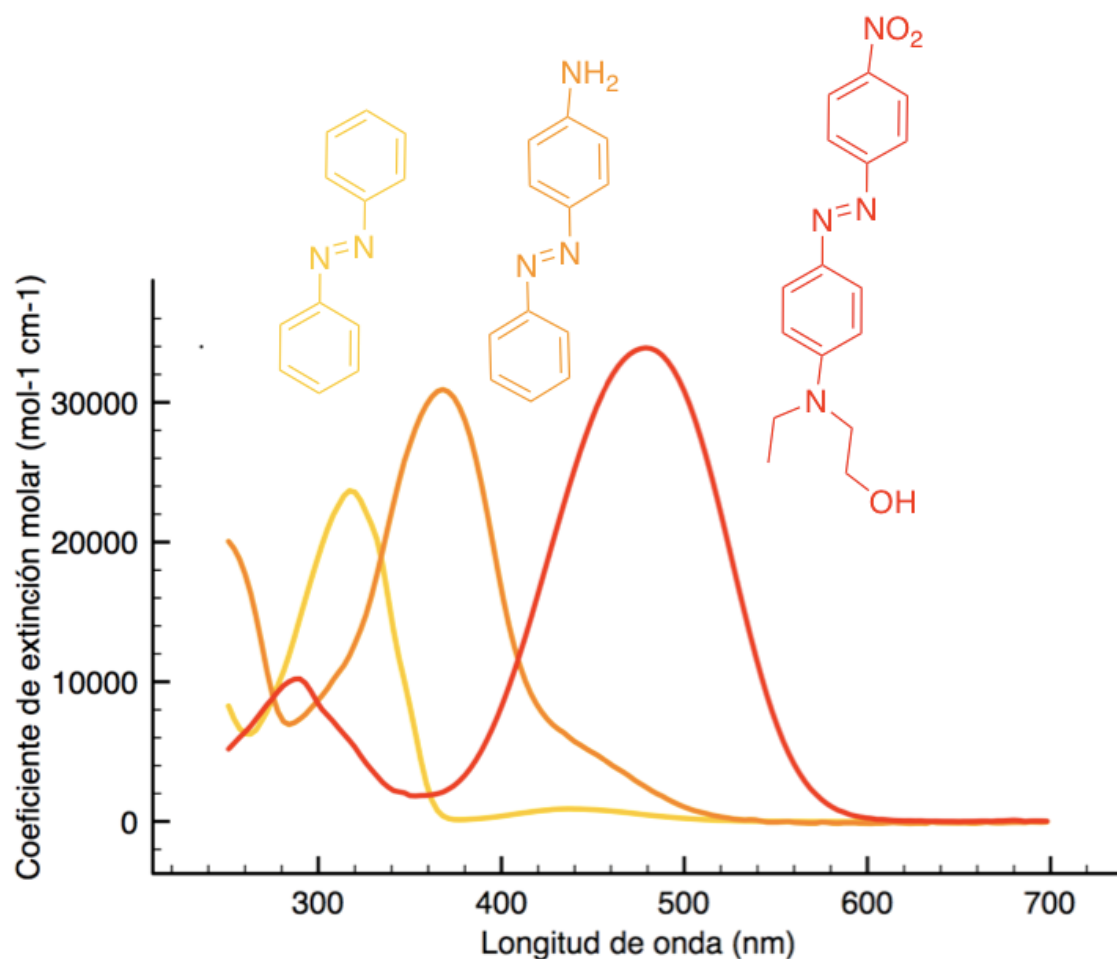


Figura 11: Moléculas de azobenceno clasificadas de acuerdo al criterio de Rau: tipo azobenceno (azobenceno sin sustituir), tipo amino-azobenceno y tipo pseudo-estilbena. Espectros de absorción medidos en disolución (En color en la versión digital).

Cuando los cromóforos azobenceno son irradiados en sus bandas de absorción, estos experimentan, como se ha mencionado, isomerizaciones fotoinducidas entre los estados *trans* y *cis*. Estos ciclos de isomerización fotoinducidos se producen sin fatiga en condiciones de iluminación moderada. La eficiencia de conversión fotoinducida entre los dos isómeros así como el ritmo de isomerización térmica desde el estado *cis*, inestable, al *trans*, termodinámicamente estable, están también fuertemente influidos por los sustituyentes de la molécula de azobenceno. Así por ejemplo los cromóforos tipo azobenceno, sin sustituir, tienen tiempos de vida típicamente de varias horas, los tipo amino-azobenceno tienen tiempos de vida de minutos y los tipo pseudo-estilbena del orden de segundos o incluso menos. Ya se ha mencionado que la molécula sufre, al isomerizar, cambios radicales en la forma y dimensiones moleculares. En la Figura 12a se presenta la geometría

y las distancia típicas del cromóforo azobenceno en los estados *trans* y *cis*. Mientras que la molécula en estado *trans* presenta una forma alargada siendo la distancia entre los carbonos en posición para de entorno a 1 nm, esta se reduce drásticamente a 0,55nm para el isómero *cis*.

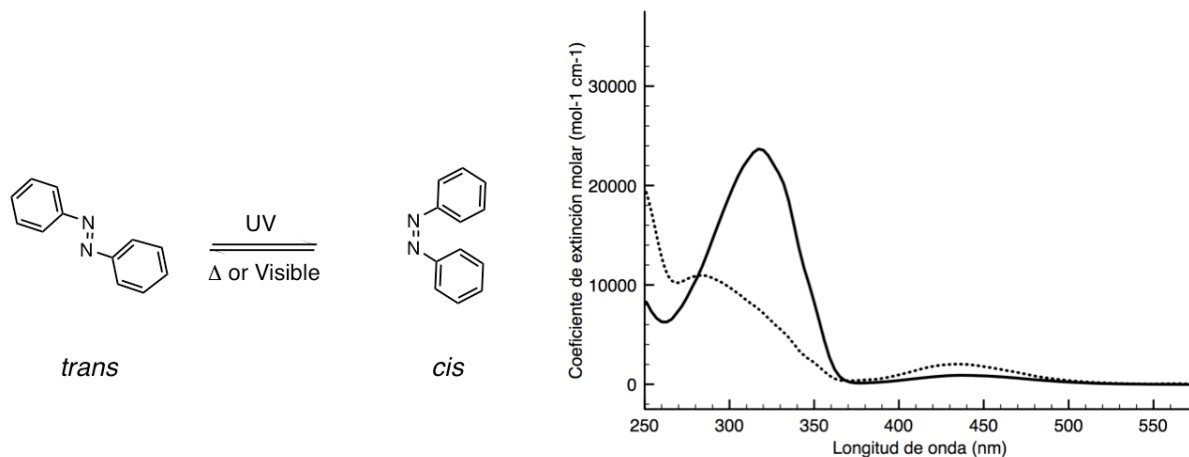


Figura 12: (a) Estructura de los isómeros *trans* y *cis*. (b) Espectro de absorción de disoluciones ricas en isómeros *trans* y *cis*. Esta última disolución se obtiene por irradiación de la disolución con UV (En color en la versión digital).

Más allá de las diferencias geométricas entre los dos isómeros, se producen además grandes cambios en la estructura electrónica de la molécula que repercuten por ejemplo en el momento dipolar de cada uno de isómeros. Así por ejemplo, mientras que el isómero *trans* del cromóforo no sustituido no tiene momento dipolar, el isómero *cis* presenta un momento dipolar de aproximadamente 3 Debye. Una consecuencia directa de los cambios en la estructura electrónica es el cambio drástico que se produce en los espectros de absorción de estos sistemas tras la irradiación tal y como se muestra en la Figura 12b. De esta manera, la banda asociada a transición  $n - \pi^*$  del isómero *cis* esencialmente permanece en la misma posición que la del isómero *trans*, sin embargo es mucho más intensa para el *cis*. Por contra la banda de absorción asociada a la transición  $\pi - \pi^*$  del isómero *cis* es mucho menos intensa y está desplazada a longitudes de onda menores con respecto a la banda homóloga del isómero *trans*.

Más allá de la sustitución del cromóforo, la arquitectura química del polímero y la forma en que el cromóforo se incorpora al material, bien disperso o bien químicamente unido, de manera covalente o no covalente, tienen también gran influencia en la eficiencia de isomerización y en la dinámica de reorientación molecular. También la morfología del material que alberga el cromóforo influye de manera importante en la eficiencia de la isomerización fotoinducida. Así esta está fuertemente inhibida en el estado sólido en comparación con la isomerización en solución debido fundamentalmente a la falta de volumen

libre en el primero. Más allá de estas constricciones debidas a impedimentos estéricos, la tendencia de estos cromóforos a formar agregados constituidos por varias moléculas vecinas tienen gran impacto en las propiedades de isomerización del azobenceno. Así un empaquetamiento compacto de los cromóforos resulta en muchas ocasiones en la formación de agregados moleculares cuyos estados de energía son diferentes a los de la molécula aislada y por tanto presenta diferente espectro de absorción además de inhibir fuertemente los movimientos moleculares, incluida la isomerización [Ya2009]. Todos estos aspectos microscópicos tienen obviamente también reflejo directo en la respuesta macroscópica fotoinducida del material por lo que el control de la química y del procesado del material son de capital importancia para tener una respuesta fotoinducida optimizada.

### 3. Arquitecturas macromoleculares

La forma alargada de la molécula de azobenceno, como se ha mencionado antes, hace de estos cromóforos, moléculas adecuadas para la preparación de sistemas poliméricos que presentan fases cristal líquido. Así por ejemplo, la polimerización de monómeros con unidades azobenceno da lugar a homopolímeros fotodireccionables que generalmente presentan mesofases. El cromóforo puede incorporarse al material de muy diversas formas. Así por ejemplo, la unidad azobenceno puede formar parte integrante de la cadena polimérica dando lugar a polímeros de cadena principal (Figura 13a). Los grupos azobencenos pueden incorporarse como unidades que cuelgan de la cadena principal como sucede en los polímeros de cadena lateral. La unión del cromóforo a la cadena principal se lleva comúnmente a cabo a través de un espaciador flexible metilénico que favorece el desacoplamiento de la dinámica de la cadena principal de la del cromóforo (Figura 13b) tal y como demostraron inicialmente Wendorff y colaboradores [Eic1987]. Este desacoplamiento favorece la formación de fases cristal líquido de manera que la unión directa del grupo azobenceno o mediante espaciadores demasiado cortos (menores que seis carbonos) puede inhibir la formación de mesofases [Sh2003].

De manera tradicional estos polímeros de cadena lateral fotodireccionables han sido sintetizados mediante polimerización de los monómeros reactivos previamente funcionalizados con el grupo azobenceno. Así por ejemplo se han preparado homopolímeros tipo poliacrilato y polimetacrilato de cadena lateral (Figura 14a) a partir de los monómeros azobenceno correspondientes mediante polimerización radicalaria [An1999]. Se han explorado otros muchos sistemas empleándose el grupo azobenceno en combinación con otros monómeros, en muchas ocasiones promesogénicos para favorecer las propiedades cristal líquido del polímero pero que no presentan respuesta a la luz, tratando de esta manera de modular y optimizar las propiedades del material (Figura 14b). Además de la polimerización radicalaria convencional descrita, el advenimiento de las técnicas de polimerización

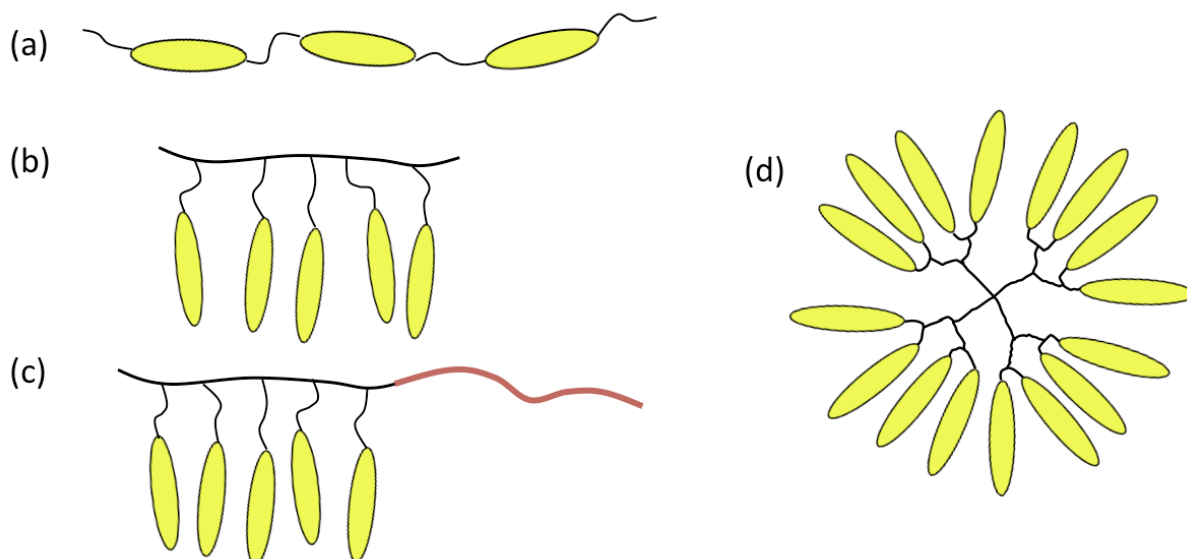


Figura 13: Polímeros cristal líquido de (a) cadena principal, (b) cadena lateral. (c) Copolímero bloque. (d) Dendrímico (En color en la versión digital).

controlada y las químicas *click* ha facilitado enormemente el acceso a macromoléculas monodispersas y con estructura controlada como es el caso de los copolímeros bloque. Estos sistemas presentan segregación de fase en la microescala lo que ha resultado de gran interés en diferentes campos de aplicación como se verá a lo largo de esta revisión (Figura 13c).

Este mismo tipo de monómeros con grupos reactivos acrilato ha sido ampliamente empleados para la obtención, desde el estado sólido, de películas delgadas de polímeros cristal líquido mediante fotopolimerización *in situ* [Br1989]. En este caso, los monómeros como los que se muestran en la Figura 15a, se mezclan con un pequeño porcentaje de fotoiniciador. La orientación del director en este estado de bajo peso molecular puede ser fácilmente obtenida mediante diferentes campos externos (superficies de alineamiento, campos eléctricos, magnéticos, incluso luz). Una vez alcanzada la orientación deseada esta se congela mediante la aplicación de radiación actínica que produce la escisión del fotoiniciador generándose radicales que disparan el proceso de polimerización de los monómeros. Mientras que el uso de monómeros con un único grupo reactivo resulta en polímeros de cadena lateral, la inclusión de moléculas funcionalizadas con dos o más grupos reactivos resulta en la formación de redes poliméricas entrecruzadas. Dependiendo del grado de entrecruzamiento se habla de elastómeros, para sistemas con un grado bajo de entrecruzamiento, o redes poliméricas, con un alto grado de entrecruzamiento entre cadenas vecinas (Figura 15b).

Otras aproximaciones sintéticas alternativas a la polimerización radicalaria, empleadas para la obtención de polímeros de cadena lateral ha sido la transesterificación en fundido de

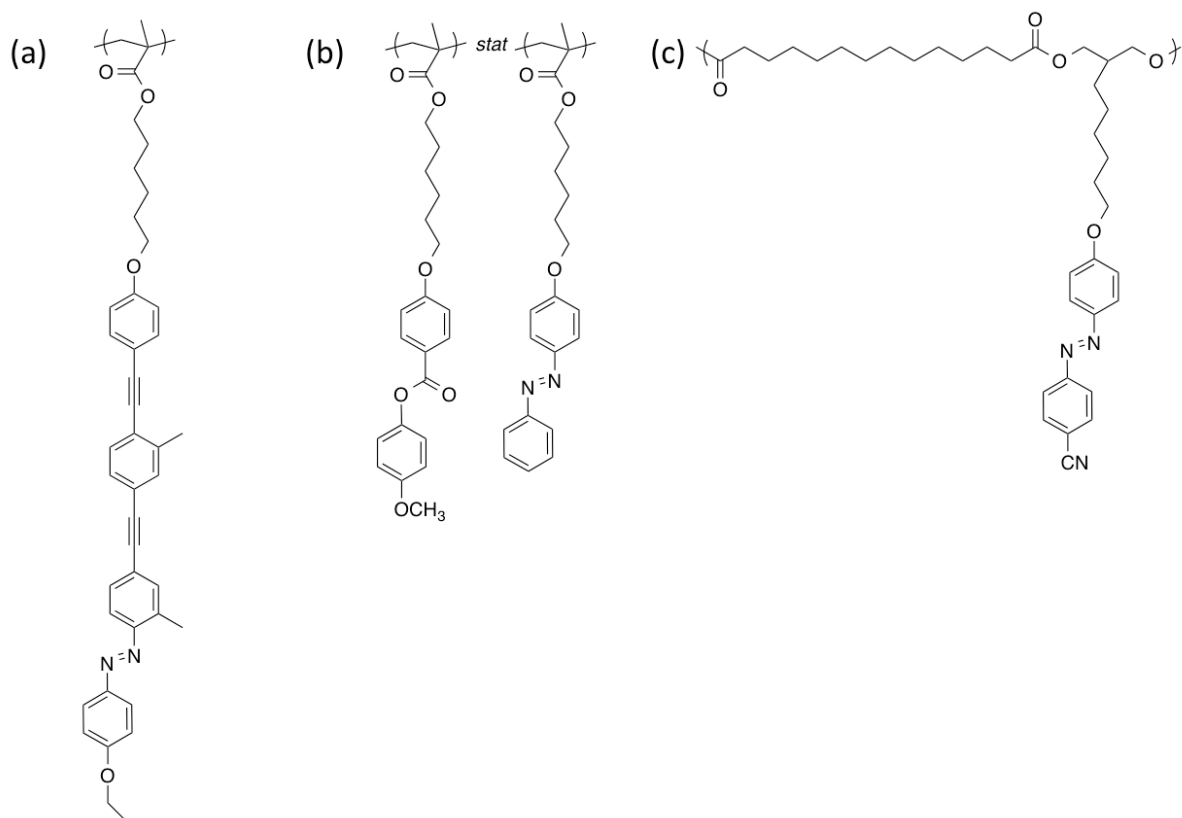


Figura 14: (a) Polimetacrilato de cadena lateral funcionalizado con azotolano. (b) Copolímero estadístico de azobenceno y un monómero mesógeno sin respuesta a la luz. (c) Poliéster de cadena lateral funcionalizado con grupo azobenceno.

diésteres y dioles funcionalizados con azobenceno. Con esta estrategia sintética el grupo del profesor Soeren Hvilsted ha preparado familias homólogas de poliésteres funcionalizados con grupos laterales azobenceno con propiedades cristal líquido y una comportamiento fotoinducido con gran riqueza fenomenológica (Figura 14c) [Hv1995].

Si bien las arquitecturas poliméricas más empleadas han sido las arriba descritas de cadena lineal con grupos funcionales laterales, otras más sofisticadas, como las estructuras hiperramificadas o las estructuras dendríticas han sido también exploradas para la preparación de sistemas macromoleculares con respuesta fotoinducida y mesomorfismo (Figura 13d) [J2014, HA2010, HA2011].

Como se ha descrito, los sustituyentes del cromóforo y la arquitectura macromolecular juegan un papel muy relevante en la respuesta del sistema a la luz, no obstante, el modo mediante el cual el cromóforo se une a la estructura polimérica es de también gran importancia para la respuesta del sistema. En gran cantidad de ocasiones el cromóforo de partida está provisto de grupos reactivos de manera que se incorpora directamente al la reacción de polimerización tal y como se ha descrito ya anteriormente. Una estrategia alternativa, ampliamente explorada en los últimos años ha sido la postfuncionalización

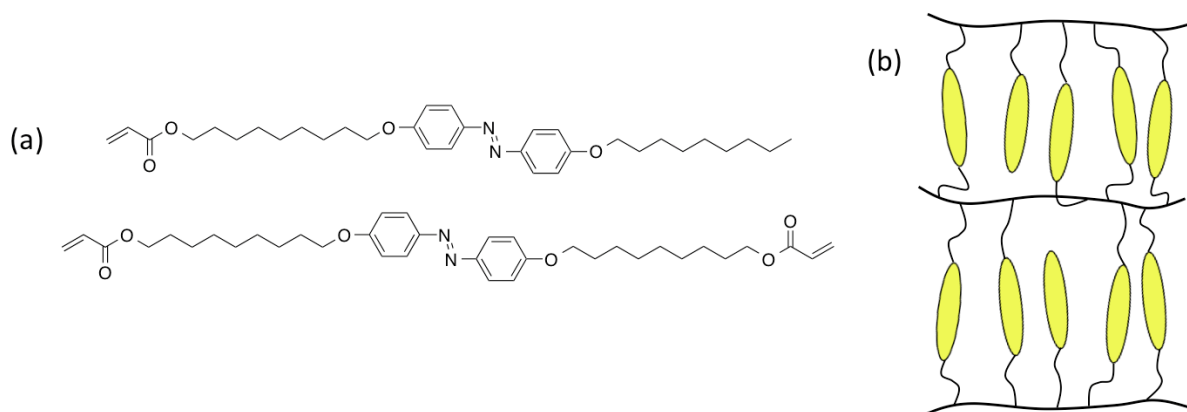


Figura 15: (a) Mesógenos reactivos basados en azobenceno. (b) Red polimérica. (En color en la versión digital).

con cromóforos azobenceno de estructuras poliméricas previamente sintetizadas. La arquitectura polimérica de partida puede estar provista de grupos específicos que pueden funcionalizarse con cromóforos bien a través de una unión covalente (e.g.: mediante química *click*) o bien uniendo el grupo azobenceno con el andamiaje polimérico a través de interacciones no covalentes tales como puentes de hidrógeno o halógeno, así como enlaces iónicos. Esta aproximación de preparación de materiales a través de interacciones no covalentes ha abierto recientemente nuevas posibilidades en la síntesis de nuevos sistemas fotodireccionables ya que permite acceder a nuevos materiales de manera modular, sencilla y con un esfuerzo sintético reducido [Pr2012, dB2013, dB2014, Co2014].

#### 4. Efectos fotoinducidos

Los grandes cambios conformacionales que exhibe al isomerizar la molécula de azobenceno afectan de manera importante al material que la alberga produciendo modificaciones en este a escalas de longitud muy dispares. Así, la matriz polimérica se ve modificada a escala nanoscópica debido a los cambios en el entorno molecular inmediato inducidos por la isomerización. A mayor escala, la aplicación de luz sobre estos sistemas puede inducir reorientaciones del director en determinadas direcciones o cambios en el grado de orden pudiéndose inducir transiciones a otras fases cristal líquido con distinto grado de orden, incluso al estado isótropo. Estas reorganizaciones drásticas del material se manifiestan macroscópicamente como cambios de las propiedades ópticas o mecánicas del sistema lo que ha sido estudiado en la búsqueda de aplicaciones para estos sistemas.

Un fenómeno fotoinducido ampliamente estudiado en estos sistemas con azobenceno ha sido la generación de anisotropía mediante luz polarizada. La irradiación de estas moléculas con luz de longitudes de onda correspondientes a la región de solapamiento de las bandas de absorción de los dos isómeros, da como resultado la interconversión eficiente

y repetida entre los dos isómeros. Las reglas de selección del proceso de absorción determinan que la probabilidad de transición cuando se emplea luz linealmente polarizada es proporcional al coseno al cuadrado ( $\cos^2 \theta$ ) del ángulo  $\theta$  entre el campo eléctrico de la luz empleada y la dirección del dipolo de transición de la molécula de azobenceno que generalmente está orientado alrededor del eje largo molecular en el caso del isómero *trans*. De esta manera, si un conjunto de moléculas de azobenceno con sus ejes largos distribuidos al azar, se irradia con luz linealmente polarizada, aquellos cromóforos que tengan sus ejes largos orientados cercanos a la dirección del campo eléctrico de la luz, tendrán mayor probabilidad de absorción y por tanto también mayor probabilidad de sufrir una isomerización fotoinducida al estado *cis*. Las moléculas que sufran esta isomerización se encontrarán en un estado, el estado *cis*, en el cual la molécula podrá absorber la luz empleada y volver de nuevo a isomerizar de vuelta al estado *trans* de origen. Es más, como ya se ha mencionado, a temperatura ambiente el isómero *cis* es termodinámicamente inestable de modo que esta isomerización de vuelta al estado *trans* puede producirse también térmicamente incluso en oscuridad. En el transcurso de estos ciclos de isomerización *trans-cis-trans*, los cromóforos sufren reorientaciones a nivel molecular interaccionando con su entorno inmediato, también dinámico, de manera que la orientación final tras cada uno de estos ciclos puede diferir de la inicial. Si la orientación final alcanzada por un cromóforo, tras uno de estos ciclos, está en torno a la dirección ortogonal a la de la polarización de la luz empleada para la excitación óptica, la probabilidad de absorción de luz decaerá fuertemente, de acuerdo a las reglas de selección mencionadas arriba, y por tanto su probabilidad de isomerizar y reorientarse también será baja. En este escenario la molécula no sufre ciclos de isomerización *trans-cis-trans* y no experimentará, al menos de manera directa, reorientaciones fotoinducidas pudiendo permanecer orientada, en ausencia de difusión rotacional de la molécula, en la orientación adquirida tras el último ciclo de isomerización. Como resultado de estas reorientaciones fotoinducidas de moléculas individuales, el conjunto adquiere una orientación molecular preferente con los ejes largos moleculares orientados estadísticamente alrededor del plano perpendicular a la dirección de polarización de la luz empleada (Figura 16). Esta distribución orientacional anisótropa de las moléculas tiene reflejo en las propiedades macroscópicas del sistema, en particular sus propiedades ópticas. Dada la forma alargada de la molécula de azobenceno en el estado *trans* y su conjugación electrónica en la dirección del eje largo molecular, la polarizabilidad electrónica de este isómero es fuertemente anisótropa. Los electrones en presencia de un campo eléctrico (por ejemplo el de la luz) tienen mayor facilidad para desplazarse largas distancias dentro de la molécula en la dirección del eje largo de esta que en la dirección perpendicular de modo que la polarizabilidad es fuertemente anisótropa (mayor en la dirección del eje largo del isómero *trans*). Esto unido a la distribución orientacional inducida por la luz hace que el sistema presente anisotropía óptica en las



regiones que han sido irradiadas. En sistemas reales existe difusión rotacional de las moléculas en un microentorno que es también dinámico, lo que tiende a eliminar la orientación molecular fotoinducida. Esta reorientación al azar es muy acusada en sistemas en solución dada la libertad que tiene la molécula para rotar. Esta libertad puede reducirse de manera importante, embebiendo las moléculas de azobenceno en una matriz sólida, por ejemplo un polímero que puede inhibir de manera importante la reorientación molecular estabilizando de esta manera la orientación fotoinducida alcanzada. Esta estabilización es especialmente notable en sistemas que presentan fases cristal líquido. En estos casos las interacciones cristal líquido entre moléculas vecinas inhiben fuertemente la reorientación al azar quedando la molécula orientada con sus vecinas alrededor de la dirección de orientación preferente definida por el director ( $\mathbf{n}$ ). Es más, los efectos cooperativos entre mesógenos pueden reforzar la orientación molecular fotoinducida teniendo lugar en ocasiones fenómenos de amplificación de orden molecular que se reflejan macroscópicamente en altos valores de anisotropía óptica (del orden de 0,2-0,4 típicamente) y crecimientos de esta también en oscuridad [Ma2007, Hv2009, Bl2014]. Si bien la orientación con luz suele hacerse con haces láser continuos, también se ha explorado la orientación con pulsos de nanosegundos [Ci2000, Fo2008].

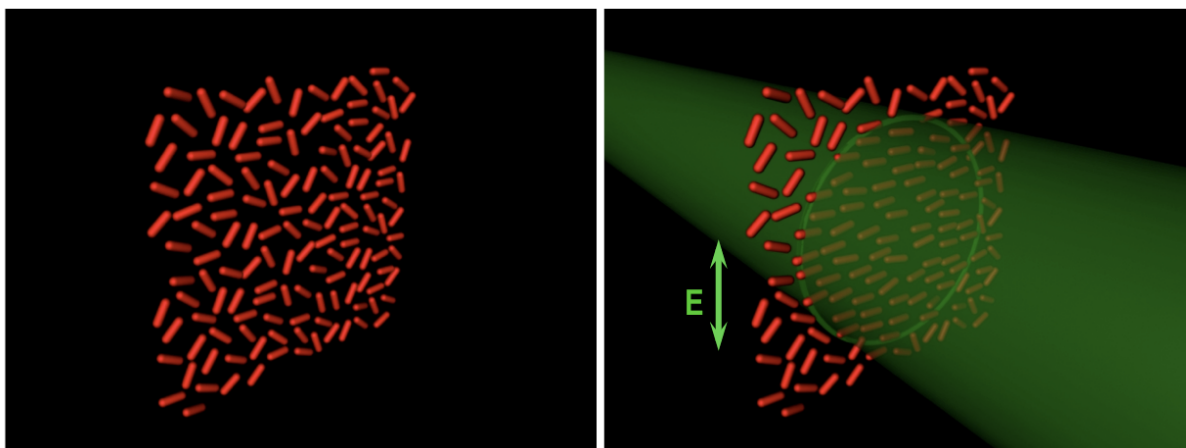


Figura 16: Fotoalineamiento de cromóforos azobenceno. (Adaptado de [Hv2009], con permiso de Royal Society of Chemistry) (© (2009) Royal Society of Chemistry) (En color en la versión digital).

Particularmente ventajoso es para muchas aplicaciones el hecho que la orientación fotoinducida alcanzada durante la irradiación con luz polarizada es reversible. Por un lado, el calentamiento del material por encima de determinada temperatura, por ejemplo el punto de aclaramiento del sistema cristal líquido, puede conferir suficiente movilidad molecular como para eliminar o borrar el estado de orientación preferente inducido previamente por la luz. Por otro lado es posible modificar la orientación mediante el uso de luz con diferente polarización a la inicialmente empleada induciéndose con el tiempo de

exposición una nueva orientación preferente distinta a la original y prescrita por la luz empleada en esta nueva irradiación. Esta capacidad de redirigir ópticamente o eliminar completamente la orientación preferente del material como sucede en el caso del borrado por temperatura, hace que estos materiales puedan ser reutilizados en múltiples ocasiones, propiedad que es de gran interés en muchas aplicaciones.

La capacidad de estos materiales para capturar información de la dirección de polarización de la luz mediante la generación de anisotropía en el sistema atrajo gran interés en el ámbito del almacenamiento óptico de información. La orientación fotoinducida de los cromóforos puede ser transferida a otros objetos anisótropos (nano o microscópicos) como por ejemplo, nanotubos o fases de cilindros en copolímeros bloque. Esto último ha despertado gran interés ya que estas fases pueden emplearse como máscaras litográficas para generación de patrones nanoscópicos de gran interés en nanolitografía tal y como se detallará más adelante.

Más allá de los efectos orientacionales, los materiales con azobenceno pueden capturar patrones de luz en forma de estructuras de relieve superficial. Este tipo de redes de relieve, como se ha comentado en la primera sección, son de utilidad en la preparación de elementos difractivos o estructuras plasmónicas. La aparición de estas redes de relieve superficial en polímeros amorfos de cadena lateral fue reportada casi simultáneamente por dos grupos de investigación, el de Kumar y Tripathy, y el de Rochon y Nathansohn, a mediados de los años noventa [Ki1995, Ro1995]. Tras irradiar películas delgadas del polímero, a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de este, con un patrón holográfico de luz en las bandas de absorción del azobenceno, se observó la aparición de estructuras de relieve superficial con los mismo motivos geométricos que el patrón de luz empleado. Los periodos típicos de las redes de relieve generadas están en el rango de la micra y modulaciones de la profundidad de la estructura del orden de cientos de nanómetros todo ello con potencias de irradiación relativamente bajas por debajo de los  $100\text{mW/cm}^2$  y tiempos de exposición de decenas de segundos (Figura 17a). La aparición de estas redes se asocia no solamente a la exposición a patrones de intensidad de luz sino también a patrones de polarización, es decir modulaciones espaciales de la polarización de la luz, incluso cuando la intensidad de luz es uniforme en la película tal y como sucede cuando se hacen interferir en la muestra, a pequeño ángulo, dos haces de luz coherente de igual intensidad pero con estados de polarización ortogonales, por ejemplo luz circularmente polarizada dextro y levógira [V1999, Sa2000a, Sa2000b, Sa2001].

Algunos de los mecanismos contemplados para tratar de explicar la generación de redes de relieve incluyen la formación de gradientes de presión en el material inducidos por la isomerización fotoinducida, gradientes de campo eléctrico, difusión anisótropa de moléculas o interacciones dipolares entre cromóforos. Pese a los grandes esfuerzos llevados a cabo en el campo, no se cuenta en la actualidad con un modelo microscópico que de cuenta de

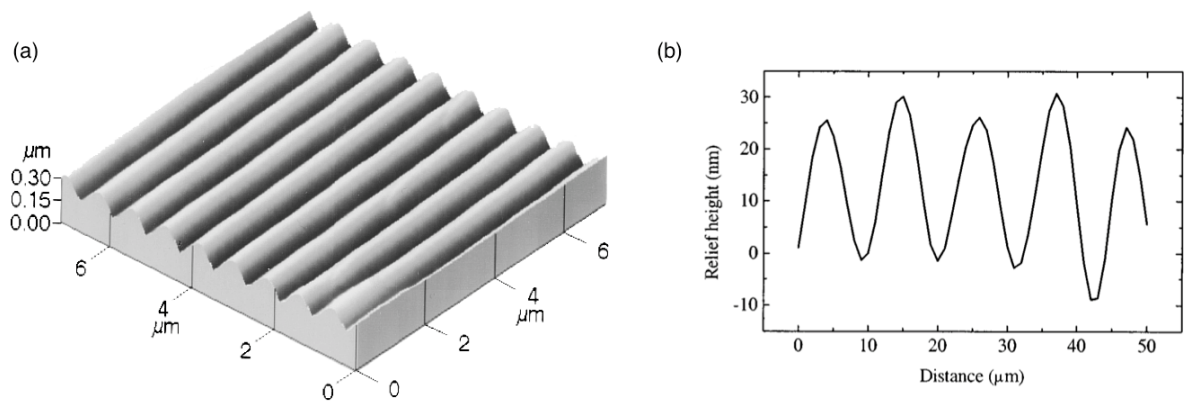


Figura 17: (a) Topografía de una superficie fotogenerada en un polímero con azobenceno mediante un patrón holográfico de intensidad con luz verde. (Reproducido de [Ki1995], con permiso de AIP Publishing.) (© (1995) AIP Publishing) (b) Topografía de una superficie fotogenerada en un polímero con azobenceno mediante un patrón holográfico de intensidad con luz roja mediante procesos bifotónicos. (Reproducido de [Sa2000a], con permiso de AIP Publishing) (© (2000) AIP Publishing).

toda la fenomenología encontrada en los diferentes sistemas. Si bien gran parte del trabajo en este campo se ha hecho en polímeros amorfos, dada su buena transparencia, las redes de relieve superficial han sido también fotogeneradas en películas delgadas de polímeros cristal líquido con azobenceno (Figura 17b) [Ho1999, Sa2000a]\*. Estos materiales, debido a su mesomorfismo, presentan fenomenología adicional tales como formación y crecimiento sustancial de la modulación de profundidad en redes una vez ha cesado la iluminación. Estos aspectos particulares de la mesofases, no presentes en los materiales amorfos, añaden un grado de complejidad adicional a tener en cuenta a la hora de modelizar los mecanismos subyacentes al fenómeno de migración de cadenas poliméricas inducida por luz que da lugar al relieve. Es necesario mencionar en cualquier caso que, como norma general, se requieren potencias mucho mayores en polímeros cristal líquido con azobenceno, en comparación con sistemas homólogos amorfos, para obtener modulaciones de relieve similares. En ocasiones incluso la fase cristal líquido inhibe totalmente la generación de relieve. Como consecuencia el interés aplicado de este fenómeno de inducción de relieve fotoinducido se ha centrado fundamentalmente en los sistemas poliméricos amorfos. Con estos últimos sistemas se están desarrollando metodologías para la generación de patrones de gran área de interés en la preparación de estructuras fotónicas [Pr2013].

Otra propiedad que ya ha sido mencionada, y que es de gran interés aplicado y versatilidad en el campo de los polímeros con azobenceno, es la variación del orden mesógeno inducido por luz. Esta propiedad tiene su origen en los grandes cambios conformacionales que experimentan las unidades azobenceno al isomerizar. Así por ejemplo, la irradiación en el rango UV generalmente da lugar a una población masiva de isómeros *cis* en el material.

La forma curvada, desfavorable para la formación de mesofases, hace que la irradiación de materiales cristal líquido con azobenceno, produzca generalmente transiciones del material a fases con menor grado de orden, incluso a la fase isotrópica. Esto produce cambios en las propiedades del material, siendo obvio a simple vista el cambio de transparencia. Así, un polímero cristal líquido con azobenceno suele presentar en la mesofase una estructura de dominios micrométricos orientados al azar que macroscópicamente aparecen en su conjunto como un material que dispersa fuertemente la luz. Al ser irradiado con luz UV, puede producirse una transición al isotrópico desapareciendo estos dominios ópticamente anisótropos, tornándose el material transparente [Sa2003]. Por otro lado, la generación de desorden puede afectar también fuertemente a las propiedades mecánicas de los materiales [Br1991]. Debido al acoplamiento entre los grupos mesógenos a la cadena principal del polímero, la reducción del orden y movilidad generada en el sistema mediante la irradiación con luz puede inducir tensiones en el material, deformaciones y movimientos en el material (Figura 18). Mediante un procesamiento adecuado de los materiales y un control de las condiciones de irradiación, estas deformaciones pueden ser programadas con gran precisión convirtiéndose estos materiales en candidatos prometedores para la preparación de actuadores mecánicos de aplicación en sistemas de microfluídica, robótica blanda, óptica adaptiva o háptica [I2007, Fl2013].

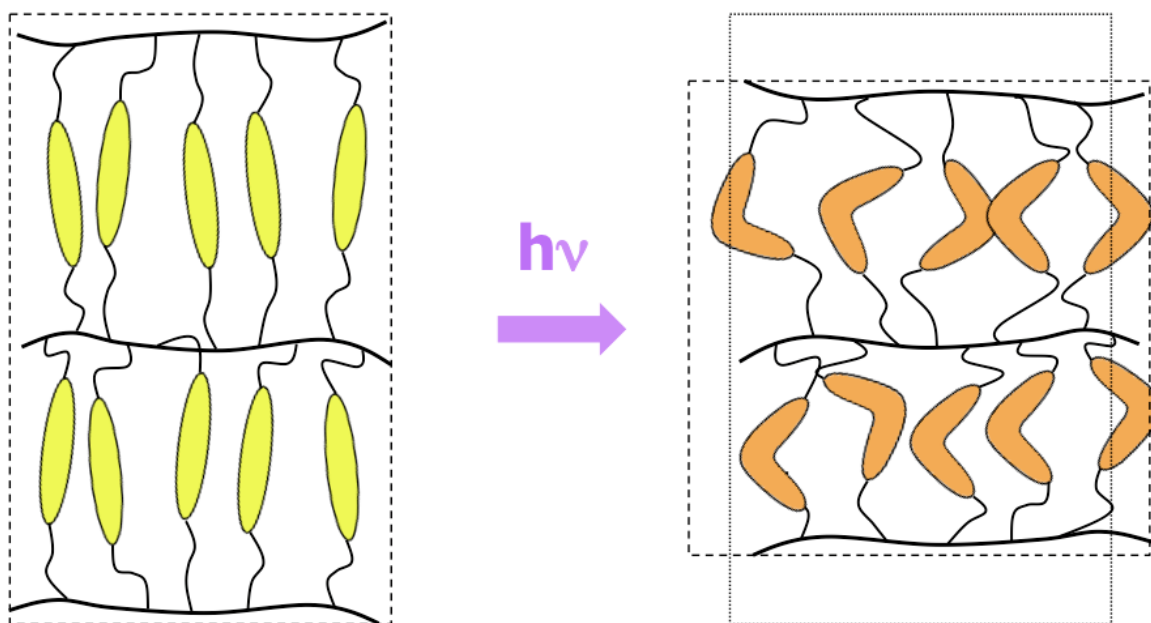


Figura 18: Representación esquemática del desorden fotoinducido en redes poliméricas cristal líquido y deformación macroscópica asociada (En color en la versión digital).

Resumiendo esta sección, la irradiación de sistemas poliméricos con azobenceno da lugar a cambios en el material a diferentes escalas de longitud, desde la microscópica a la

macroscópica. La existencia de mesomorfismo en estos sistemas confiere adicionalmente propiedades aumentadas a través de los fenómenos cooperativos que se encuentran en este tipo de sistemas cristal líquido. Por todo esto y por su potencial interés en el ámbito de diferentes áreas de aplicación, estos materiales han sido y siguen siendo objeto de intenso estudio y fuente inagotable de nueva fenomenología. En las secciones que siguen van a presentarse más en detalle estos efectos fotoinducidos en estos materiales en el marco de las principales aplicaciones sobre las que se trabaja.

## **5. Aplicaciones**

### **5.1 Almacenamiento óptico de información**

La sociedad digital moderna requiere de sistemas eficaces para la gestión de cantidades enormes de información. Esta tiene que generarse, transmitirse y almacenarse de manera rápida y segura. El desarrollo de nuevos materiales y tecnologías relacionadas con estos ha sido un elemento clave en el desarrollo de esta sociedad de la información y la comunicación. Un ejemplo paradigmático ya mencionado al principio de esta revisión es el de los sistemas fotolitográficos cuyo desarrollo ha permitido continuar aumentando la cantidad de transistores por unidad de área en circuitos integrados de acuerdo a la ley de Moore [Mo1998]. Otro pilar fundamental en esta revolución digital reside en la implementación de sistemas eficientes para almacenar la información generada. Actualmente los sistemas más empleados son los discos duros magnéticos, las memoria de estado sólido y los discos ópticos. El método de almacenamiento es diferente en cada caso si bien siempre consiste en el cambio local de una propiedad (eléctrica, magnética, óptica,...) de un material o de un dispositivo. Las tecnologías han coexistido durante años si bien el uso de una u otra ha venido dictado en cada momento por factores económicos, capacidad necesaria, estabilidad requerida, o velocidad de acceso.

Centrándonos en los sistemas ópticos convencionales, tipo disco, estos almacenan la información como cambios locales de una propiedad óptica (absorción, reflectividad) siguiendo un camino espiral en el disco. Muchos de ellos hacen uso de materiales que, como los azobenceno, pueden registrar propiedades de la luz en forma de cambios en sus propiedades ópticas. Así en los discos escribibles, la información se escribe generando esos cambios de propiedad óptica con la ayuda de un haz láser focalizado. La información se recupera empleando ese mismo láser con menor potencia u otro láser con otra longitud de onda de manera que la lectura no afecte a la información previamente registrada y analizando la luz reflejada en cada punto de la espiral. Una limitación fundamental a la hora de aumentar la capacidad de este tipo de registro óptico es el tamaño mínimo alcanzable cuando un haz de luz es focalizado. La difracción limita el tamaño mínimo del haz al ser focalizado (disco de Airy) siendo proporcional este tamaño a la longitud

de onda de la luz empleada. Así, una estrategia, que ha sido empleada para aumentar la capacidad de almacenamiento de estos sistemas, consiste en el uso de fuentes de luz con longitudes de onda cada vez más pequeñas. Así las diferentes generaciones de discos introducidas en el mercado han empleado diferentes longitudes de onda con el *Compact Disc* (CD) empleando luz de 780 nm, el *Digital Versatile Disc* (DVD) con luz de 650 nm y el *blu-ray* (BR) con 405 nm. Los materiales con azobenceno despertaron gran interés en este ámbito del almacenamiento de información por la posibilidad que presentan para introducir cambios locales mediante luz siendo estos efectos reversibles y modulables. Tal y como ya se ha comentado la irradiación de materiales con azobenceno con luz linealmente polarizada puede generar anisotropía óptica, una propiedad que puede emplearse para registrar información. Dado que la magnitud de la anisotropía inducida en el material con luz depende de las condiciones de iluminación, se propuso en estos sistemas la grabación de una “escala de grises” de valores de anisotropía como una herramienta para aumentar la capacidad más allá del esquema clásico de ceros y unos de los discos convencionales. Con esta estrategia de escala de grises puede registrarse un grado diferente de anisotropía en cada punto del disco óptico con azobenceno, en lugar de ceros y unos, lo que podría suponer un notable aumento de la capacidad de almacenamiento del sistema así como del ritmo de acceso a los datos [Ha2001, Bl2014].

Una tecnología de almacenamiento óptico alternativo a la bidimensional de los discos ópticos descritos es la basada en holografía. Esta técnica puede hacer uso del volumen completo de una lamina gruesa (de cientos de micras a varios milímetros) de material fotosensible aumentando de manera drástica la capacidad de un solo soporte tipo disco. Adicionalmente, las técnicas holográficas son capaces de registrar y leer páginas completas de información con cientos de miles de bits en una única iluminación aumentando de manera radical el ritmo de transferencia de datos con respecto a las tecnologías bidimensionales de discos ópticos convencionales descritas arriba [Ha2001, Hv2009].

Para el registro de información, la holografía hace uso de dos haces de luz láser coherentes que se hacen interferir en el material de registro. Uno de los haces (haz señal) porta la información mediante un frente de ondas modulado espacialmente. El segundo haz (haz de referencia) no porta información y generalmente está por lo tanto sin modular (frente de ondas plano). Los dos haces se hacen incidir con cierto ángulo en la misma región del material fotosensible de modo que se genera un patrón de interferencia que es capturado por el material como un cambio de una propiedad física, por ejemplo absorción o índice de refracción (Figura 19a). Para recuperar la información registrada, se hace incidir sobre la muestra, un haz de referencia, lo que hace aparecer un haz difractado que porta la información del haz espacialmente modulado que se empleó en el registro del holograma (Figura 19b).

Cuando el registro holográfico se lleva a cabo en todo el grosor de películas de mate-

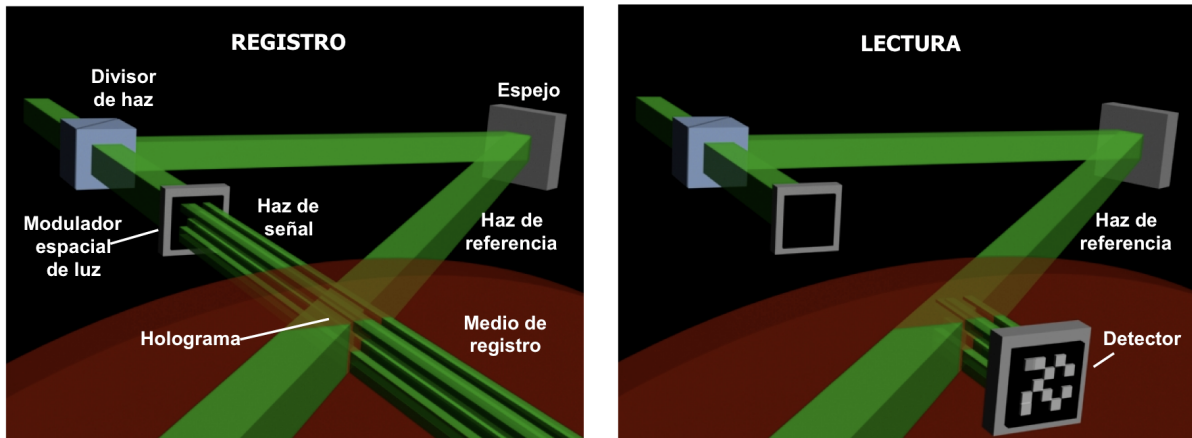


Figura 19: Representación esquemática de un sistema de registro holográfico. Registro (izda ) y lectura (dcha) del holograma. (Adaptado de [Hv2009], con permiso de Royal Society of Chemistry) (© (2009) Royal Society of Chemistry) (En color en la versión digital).

rial fotosensible de cientos de micras o de algún milímetro, pueden explotarse mejor las ventajas de esta técnica de almacenamiento. Con estos espesores, aparece el fenómeno de selectividad angular en estos hologramas por el cual el haz difractado solo es detectado en un ángulo determinado por la ley de Bragg [Ko1969]. Una ligera desviación de este ángulo resulta en la perdida importante de la intensidad difractada. Esta característica, específica de las redes gruesas, permite registrar múltiples hologramas cada uno en un ángulo distinto, y que pueden contener diferentes páginas de información, en un mismo volumen. Esta capacidad de registro a diferentes ángulos se conoce como multiplexado de hologramas. Cada uno de los hologramas registrados en un mismo volumen puede se recuperado de manera independiente iluminando con el haz de referencia a distintos ángulos. A diferencia de las técnicas convencionales de almacenamiento óptico, tipo CD, basadas en el registro bidimensional el registro holográfico permite hacer uso de volumen del material a través de esta técnica de multiplexado lo que aumenta de manera radical la capacidad de almacenamiento de un disco. Pese a que las ventajas de la técnica son obvias, la penetración de esta técnica en el mercado no ha cristalizado y se ha ido retrasando principalmente debido a la falta de materiales adecuados que cumplan con los exigentes requerimientos de esta aplicación. Fundamentalmente, un buen material holográfico debería presentar muy bajos niveles de difusión de luz; baja absorción en la longitud de onda de registro de modo que el haz de registro pueda penetrar todo el espesor sin atenuarse notablemente; buena sensibilidad, presentando un gran cambio de la propiedad óptica con un bajo nivel de exposición a la luz; un amplio rango dinámico que permita registrar múltiples hologramas en el mismo volumen así como estabilidad de largo término [Hv2009].

En este contexto, los materiales con azobenceno presentan interesantes característi-

cas. Como ya se ha mencionado, estos materiales son capaces de cambiar localmente su birrefringencia cuando son expuestos a luz polarizada lo que los convierte en candidatos para esta aplicación. La gran flexibilidad en el diseño de los materiales que permite modificar desde el diseño del cromóforo al de la estructura polimérica, permite modular de manera muy controlada sus propiedades lo que los ha convertido en sistemas ampliamente estudiados para esta aplicación. Otro aspecto de interés que presentan los materiales con azobenceno es la posibilidad de borrar la información previamente registrada en el material mediante temperatura o por medios ópticos.

Históricamente, los primeros trabajos realizados en el campo de los polímeros con azobenceno para esta aplicación fueron llevados a cabo en sistemas consistentes en cromóforos azobenceno dispersos en una matriz polimérica amorfa. En este caso la anisotropía óptica fotoinducida era poco estable debido a la difusión rotacional de los cromóforos en la matriz polimérica. Con el fin de mejorar la estabilidad de la anisotropía registrada, se exploró la influencia que tiene la unión covalente del cromóforo a la cadena polimérica como unidades laterales. En general esta unión tiene un efecto positivo en la estabilidad de la anisotropía, si bien el resultado es muy dispar dependiendo del tipo de unión. Es más el tipo de unión afecta de manera drástica a la morfología del material. Así la longitud del espaciador que une el cromóforo a la cadena principal influye fuertemente, como se ha comentado antes, en la fase del material pudiendo, pequeños cambios de longitud de este, determinar si el material presenta fases amorfas o cristal líquido. De esta manera, la inclusión de espaciadores largos flexibles permite desacoplar efectivamente la dinámica de la cadena principal y la de los cromóforos lo que conduce generalmente a materiales que presentan mesofases y que generalmente son capaces de registrar valores de anisotropía fotoinducida mayores y más estables. La existencia de interacciones cristal líquido entre mesógenos facilita la estabilidad de la anisotropía fotoinducida e incluso puede conducir a una amplificación del orden alcanzado con luz, incluso cuando la iluminación ya ha terminado.

Paradigma de este tipo de arquitectura polimérica son los homopolíésteres mostrados en la Figura 14c sintetizados por el grupo del profesor Hvilsted. Estos presentan comportamiento cristal líquido para ciertas longitudes de la cadena lateral incluso a temperatura ambiente. Debido a la presencia de cadenas metilénicas en la cadena principal estos materiales presentan temperaturas de transición vítrea por debajo de temperatura ambiente. A pesar de ello, estos sistemas son capaces de registrar valores estables de anisotropía óptica con gran sensibilidad, es decir bajos niveles de luz de excitación, todo ello achacado al carácter cristal líquido de los materiales.

Otra gran familia de materiales con azobenceno que ha sido ampliamente estudiada son los poli(metacrilatos) con unidades laterales azobenceno. Se han estudiado diversos homopolímeros derivados de azobenceno con este tipo de cadena que, provistos de un es-



paciador flexible adecuado entre la cadena principal y el cromóforo, resultan en materiales que presentan mesomorfismo. Al igual que los poliésteres estos sistemas pueden registrar valores grandes y estables de anisotropía fotoinducida [Rd2004]. Más allá de estos cromóforos de azobenceno modelo, la respuesta fotoinducida puede ser optimizada mediante un diseño adecuado de los sustituyentes.

En este sentido Ikeda y colaboradores prepararon polímeros de cadena lateral con unidades azotolano como cromóforo (Figura 14a). Mediante la unión de un grupo tolano a la unidad azobenceno se aumenta la conjugación electrónica del cromóforo resultante incrementando así la anisotropía de la polarizabilidad electrónica. El material con estos cromóforos que presentan una elevada anisotropía de forma, presenta fases cristal líquido. El material pudo registrar valores de birrefringencia de hasta 0,7 (a 633 nm) excediendo de manera muy amplia los valores típicos obtenidos en materiales convencionales con azobenceno [Ok2006]. Más allá de los polímeros lineales con unidades azobenceno laterales, se han planteado otras arquitecturas macromoleculares como las estructuras dendríticas que en general han resultado en valores de anisotropía en el mismo rango que los polímeros lineales antes descritos. En lo que respecta a la unión del cromóforo a la estructura polimérica, esta es en la gran mayoría de los casos covalente si bien se han explorado en los últimos años otras aproximaciones basadas en la unión no covalente, fundamentalmente mediante interacciones iónicas o de puentes de hidrógeno, de los cromóforos a la estructura polimérica, que ha dado lugar también a valores elevados y estables de la anisotropía óptica fotoinducida [dB2014].

Aunque los homopolímeros cristal líquido descritos resultan en materiales capaces de registrar valores altos y estables de anisotropía óptica, su empleo como medios para almacenamiento holográfico de volumen esta imposibilitado por el elevado coeficiente de extinción del cromóforo azobenceno en las longitudes de onda de registro. Este hecho limita la penetración de la luz a las primeras micras de película impidiendo la sensibilización del material en el resto del espesor. Adicionalmente, el carácter cristal líquido de los homopolímeros descritos da lugar a la aparición de dominios microscópicos con diferente orientación del director que redundan en niveles de difusión de luz muy altos que impiden su uso en esta aplicación. Con el fin de explotar los beneficios de la holografía de volumen han de prepararse películas transparentes del orden de cientos de micras que puedan ser sensibilizadas en todo su espesor. Para alcanzar este objetivo se emprendieron diferentes aproximaciones tratando de retener los beneficios que ofrecen la utilización de polímeros con fase cristal líquido para este tipo de aplicaciones. Estas aproximaciones fueron principalmente la copolimerización estadística como monómeros absorbentes, el uso de copolímeros bloque con un bloque azo o la mezcla directa de polímeros cristal líquido con respuesta a la luz en una matriz amorfa no absorbente y de buena calidad óptica. Así de esta manera se han estudiado diversos copolímeros al azar metacrílicos de cadena lateral

con un monómero azobenceno y un monómero mesógeno que no presenta absorción en las longitudes de onda de registro [Zi1998, Sj2007]. Como comonómeros del azobenceno se han empleado fenilésteres, cianobifenilos o tolanos que no presentan absorción en la longitud de onda de grabación y además dada su forma alargada pueden seguir el alineamiento fotoinducido de las unidades azobenceno a través de interacciones cooperativas tipo cristal líquido. Este alineamiento indirecto contribuye además a la birrefringencia del material ya que estas moléculas presentan una elevada anisotropía de la polarizabilidad electrónica. Pese a estas propiedades ventajosas, estos sistemas tienden a formar dominios cristal líquido que dan lugar a elevados niveles de difusión de luz inaceptables para esta aplicación. Tratando de superar este obstáculo se ha intentado inhibir la formación de las fases cristal líquido mediante el enfriamiento rápido de las películas de material desde el estado isotrópico hasta temperatura ambiente, por debajo de la temperatura de transición vítrea del sistema congelando un estado metastable ópticamente isotrópico. Estas películas se han empleado en el registro y multiplexado de hologramas de volumen todo ello con energías de registro moderadas y tiempos cortos de exposición. Estos ejemplos demuestran las posibilidades de los materiales cristal líquido con azobenceno como sistemas para almacenamiento holográfico de volumen si bien este carácter cristal líquido puede también representar una barrera para su aplicabilidad debido a su tendencia con el tiempo a formar dominios cristal líquido que comprometen la calidad óptica de las películas, necesaria en estas aplicaciones.

Persiguiendo un mayor control de las características ópticas, especialmente buscando unos bajos niveles de difusión de luz, en estos materiales, se emprendió el uso de copolímeros bloque con un bloque con azobenceno que presenta propiedades cristal líquido y respuesta a la luz y otro bloque formado por un polímero amorfo y sin absorción en las longitudes de onda de registro [Hc2005]. Una propiedad esencial de los copolímeros bloque es su capacidad para autoorganizarse en diferentes morfologías, siendo las más importantes las de tipo lamela, las cilíndricas y las esféricas, dependiendo la formación de una u otra, fundamentalmente, de la composición química y de los pesos moleculares de los bloques envueltos (Figura 20a) [Gi2009]. Estos polímeros con arquitectura muy bien definida suelen obtenerse bien por polimerización radical controlada secuencial de los dos bloques o mediante química *click* de bloques previamente sintetizados [dB2009, dB2010]. Dado que en esta aplicación, como ya se ha descrito, se busca reducir el contenido de azobenceno, el bloque de este es el incorporado al polímero, generalmente, como minoritario siendo la fase más comúnmente buscada la de esferas microsegregadas con unidades fotodireccionables rodeadas de matriz amorfa. Esta microsegregación confiere al material propiedades muy interesantes respecto a los polímeros al azar de similar composición. Por un lado, debido a la microsegregación, los cromóforos se encuentran confinados en regiones nanoscópicas en los que las interacciones mesógenas pueden preservarse. Por otro, para

ciertas morfologías, como la esférica, el tamaño de las dominios microsegregados suele estar muy por debajo de la longitud de onda de la luz visible de manera que la difusión de luz está substancialmente disminuida con respecto a los homopolímeros homólogos al bloque fotodireccionable. Si bien la formación de bloques supone una reducción del contenido de azobenceno del material, es posible reducir aún mas este contenido manteniendo la estructura de bloques, mediante el uso de comonómeros no absorbentes en el bloque que presenta la respuesta a la luz. Los estudios centrados en almacenamiento holográfico basados en estos materiales han estado centrados en copolímeros bloque con polimetilmetacrilato o poliestireno como bloque transparente amorfo y un bloque con azobenceno con carácter cristal líquido (Figura 20b).

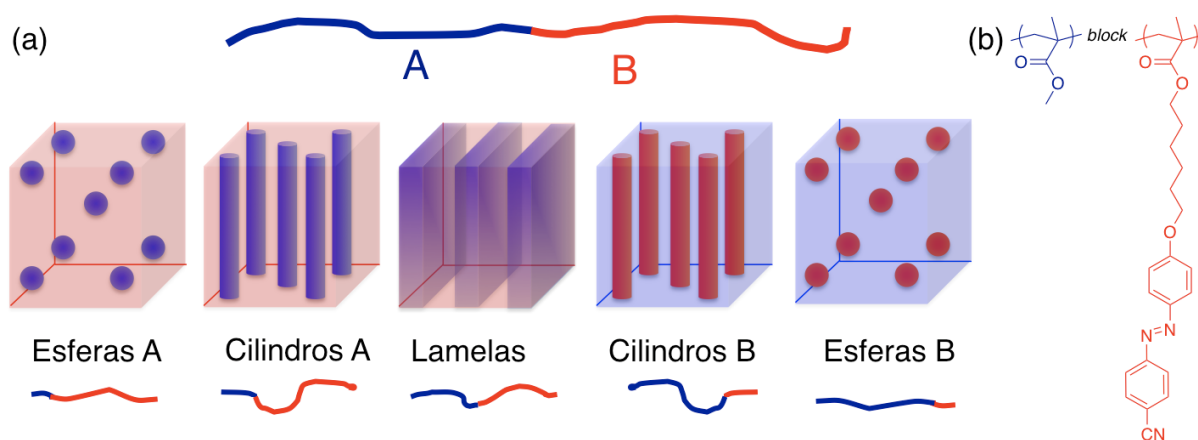


Figura 20: (a) Morfologías típicas en copolímeros dibloque. (b) Copolímero bloque fotodireccionable (En color en la versión digital).

Los estudios llevados a cabo en copolímeros bloque fotodireccionables han estado mayoritariamente centrados en vislumbrar la influencia de la microestructura en las propiedades ópticas fotoinducidas. En este sentido los estudios realizados sobre sistemas que presentan microestructura lamelar mostraban que la anisotropía fotoinducida en estos sistemas (por unidad azobenceno) es muy similar, en general, a la alcanzada en homopolímeros homólogos al bloque azobenceno. Este hecho apoya la imagen de que las interacciones mesógeno-mesógeno se preservan dentro de los bloques y por lo tanto también se mantienen las ventajas de las fases cristal líquido para esta aplicación [Fz2004, Hc2005]. Por contra, esta morfología, al igual que sucede para la fases cilíndricas, presenta altos niveles de difusión de luz cuando se compara con la difusión de películas con morfología de esferas, que tienen dimensiones típicas muy por debajo del la longitud de onda del visible empleada en el registro y lectura. Dado el bajo nivel de difusión de luz en estos sistemas con esferas fotosensibles, estos sistemas han sido objeto de diversos estudios encaminados a evaluar su potencial como materiales para almacenamiento óptico de información. De esta manera, investigaciones llevadas a cabo sobre series homólogas de copolímeros bloque

con azobenceno, demostraron que por encima de cierto diámetro (20-25 nm) de las esferas ricas en azobenceno puede inducirse anisotropía por luz con niveles equivalentes a los inducidos en el homopolímero [Be2012]. A pesar del reducido tamaño de las nanoesferas y por tanto su elevada relación superficie-volumen, la luz es capaz de generar orientación en el material que es reforzada por las interacciones mesógeno-mesógeno al igual que sucedía en homopolímeros cristal líquido.

Una estrategia en la búsqueda de mayores diluciones del contenido de azobenceno y por ende películas mas gruesas que pueden ser sensibilizadas en todo su espesor es la consistente en realizar mezcla directa de copolímeros bloque que tienen un bloque fotodireccionable con un polímero amorfo que no absorba en la longitud onda de registro. Para llevar a cabo estas mezclas sin que se produzca la macrosegregación, es necesario realizar una selección adecuada de los pesos moleculares de los bloques empleados y del polímero amorfo [Hc2005]. De esta manera se han obtenido nanoesferas de azobenceno mediante la dilución de copolímeros bloque en un polímero amorfo teniendo estas nanoesferas el mismo tamaño que presentaban en el material sin diluir (Figura 21). Los estudios de fotoinducción de anisotropía sobre estos sistemas diluidos resultaron en una respuesta a la luz similar (por unidad azobenceno) a la alcanzada en los sistemas sin diluir. Así, mediante esta estrategia es posible preparar películas gruesas de cientos de micrómetros capaces de registrar hologramas gruesos estables y además multiplexar varios de ellos en el mismo volumen [Be2012].

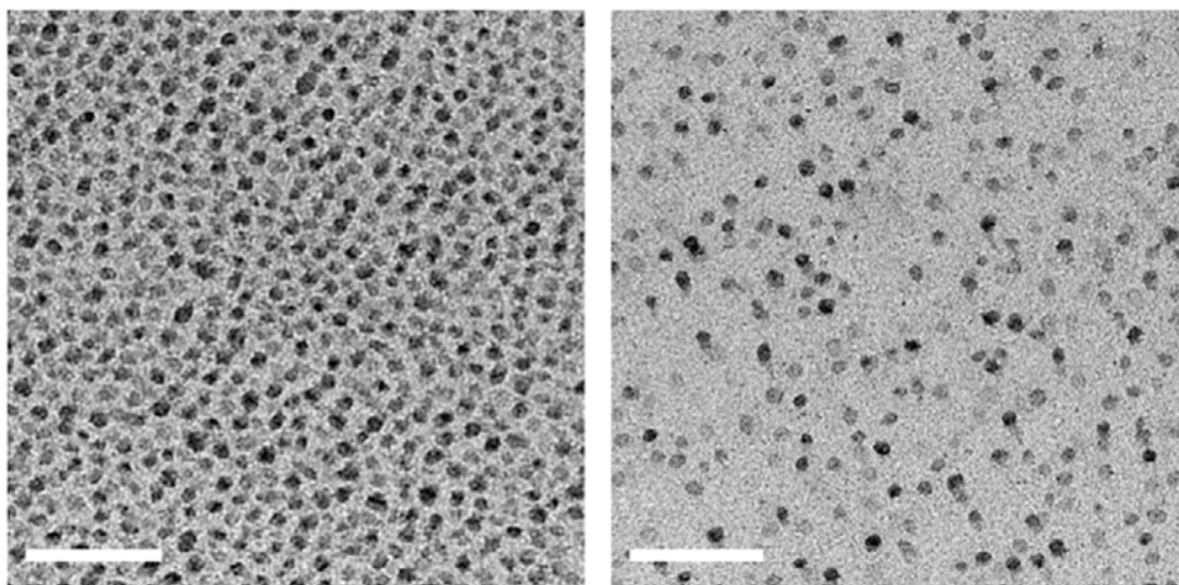


Figura 21: Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de un copolímero bloque fotodireccionable (izda) y una mezcla de este con polimetilmetacrilato (dcha) (barra escala: 200 nm) (Adaptado de [Be2012], con permiso de Elsevier) (© (2012) Elsevier) (En color en la versión digital).

Llevando al límite la dilución de azobenceno en la búsqueda de materiales para holografía de volumen se ha explorado la mezcla directa de homopolímeros cristal líquido de azobenceno un polímero amorfo transparente. Para ello, se mezcló una pequeña proporción, del orden del 0,1 % en peso, de un poliéster con azobenceno (Figura 14c) con polimetilmetacrilato como la matriz amorfa. El bajo porcentaje de polímero fotodireccionable empleado busca por un lado evitar la macrosegregación de este en el polímero amorfo y por otro reducir la absorción del material a niveles que permitan emplear películas de cientos de micras en las que la luz de registro penetre con reducida atenuación. El procesado de estas mezclas desde el estado fundido permite obtener películas de muy buena calidad óptica, con bajos niveles de difusión de luz y absorción adecuada, permitiendo todo esto el registro de hologramas de volumen con gran selectividad angular. Pese a la elevada dilución del homopolímero de azobenceno, que está nanosegregado en la matriz amorfa, este mantiene características de cristal líquido dando lugar a una elevada respuesta fotoinducida (por unidad azobenceno) que es además estable en el tiempo. Pese a la simplicidad del material, este sistema ha permitido el registro de hologramas estables y eficiente incluso con tiempos tan cortos como 2 ms [Be2013].

Todo los estudios revisados en esta sección demuestran que no solo la naturaleza del cromóforo determina la respuesta fotoinducida de los sistemas, sino también la morfología y el tamaño de los dominios envueltos así como la naturaleza cristal líquido de los materiales, juegan un papel determinante en la respuesta y propiedades ópticas del sistema. Si bien los avances en el campo de los materiales fotodireccionables han sido firmes hacia la obtención de medios robustos para registro óptico de información, la dificultad para generar sistemas de registro y lectura a precios competitivos y la rápida evolución de otras tecnologías no ópticas, ha hecho que estos materiales azobenceno no hayan dado el salto a la aplicación real en este ámbito. En cualquier caso, el conocimiento y materiales generados en el marco de estas investigaciones han servido para emprender líneas de trabajo en otros campos de aplicación como se verá en los próximos apartados.

## 5.2 Nanolitografía

Tal y como se ha mencionado en la introducción, la industria de la microelectrónica requiere en su carrera por miniaturizar los elementos constituyentes de los circuitos, de técnicas que permitan estructurar los materiales a escalas cada vez más pequeñas. Con las litografías ópticas alcanzando su límites fundamentales, es importante explorar nuevas rutas que permitan preparar patrones complejos con dimensiones en el orden de la decena de nanómetros o menos. Existen técnicas *top-down* tales como las litografías basadas en haces de electrones e iones que permiten generar patrones con detalles de esa resolución, no obstante requieren de equipamiento tremendamente caro y sofisticado y los tiempos de

producción son prohibitivamente largos haciendo que estas técnicas queden restringidas al ámbito de la investigación siendo inviables para la producción masiva de elementos o dispositivos. Por otro lado las técnicas *bottom-up* hacen uso de los mecanismos de autoensamblado de moléculas u otros objetos nanoscópicos para generar estos patrones a lo largo de grandes áreas a través de procesos económicamente competitivos. La litografía de copolímeros bloque es un ejemplo paradigmático de estas litografías *bottom-up* que está basada en la autoorganización de dominios de copolímeros bloque. Como ya se ha comentado los bloques pueden segregarse en diferentes morfologías, lamelas, cilindros y esferas, fundamentalmente (Figura 20) que pueden organizarse y orientarse siguiendo determinados estímulos o condiciones de contorno impuestas por otros medios, por ejemplo relieves superficiales. La técnica ha recibido gran atención ya que los patrones formados, en condiciones adecuadas, pueden transferirse al sustrato subyacente de manera similar a como se hace con las resinas fotosensibles depositadas sobre silicio ya descritas. Además, estas morfologías pueden extenderse a áreas muy grandes, no necesariamente planas y su aplicación puede realizarse en combinación con otras técnicas *top-down* (e.g.: litografías ópticas) lo que permite cubrir varias escalas de longitud desde las decenas de nanómetros al tamaño típico del dispositivo. Pese a todas estas virtudes y potencialidad, es todavía, a día de hoy, muy difícil tener un buen control de la orientación de las morfologías de copolímeros bloque de manera que los patrones empleados puedan dar lugar a estructuras de interés que una vez transferidas resulten en elementos funcionales de un dispositivo. Adicionalmente, los polímeros bloque que cuentan con unidades azobenceno añan estas ventajas de los copolímeros bloque con la habilidad para dirigir la orientación de las unidades azobenceno bajo la acción de la luz. Es más, la presencia de fase cristal líquido en estos materiales les confiere como veremos, ventajas adicionales. Por todo esto, en los últimos diez años, los materiales cristal líquido con azobenceno han suscitado gran interés en el campo de la nanofabricación. Estos constituyen una plataforma interesante para conjugar las ventajas de las litografías *bottom-up* basadas en autoensamblado de copolímeros bloque con la fotolitografía aplicada a la orientación selectiva de los grupos azobenceno permitiendo de esta manera abarcar diferentes escalas de longitud desde el nano al macro [Sk2016].

Con esta aplicación como objetivo, diversos grupos han tratado de controlar el fotoalineamiento de morfologías de copolímeros bloque. En esta dirección el grupo del Profesor Ikeda empleó copolímeros bloque consistentes en una parte hidrofílica de óxido de polietileno (PEO) y otra hidrofóbica con una cadena de polimetacrilato funcionalizada con grupos fotodireccionables azobenceno (Figura 22a) [Y2006]. Mediante una selección adecuada de los pesos moleculares de los bloques envueltos, este material presenta una morfología de nanocilindros de PEO embebida en una matriz continua de polímero con azobenceno que presenta fase cristal líquido. Con el fin de hacer estos materiales útiles

en aplicaciones de nanolitografía es necesario generar películas de decenas de nanómetros con una orientación controlada por la luz. Las películas de este material pueden formarse a partir de soluciones del polímero en tolueno aplicadas sobre un sustrato plano (e.g.: vidrio o silicio). El tratamiento térmico de este material por encima de la temperatura de transición vítrea del PEO y de la cadena me acrílica pero por debajo de la transición al isótropo de la fase cristal líquido, induce un empaquetamiento hexagonal regular de los cilindros de PEO perpendicular al sustrato. Una irradiación con luz linealmente polarizada en el azul/verde sobre esta película induce anisotropía por el mecanismo antes descrito para polímeros cristal líquido con azobencenos. El carácter mesógeno de estos materiales hace que la orientación macroscópica inducida por la luz pueda reforzarse mediante tratamiento térmico en la fase esméctica cristal líquido. El análisis de la morfología tras el tratamiento mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló que los cilindros de PEO se encuentran orientados en plano de la película y perpendiculares a la polarización de la luz de excitación empleada en la orientación con luz (Figura 22b). Este correlación apunta a la existencia de un acoplamiento entre la orientación de las unidades azobenceno, inducida por la luz, y la de los cilindros que no presentan absorción alguna en la longitud de onda de excitación [Y2006]. De manera paralela, el grupo de Seki demostró la capacidad de orientar cilindros en este tipo de material en direcciones en el plano y fuera del plano mediante la aplicación de interferencia holográfica [Mw2006].

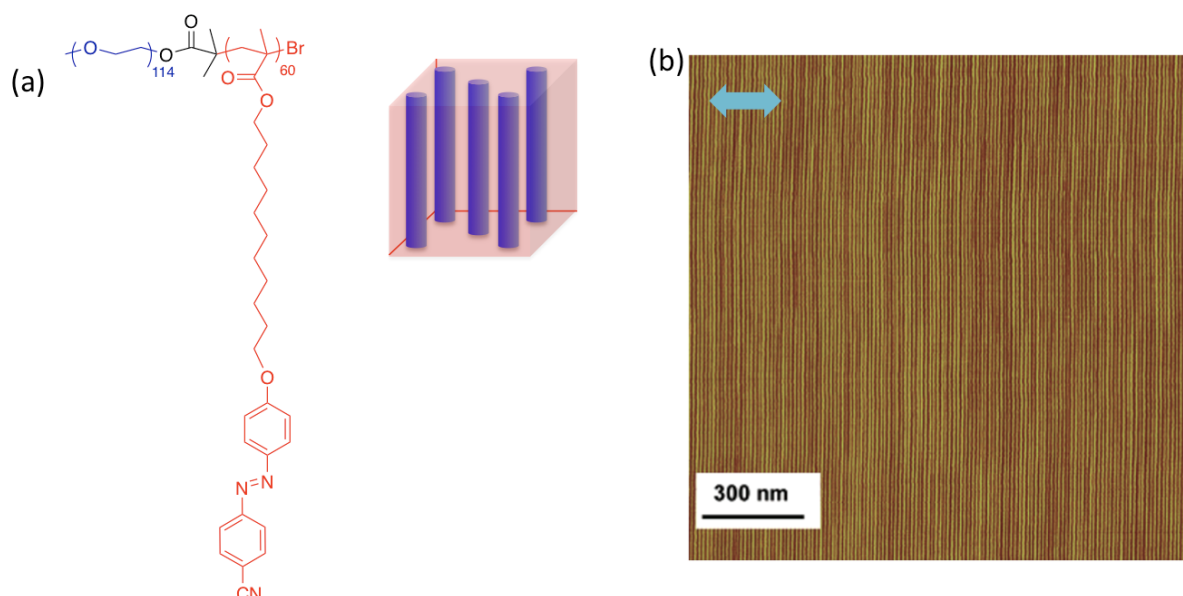


Figura 22: (a) Estructura química de un copolímero bloque de óxido de polietileno (PEO) y polimetacrilato con grupos fotodireccionables azobenceno y representación esquemática de su morfología de cilindros. (b) Imagen de microscopía de fuerza atómica de una película expuesta a luz linealmente polarizada (polarización siguiendo la flecha) en el azul-verde y tratada térmicamente. (Adaptado de [Y2006], con permiso de la American Chemical Society) (© (2006) American Chemical Society) (En color en la versión digital).

Este concepto fue extendido a otros bloques con arquitectura molecular homóloga en los que el bloque no absorbente era poliestireno (PS). De manera similar a lo hecho con el PEO, se sintetizaron materiales con pesos moleculares que conducen a morfologías de cilindros no fotoactivos (de PS) embebidos en una matriz continua de polímero con azobenceno que presenta una fase cristal líquido. De manera similar, las muestras fueran tratadas a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea del PS y del bloque con azobenceno pero dentro de la mesofase esmética del bloque de azobenceno por debajo de la temperatura de paso al isotrópico. Tras este tratamiento, los cilindros de PS se alinean perpendiculares al plano y mostrando un empaquetamiento hexagonal compacto. De manera similar a lo observado por Ikeda con el PEO, la iluminación con luz linealmente polarizada seguida de un tratamiento térmico en la ventana de la mesofase induce un alineamiento de los cilindros en el plano de la película y orientados perpendicularmente a la dirección de polarización de la luz. Se demostró que la dirección de los cilindros puede ser modificada posteriormente mediante subsiguientes tratamientos empleando luz con diferente polarización lineal. Aún es más, se demostró también que es posible tener un grado adicional de control sobre la morfología de cilindros. Cuando esta se irradia con la luz sin polarizar se obtiene como resultado una orientación de los cilindros paralela al vector de propagación de la luz. Así para luz despolarizada y con incidencia normal a la película, los cilindros se orientan, tras el tratamiento térmico, perpendiculares al plano de la película. Se obtiene de esta manera la misma orientación que se obtenía tras la preparación de la película y el tratamiento térmico inicial, pudiéndose repetir estos ciclos sin una fatiga apreciable del material, lo que demuestra la robustez del proceso siendo posible alternar de manera consistente diferentes orientaciones de la morfología mediante iluminación con luz de la polarización adecuada y subsiguiente tratamiento térmico [Mw2007].

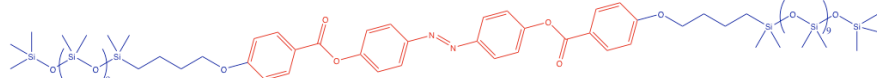
Además del PEO y el PS otros polímeros como el polibutilmetacrilato han sido empleados para generar estas morfologías fotodirigidas lo que demuestra la generalidad de este principio siempre que se cumplan determinadas condiciones. En todos los casos se requiere de arquitecturas y pesos moleculares que den lugar a cilindros no fotoactivos embebidos en un continuo de material fotodireccionable. La existencia de fases cristal líquido es también requisito indispensable para poder observar la fenomenología descrita, pudiéndose alcanzar este control de la morfología también con materiales con fases nemáticas, menos ordenadas que las esméticas descritas arriba. La fase cristal líquido ha de tener un rango de temperaturas por encima de las temperaturas de transición vítrea de los bloques envueltos permitiendo la reorganización completa de la morfología siguiendo la orientación fotoinducida en el material cristal líquido con azobenceno [Sk2014]. Con sistemas cumpliendo estos requisitos se ha alcanzado un control exquisito de la orientación de los nanocilindros dictado por la polarización de la luz, generándose de esta manera



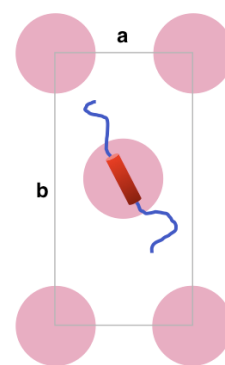
patrones orientados en la nanoescala a lo largo de longitudes macroscópicas definidas por la extensión del haz de luz cruzando de esta manera múltiples escalas de longitud en el camino hacia aplicaciones industriales [Sn2015, Sk2016].

Recientemente este mismo concepto de fotoalineamiento de morfologías ha sido aplicado a oligodimetilsiloxanos cristal líquido con azobenceno (Figura 23a). Al igual que los copolímeros bloque estos sistemas presentan una morfología de cilindros, que se ha demostrado puede alinearse con luz por un mecanismo similar al descrito para copolímeros bloque. Frente a las periodicidades que presentaban los sistemas descritos de copolímeros bloque del orden de las decenas de nanómetros, estos sistemas de bajo peso molecular permiten acceder a estructuras periódicas orientadas por luz con periodicidades por debajo de los 5 nanómetros (Figura 23b). Además el carácter híbrido orgánico-inorgánico ofrece un mayor contraste en el ataque a realizar para transferir el patrón al sustrato, haciendo de estos sistemas unos firmes candidatos como sistemas para nanolitografía por autoensamblado [Nc2017].

(a)



(b)



$a = 4.3 \text{ nm}$  ;  $b = 8.5 \text{ nm}$

Figura 23: (a) Estructura química de un oligodimetilsiloxano cristal líquido con azobenceno y (b) representación esquemática de su morfología de cilindros (En color en la versión digital).

### 5.3 Actuadores mecánicos

Tal y como se ha comentado en varias ocasiones en el artículo, los cromóforos de azobenceno experimentan grandes cambios conformacionales durante los ciclos de fotoisomerización. Esto los convierte en elementos moleculares básicos de gran interés en la preparación de materiales blandos con respuesta mecánica a la luz. Estos materiales puede prepararse por ejemplo incorporando la molécula de azobenceno en arquitecturas de redes poliméricas de manera que los cambios fotoinducidos microscópicos de los cromóforos se convierten en una deformación macroscópica del material [Wh2015]. La primera demostración de la expansión y contracción reversible de este tipo de materiales inducida por

luz de diferentes longitudes de onda fue demostrada en polímeros amorfos reticulados que incluían cromóforos azobenceno [Eis1980]. Pese a que la deformación alcanzada, del orden del 0,2 %, estaba lejos de ser interesante para aplicaciones, este trabajo sentó las bases para posteriores avances en el campo. El uso de materiales con fases cristal líquido por parte de Finkelmann y colaboradores supuso en salto cuantitativo muy significativo alcanzándose contracciones, inducidas por luz, a lo largo del director del 20 %. Se emplearon en estos experimentos muestras monodominio de polisiloxanos reticulados cristal líquido con cromóforos de azobenceno [Fi2001]. Posteriormente Terentjev [Cv2002] y Keller [Li2003] demostraron el mismo principio en materiales basados en polímeros acrílicos. En todos los casos, tras la contracción inducida por luz, las muestras recuperan de nuevo su forma inicial tras la relajación térmica de los azobencenos a su estado *trans*. Las grandes diferencias encontradas entre los sistemas amorfos inicialmente estudiados y los cristal líquido recién descritos tiene su origen en el acoplamiento, en estos últimos, entre las propiedades elásticas de la red polimérica y el orden mesógeno. Tal y como se ha descrito anteriormente, la isomerización fotoinducida de las unidades azobenceno desde el estado promesógeno *trans* a la forma *cis* curvada y por tanto desfavorable al orden cristal líquido, produce una disminución del orden molecular, pudiendo eventualmente conducir a una transición al estado isotrópico inducida por luz. Debido al ya mencionado acoplamiento entre las unidades mesógenas y la cadena polimérica, la reducción del orden orientacional en la fase cristal líquido inducida por la luz produce un cambio fuerte de la configuración de la cadena polimérica, induciéndose consiguientemente una tensión mecánica en el material (Figura 18). Dada esta amplificación de la deformación y la propiedades anisótropas de estos materiales cristal líquido, estos han recibido mucha más atención que sus homólogos amorfos. Entre las aproximaciones empleadas para la síntesis y preparación de estos materiales reticulados la fotopolimerización *in situ* de mesógenos reactivos ha sido la metodología dominante de procesado de muestras.

La capacidad de generar, mediante la acción de la luz, contracción en el material ha permitido demostrar su utilidad para mover objetos describiendo una trayectoria lineal [dH2013]. También se ha demostrado la transformación de la energía de isomerización en movimientos de rotación tal y como fue descrito por el grupo de Ikeda empleando para ello un película de polímero cristal líquido con azobenceno acoplada a dos poleas. La irradiación por un lado con luz UV y por otro con visible en dos localizaciones específicas diferentes de la cinta de polímero, produce expansiones y contracciones del material en la película que se transforman en un movimiento de rotación capaz de mover las poleas [Ym2008].

Más allá de la contracción a lo largo del director de muestras uniaxialmente orientadas, se han perseguido muchos otros tipos de deformaciones de la película en la búsqueda de configuraciones que puedan servir para implementar elementos funcionales en dispositivos

aplicados. Con el fin de definir la actuación mecánica del elemento se ha incidido sobre aspectos tales como el diseño del material, el perfil del director a lo largo de todo el elemento o las propiedades de la luz empleada para la excitación. Así por ejemplo, es sabido que la generación de gradientes de propiedades en el espesor de la película conduce a tensiones internas que dan como resultado el curvado o flexión de la película a la tercera dimensión, perpendicular al plano de la película, lo que ha sido recurrentemente empleado a través de diferentes aproximaciones. De esta manera, el grupo de Ikeda introdujo novedosamente en 2003 la flexión inducida por luz de películas rectangulares de azobenceno con un área del orden de decenas de milímetros cuadrados y un espesor de pocos micrómetros [I2003]. Si bien hasta ese momento los sistemas fotomecánicos estudiados habían estado siempre basados en materiales elastoméricos, débilmente reticulados, el trabajo presentado por Ikeda se centró en redes de polímero cristal líquido fuertemente entrecruzadas preparadas a partir de únicamente monómeros de azobenceno (mono y difuncionalizados) en la búsqueda de una respuesta mecánica a la luz más rápida. A pesar de que la contracción fotogenerada a lo largo del director en estos sistemas es mucho menor, usualmente menos del 2 %, que en los elastómeros, las películas hechas con estas redes fuertemente entrecruzadas dan lugar, con la arquitectura y/o excitación adecuadas, a flexiones importantes. Así la irradiación en incidencia normal con luz UV no polarizada de películas con orientación planar monodominio a temperaturas por encima de la  $T_g$  del material, condujo a la flexión de la película hacia la fuente de luz y con la curva de flexión siguiendo al director (contenida la curva de flexión en el plano que definen el director inicial y la normal a la película antes de la deformación). A pesar de que los autores realizaron el experimento con la muestra a una temperatura por encima de la  $T_g$  para observar la deformación fotoinducida, posteriormente se demostró que esta flexión también podría tener lugar en el estado vítreo, por debajo de  $T_g$ . En el caso descrito de películas con un alto contenido de azobenceno, el origen de la flexión está en el gradiente de población de isómeros *cis* inducido por la luz UV. Debido al alto coeficiente de extinción de los cromóforos azobenceno en la región del UV, esta se absorbe en gran medida en los primeros micrómetros de la película. De esta manera se genera un gradiente pronunciado de intensidad UV en el espesor de la película y como resultado un gradiente de isómeros *cis*. Puesto que un mayor desorden implica una mayor contracción del material a lo largo del director, esta es mayor en la cara de entrada de la luz en la película y disminuye en posiciones más internas. La película para poder acomodar estas tensiones se flexiona hacia arriba de la forma descrita. La película puede volver a su estado plano original al ser iluminada con luz visible al transformarse los isómeros *cis* a la forma *trans* homogeneizándose de esta manera la película a su estado inicial libre de tensiones (Figura 24a) [I2003, CP2013].

La dirección y sentido de la flexión en películas de polímero cristal líquido puede gobernarse ejerciendo control en el alineamiento del director. Así si este está alineado

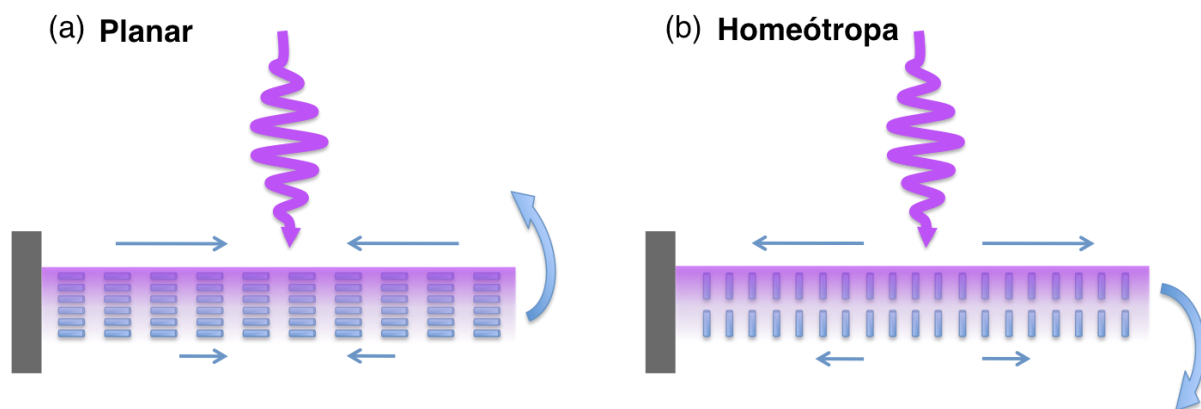


Figura 24: Ilustración esquemática de la flexión fotoinducida por irradiación con luz UV de una muestra (a) planar monodominio y (b) homeótropa (En color en la versión digital).

perpendicular al plano de la película (homeótropo), una muestra alargada se dobla alejándose de la luz (Figura 24b) a diferencia de lo que sucede en las muestras con orientación del director en el plano. El aumento del desorden en las muestras homeótropas produce la expansión isotrópica de la película en todas las direcciones del plano. El gradiente de absorción en el espesor de la película es de nuevo responsable del gradiente de tensiones que conduce a la flexión de la película lejos de la fuente de luz UV en este caso.

Es posible también ejercer control sobre la deformación de las películas de polímero cristal líquido con azobenceno mediante el uso de luz polarizada. Así puede alcanzarse un control preciso sobre el dirección de la flexión en películas delgadas polidominio preparadas a partir de materiales similares a los descritos mediante su excitación con luz polarizada lineal. La película se curva hacia la fuente y el plano que contiene la curva de flexión queda definido por la normal y la dirección de polarización. Este hecho se atribuye a la excitación selectiva de dominios de cristal líquido orientados preferentemente paralelo a la dirección de polarización de la luz siendo el resto de dominios excitados en menor manera (Figura 25) [Y2003].

En todos los ejemplos anteriores se muestra como pueden emplearse gradientes de intensidad en el espesor de la película, generados de manera natural debido al elevado coeficiente de absorción del cromóforo azobenceno. La excitación espacialmente inhomogénea en el plano de la película también puede emplearse para tener un mayor control en la deformación de este tipo de materiales. Así Palffy-Muhoray y colaboradores demostraron este principio aplicándolo sobre películas elastoméricas cristal líquido con azobenceno disperso [CL2004]. La iluminación en la banda de absorción del cromóforo azobenceno con un haz gaussiano de diámetro ligeramente menor que el de la muestra resulta en una deformación rápida de la película alrededor de la región iluminada. Mediante este esquema de iluminación aplicado a estas películas mientras están flotando en el agua, puede

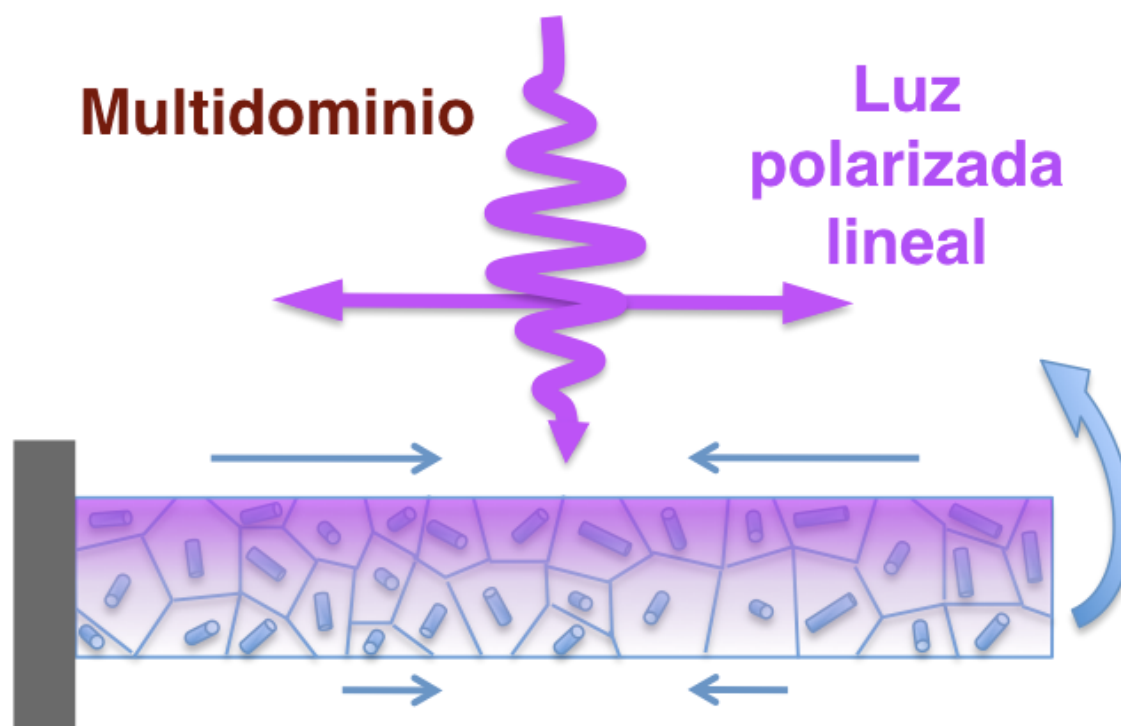


Figura 25: Ilustración esquemática de la flexión fotoinducida por irradiación con luz UV polarizada de una muestra con dominios al azar (En color en la versión digital).

observarse como estas escapan lejos de la región de alta intensidad pudiéndose controlar su posición remotamente mediante luz.

Además de aprovechar los gradientes de intensidad que intrínsecamente se generan en el espesor de estas películas, la ingeniería del director permite tener un exquisito control y optimización de la respuesta fotomecánica tal y como fue demostrado por Broer y colaboradores. Estos autores exploraron el efecto en la deformación fotoinducida en sistemas con azobenceno, de perfiles de director que varían en el espesor de la película. Así por ejemplo se estudiaron sistemas en configuración de divergencia (*splay*) de planar a homeótropo y configuración de nemático girado (*twisted nematic* - TN) es decir, con orientación planar en las dos caras y ortogonal una respecto a la otra (Figura 26). Estos cambios del director a lo largo del espesor de la película dan lugar, al introducirse desorden fotoinducido, a un gradiente de propiedades mecánicas incluso sin gradiente en el estímulo dado que la contracción a lo largo del director asociada al aumento del desorden se acompaña de una expansión perpendicular al director y la orientación del director cambia dentro de la película. Esto permite reducir sustancialmente el contenido de azobenceno ya que no se necesitan gradientes de absorción en este caso para tener un efecto fotomecánico notable. La curvatura en estas películas está dictada por la arquitectura del director en el interior

y proviene de la contracción de una de las dos caras de la película y de la expansión en la cara opuesta. Dependiendo de la orientación relativa de las caras respecto a la lámpara, la película se curvará hacia la luz o en sentido opuesto. Estas configuraciones optimizan también la respuesta a la luz que se beneficia del comportamiento mecánico anisótropo u opuesto de los dos lados de la película, expansión y contracción, en comparación con sistemas previamente estudiados en los que sólo se produce un gradiente de la contracción (o expansión) sobre el espesor de la película.

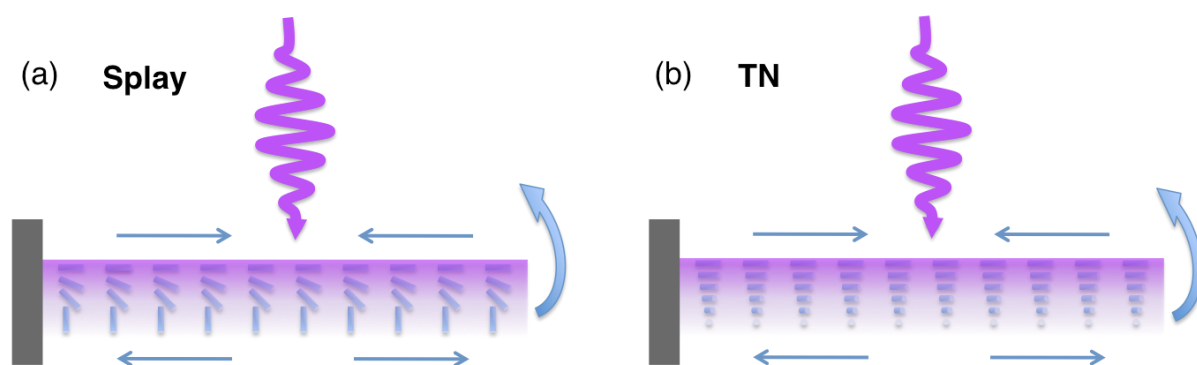


Figura 26: Ilustración esquemática de la flexión fotoinducida por irradiación con luz UV de muestras en configuración (a) de divergencia (*splay*) de planar a homeótroto y (b) configuración de nemático girado (*twisted nematic* - TN) (En color en la versión digital).

El mismo grupo de Eindhoven introdujo el uso de la impresión de chorro de tinta para implementar este tipo de dispositivos fotomecánicos. Mediante el uso de esta tecnología demostraron el depósito de dos materiales fotodireccionables diferentes para formar un elemento en voladizo compuesto. Los materiales, aunque ambos son polímeros cristal líquido con unidades azobenceno, son, sin embargo, sensibles a dos rangos de longitudes de onda diferentes, uno a luz UV y el otro a visible. De esta manera, la iluminación selectiva permite el control individual del movimiento en cada parte del elemento compuesto. Mediante el uso de una secuencia de iluminación apropiada con luz visible y UV, estos actuadores describen un movimiento cíclico pero asimétrico con un retorno a la situación inicial diferente al recorrido directo, todo esto simplemente controlado por la secuencia y la composición espectral de la luz. El movimiento descrito por el elemento en voladizo así generado imita al movimiento ciliar empleado por diferentes microorganismos para desplazarse. Desde un punto de vista tecnológico estos elementos fotomecánicos pueden encontrar aplicaciones en sistemas microfluídicos generando flujo de líquidos o mezclando diversos componentes [vO2009].

En todos los casos descritos, la formación masiva de isómeros *cis* inducida por la luz UV está en el origen de la contracción a lo largo del director y la expansión perpendicular a la misma. Cuando se usa luz en la región del azul-verde, se produce generalmente,

como ya se ha descrito una isomerización eficiente *trans-cis-trans*, si bien la población de isómeros *cis* permanece muy baja. A pesar de esta baja concentración de isómeros *cis*, se ha observado también una flexión rápida e importante de películas en voladizo empleando para ello haces de baja potencia de este rango de longitudes de onda, incluso empleando luz natural [Ku2016]. Al igual que con la luz UV, puede tenerse un gran control de la dirección de flexión empleando luz polarizada en la región del azul-verde como ha sido demostrado por Bunning y colaboradores. Tal y como se ha mencionado en las secciones anteriores, la luz polarizada en esta región del espectro, induce una orientación de los cromóforos perpendicular a la polarización. Son a estas reorientaciones de los cromóforos de azobenceno perpendiculares a la polarización de la luz, a las que se les achacan las tensiones dirigidas fotogeneradas. Con esta herramienta se ha demostrado la capacidad para controlar la dirección y el sentido de la deformación, así como un control preciso del ángulo de flexión de las películas en voladizo [Ta2005]. Además de la gran amplitud de deformación alcanzada con la luz de estas longitudes de onda, se han demostrado oscilaciones de alta frecuencia, hasta cientos de Hz en este tipo de actuadores blandos acercándolos cada vez más a las aplicaciones reales. Para conseguir esta oscilación rápida fotoinducida, la película en voladizo se irradia con luz que se propaga en una dirección casi rasante a la película pero ligeramente fuera del plano del voladizo de modo que sólo una de las caras de la película recibe luz (Figura 27a). Al aplicar una densidad de potencia suficiente, alrededor de  $1 \text{ W/cm}^2$ , a un lado de la película, esta experimenta una flexión rápida adquiriendo cierta inercia. Esto puede hacer que la película se doble a través del haz de manera que la luz llegue al lado inicialmente oculto. Esta superficie queda ahora expuesta y la dirección de flexión fotoinducida se invierte. Este efecto repetido da como resultado una oscilación de la película en voladizo alrededor de la dirección de incidencia de la luz (Figura 27b) [Se2010].

Además de las flexiones de películas, ampliamente estudiadas, se han perseguido, empleando este tipo de fotoactuadores, otros movimientos como el enrollamiento y las deformaciones helicoidales de cintas de polímero tratando de imitar construcciones y movimientos encontrados en la naturaleza que puedan servir de base para la implementación de nuevos dispositivos aplicados. Así se han preparado redes de polímero cristal líquido en forma de cinta con una configuración del director de nemático girado TN. Cuando el director en la superficie forma un ángulo oblicuo con respecto a la dirección larga de la cinta, esta experimenta una deformación tipo helicoidal o bien tipo tirabuzón como resultado de la disminución de orden de cristal líquido [dH2014]. La inclusión de un cromóforo azobenceno en sistemas con esta configuración permite activar este movimiento con luz. La deformación bien como helicoides o bien como tirabuzón viene dictada por la competencia entre el coste de la energía elástica de deformación en el plano y la de flexión fuera del plano. Para un sistema dado depende de aspectos geométricos tales como el ancho de

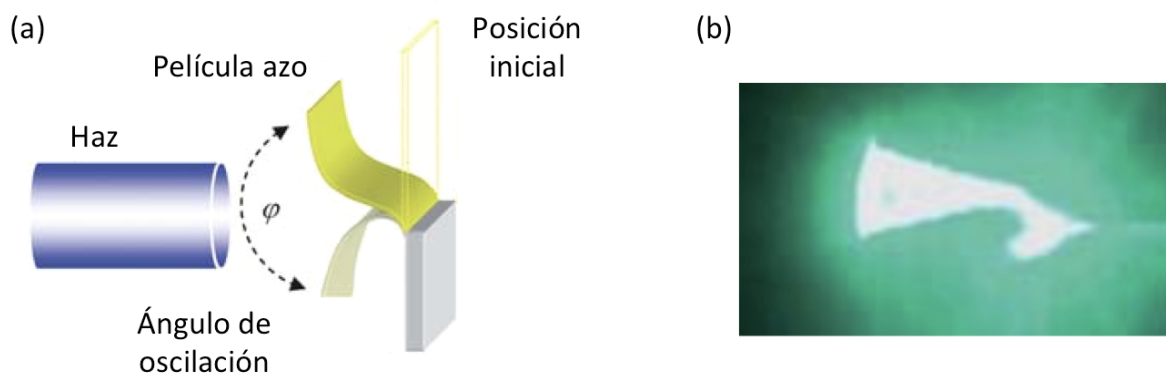


Figura 27: (a) Representación esquemática de la iluminación rasante de una película en voladizo de un polímero entrecruzado cristal líquido. La película oscila alrededor del plano de incidencia del haz láser. (b) Película oscilando al ser iluminada con luz de  $1.08 \text{ W/cm}^2$ . (Adaptado de [Se2010], con permiso de la Royal Society of Chemistry) (© (2010) Royal Society of Chemistry) (En color en la versión digital).

la cinta, el ángulo del director en el plano medio con respecto a la dirección larga de la cinta así como de la direccionalidad de la estructura TN (Figura 28) [Sw2010]. La capacidad de estos fotoactuadores para realizar trabajo mecánico ha sido probada en diferentes configuraciones. Así por ejemplo, el enrollamiento de estas bobinas se ha empleado para elevar pequeños objetos. Se han mostrado implementaciones más sofisticadas consistentes en una única cinta consistente en una pequeña región plana central conectada por dos tirabuzones de diferentes sentidos capaces de realizar un movimiento tipo pistón bajo la acción de la luz. La iluminación selectiva con UV produce el enrollamiento de uno de los tirabuzones y el desenrollamiento del otro, de modo que la región plana central se mueve a un lado mientras que la luz visible recupera el sistema al estado original, pudiéndose invertir el sentido del movimiento cambiando la configuración de la iluminación [Ia2014]\*.

La mayor parte del trabajo llevado a cabo en el campo se ha centrado en películas en geometría de tiras que experimentan fotodeformaciones en forma de contracción, flexión o enrollamiento. A raíz del trabajo teórico de Mark Warner acerca del comportamiento de deformación de láminas de polímeros cristal líquido entrecruzado con director inhomogéneo en el plano se introduce un nuevo paradigma en el campo de los actuadores basados en estos materiales. En estos sistemas el cambio en el parámetro de orden produce tensiones que la película no puede acomodar en el plano de modo que se deforma en la tercera dimensión, todo ello sin necesidad de ningún gradiente de estímulo, composición u orientación del director en el espesor de la película. En particular, el trabajo inicial de Warner y colaboradores describió teóricamente la respuesta mecánica de láminas de polímeros entrecruzados nemáticos con patrones del director en el plano, tipo disclinación con carga topológica  $+1$  [Md2010]. Como ejemplo de este, las láminas delgadas con distribución



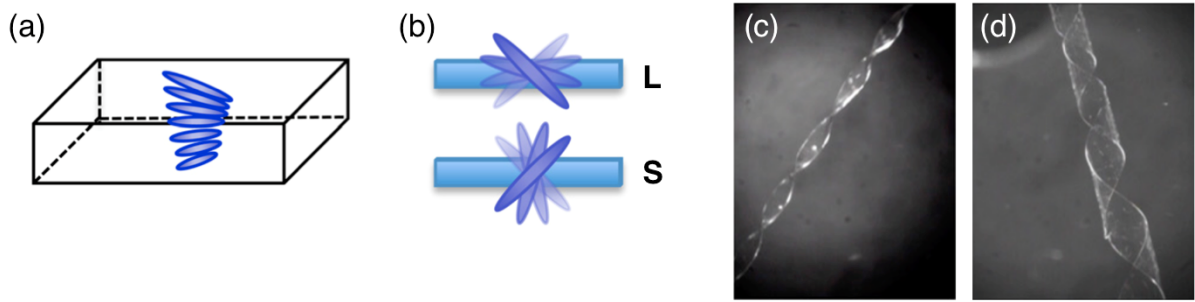


Figura 28: (a) Representación esquemática del director en una cinta con configuración de nemático girado vista desde el lateral. (b) Misma representación vista desde arriba para las geometrías L y S en las que el director gira a izquierdas  $90^\circ$  entre la superficie superior (representada en sólido) y la inferior (representada en transparencia) de la película y el director en el plano medio está paralelo al eje largo (L) o corto (S) de la cinta respectivamente. (c) Helicoides y (d) tirabuzones resultantes de una deformación inducida por incremento del desorden mesógeno. (Adaptado de [Sw2010], con permiso de la National Academy of Sciences) (© (2010) National Academy of Sciences) (En color en la versión digital).

azimutal del director se deforman al aumentar el desorden desde una lámina plana a un cono con la disclinación en el vértice del cono (Figura 29). Este y otros patrones complejos del director de dos y tres dimensiones han sido materializados en polímeros cristal líquido entrecruzados dando acceso a formas tridimensionales y funciones exóticas prescritas por el patrón del director [dH2012, MC2013, Wa2015, Md2012, Md2013, dH2013].

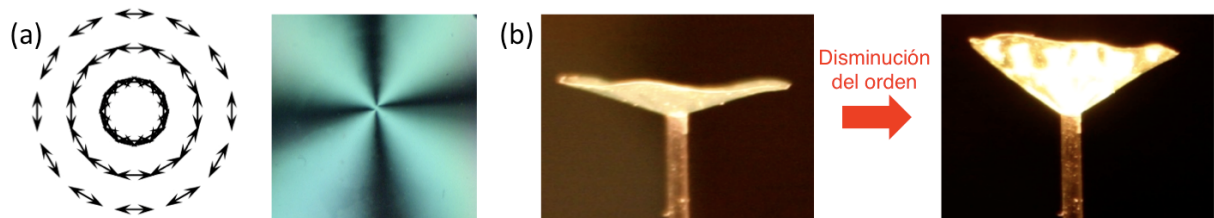


Figura 29: (a) Perfil del director en una disclinación  $+1$  azimutal e imagen entre polarizadores cruzados de una lamina de polímero cristal líquido entrecruzado con esta orientación. (b) Deformación desde membrana plana a cono por aumento del desorden (En color en la versión digital).

Con todas las herramientas descritas hasta ahora en mano, se han desarrollado elementos y dispositivos complejos que han permitido avanzar en el campo. Así el grupo de Yanlei Yu, ha desarrollado un sistema tubular basado en polímero entrecruzado con azobenceno que se fotodeforma siendo capaz de desplazar fluidos en su interior cuando es expuesto a un patrón de iluminación adecuado [Lv2016]. Con una geometría también tubular y empleando luz estructurada, Fischer y colaboradores han conseguido movimientos peristálticos, similares a los de un gusano, que hacen que pueda desplazarse el tubo de

polímero [Pa2016].

Recientemente Broer y colaboradores han preparado películas con orientación en configuración de divergencia (*splay*) desde planar a homeótropo. Cuando estas películas se fijan y constriñen en un pequeño marco en un estado no estirado y se les irradia con luz oblicua realizan un movimiento ondulatorio periódico fotoinducido. El uso de cromóforos con respuesta adecuada permite generar movimientos periódicos de este tipo, que les permiten moverse unidireccionalmente de manera continua, lo que supone una demostración más del potencial de estos sistemas cristal líquido con respuesta a la luz en la implementación de actuadores y robots blandos [Ge2017].

Más allá de las películas, Gelebart y colaboradores de Eindhoven han desarrollado por estiramiento de polímeros en el fundido, conjuntos ordenados de fibras de polímero cristal líquido con azobenceno que se doblan simultáneamente, en concierto, hacia una fuente de luz. Cuando se colocan sumergidas en un líquido, este movimiento colectivo fotoinducido de las fibras es capaz de generar un flujo capaz de mover objetos dispersos en el fluido [Ge2016].

Para finalizar, otra clase de fotodeformación en polímero cristal líquido ha sido propuesta recientemente por Liu, Broer y colaboradores en el que la superficie de una película fija a un sustrato experimenta cambios en la topografía de la cara expuesta al aire como respuesta a un estímulo externo, por ejemplo la luz. Así estos autores prepararon películas delgadas de polímero cristal líquido colestérico con orientación planar (eje de las hélices perpendicular al sustrato). La generación de desorden en estos sistemas, por ejemplo fotogenerando isómeros *cis*, produce deformaciones de las estructuras helicoidales que se expanden en la dirección vertical, normal al sustrato. Si la irradiación se hace selectiva en el espacio, por ejemplo con la ayuda de una máscara, se induce una topografía modulada (Figura 30). El control dinámico de la topografía sobre grandes áreas generadas con estos revestimientos puede encontrar aplicaciones en el campo de la óptica adaptiva o en la generación de superficies con fricción o mojabilidad controlables mediante luz [Lu2012a, Lu2012b, Lu2014]. Al igual que en el caso de las láminas actuadoras, la irradiación con otras longitudes de onda distintas al UV puede generar también grandes efectos fotoinducidos. De hecho estos mismo autores demostraron como puede optimizarse el volumen libre y por tanto la fotodeformación generada combinando la luz UV con luz en el visible, que devuelve isómeros *cis* al estado *trans* [Lu2015].

## 6. Conclusión

La necesidad de miniaturización de la industria microelectrónica ha sido motor decisivo para el desarrollo de nuevas herramientas fotónicas y en paralelo de materiales fotosensibles que han permitido la fabricación de microestructuras poliméricas para la subsiguiente

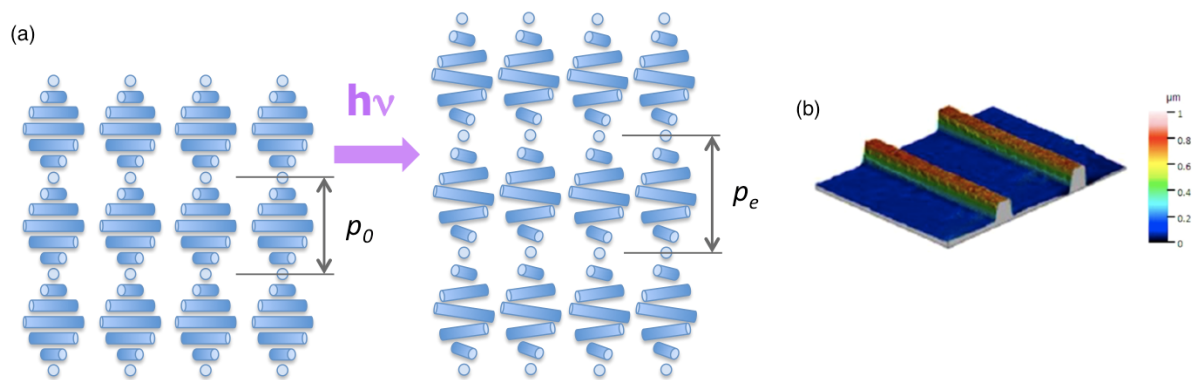


Figura 30: (a) Representación esquemática de una fase cristal líquido quiral. El desorden en estas fases produce desenrollamiento de las hélices y aumento del paso hélice. (b) Topografía generada (500 micras de periodo) mediante irradiación selectiva de líneas (100 micras de grosor de línea). (Adaptado de [Lu2012b], con permiso de la American Chemical Society) (© (2012) American Chemical Society) (En color en la versión digital).

modificación del silicio. Las herramientas, tecnologías y materiales desarrollados en este ámbito han dado a pie a nuevos progresos de gran relevancia para el desarrollo de diferentes áreas científico-tecnológicas como la (bio)medicina, las tecnologías de la información, la nanotecnología o la energía. En este artículo se han repasado de manera breve algunas de las tecnologías más habituales para estructurar polímeros con luz y algunas aplicaciones, en muchas ocasiones, a través de trabajos realizados en Zaragoza. Se ha hecho especial énfasis en los materiales poliméricos con azobenceno. Estos sistemas experimentan cambios reversibles a nivel molecular que, a través de efectos cooperativos amplificados en la fase cristal líquido, resultan en efectos y propiedades macroscópicas aumentadas. La investigación llevada a cabo en este campo en los últimas décadas ha permitido comprender relaciones entre la estructura del cromóforo, la del material, su procesado, la excitación con luz y la respuesta y propiedades del sistema. Este trabajo ha permitido el diseño racional de materiales y elementos con propiedades y respuesta a medida, con interés y aplicabilidad en diferentes áreas tecnológicas como almacenamiento óptico de información, óptica difractiva, plasmónica, nanolitografía, microfluídica o robótica blanda. A pesar del largo recorrido caminado en este campo, la combinación de materiales con respuesta a la luz basados en azobenceno y los materiales cristal líquido continua siendo fuente de nueva fenomenología de interés en el ámbito de la ciencia básica y aplicada.

## Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincera gratitud a la Real Academia de Ciencias de Zaragoza por honrarme con su Premio a la Investigación 2017 en la Sección de

Físicas, motivo por el que se ha escrito este artículo de revisión. Si bien el Premio es nominal y de acuerdo a sus bases, el presente artículo es de autoría única, el trabajo que he desarrollado en estos últimos 20 años y que me pone en este escenario, es fruto de esfuerzos compartidos con muchos compañeros de camino. Sabiendo que son más las personas a las que debo crédito que las que figuran en las próximas líneas, quisiera explícitamente agradecer: a mi maestro y director en mi etapa predoctoral Rafael Alcalá Aranda que más tarde fue mi mentor y sólido apoyo en el establecimiento de las líneas de trabajo que ahora están en marcha en nuestro laboratorio. Su perseverancia y sentido crítico así como su gran calidad humana han sido y siguen siendo referencia para mi y, me consta, para muchos de los que hemos tenido la ocasión de trabajar con él. Gracias a todos mis colaboradores del Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros, dirigido por José Luis Serrano, a quién agradezco su ayuda facilitando mi desembarco en los Países Bajos en el grupo de Dick Broer y el interés siempre mostrado hacia mi carrera profesional. Del grupo, destaco la colaboración intensa, fructífera y dilatada en el tiempo con Luis Oriol en diversos temas de trabajo en polímeros, muchos mencionados en este artículo. Quiero recordar al Profesor Manuel Quntanilla por su ayuda en nuestros inicios en el campo de los materiales holográficos. A Jesús Martínez de la Fuente, Valeria Grazú e Iñaki Ochoa por su inestimable colaboración, ayuda y enseñanza en los proyectos y trabajos del ámbito de la biomedicina. A mis estudiantes de doctorado Jesús del Barrio, Miguel Lomba, Cristina Berges, Jorge Alamán y Sandra González y a mis colaboradores Isabel Díaz, Raquel Alicante y María López por su dedicación. A todos mis compañeros del antiguo grupo de espectroscopia de sólidos. Gracias a mis colaboradores de otras instituciones. Quiero mencionar a Soeren Hvilsted de la Danish Technical University cuyo impulso fue decisivo en el desarrollo de la línea de azobencenos en Zaragoza durante mi etapa predoctoral. Especial agradecimiento dedico a mis también mentores en mi etapa postdoctoral en Eindhoven, Dick Broer y Kees Bastiaansen de la Eindhoven University of Technology que fueron y siguen siendo una sólida referencia científica y un apoyo determinante en muchas de mis empresas. Gracias a ellos y a Albert Schenning por su colaboración que se extiende ya durante más de 16 años. A Chris van Heesch y Michael Escuti por su colaboración en mi etapa postdoctoral en Eindhoven. A Mark Warner de la Universidad de Cambridge por su colaboración en el campo de los actuadores mecánicos.

Quiero recordar también a las instituciones que me han permitido desarrollar mi carrera científica: el CSIC y la Universidad de Zaragoza, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Centro en el que he desarrollado gran parte de mi labor investigadora, así como la Eindhoven University of Technology y el Dutch Polymer Institute. Finalmente, se agradece la financiación de entidades públicas y privadas que han permitido implementar y desarrollar nuestros proyectos y apoyar la actividad de nuestros laboratorios en estos 20 años, los más recientes: BSH Electrodomésticos España S.A., MINECO SAF2014-

54763-C2-2-R, ARAID, CSIC, Gobierno de Aragón, FEDER (EU), FP7-EU, Proyectos UV-Marking FP7-2012-NMP-ICT-FoF (ID: 314630) y Brightwall FP7-SME-2013 (ID.: 605934).

## Referencias

- [Al2016] Alamán J, Alicante R, Peña J, Sánchez-Somolinos C (2016) Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* 9, 910–47
- [An1999] Andruzzi L, Altomare A, Ciardelli F, Solaro R, Hvilsted S, Ramanujam PS (1999) Holographic gratings in azobenzene side-chain polymethacrylates. *Macromolecules* 32, 448–454
- [Ba2010] Bamfield P, Hutchings MG (2010) *Chromic Phenomena. Technological Applications of Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [dB2009] del Barrio J, Oriol L, Alcalá R, Sánchez C (2009) Azobenzene-Containing Linear-Dendritic Diblock Copolymers by Click Chemistry: Synthesis, Characterization, Morphological Study, and Photoinduction of Optical Anisotropy. *Macromolecules* 42, 5752–5760.
- [dB2010] del Barrio J, Oriol L, Alcalá R, Sánchez C (2010) Photoresponsive poly(methyl methacrylate)- b-azodendron block copolymers prepared by ATRP and click chemistry. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 48, 1538–1550
- [dB2013] del Barrio J, Blasco E, Oriol L, Alcalá R, Sánchez-Somolinos C (2013) Diblock copolymer-azobenzene complexes through hydrogen bonding: Self-assembly and stable photoinduced optical anisotropy. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 51, 1716–1725
- [dB2014] del Barrio J, Blasco E, Toprakcioglu C, Koutsioubas A, Scherman OA, Oriol L, Sánchez-Somolinos C (2014) Self-Assembly and Photoinduced Optical Anisotropy in Dendronized Supramolecular Azopolymers. *Macromolecules* 47, 897–906
- [Be2012] Berges C, Gimeno N, Oriol L, Piñol M, Forcén P, Sánchez C, Alcalá R (2012) Photoinduced optical anisotropy in azobenzene containing block copolymer–homopolymer blends. Influence of microstructure and molecular weight. *Eur Polym J* 48 613–620
- [Be2013] Berges C, Javakhishvili I, Hvilsted S, Sánchez-Somolinos C, Alcalá R (2013) Holographic storage and multiplexing in azopolyester blends using low energy pulses down to 2 ms. *Appl. Phys. Lett.* 102, 193303–4

- [Bl2014] Blasco E, Piñol M, Berges C, Sánchez-Somolinos C, Oriol L. (2014) Smart polymers for optical data storage. In: Aguilar MR and San Román JS (ed) *Smart Polymers and Their Applications*. Cambridge, USA, Elsevier, pp 510–548
- [Bw2013] <http://www.brightwallproject.eu>
- [Br1989] Broer DJ, Boven J, Mol GN, Challa G (1989) In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates, 3. Oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate. *Makromol Chem* 190, 2255–2268
- [Br1991] Broer DJ, Mol GN (1991) Anisotropic thermal expansion of densely cross-linked oriented polymer networks. *Polym. Eng. Sci.* 31: 625–631
- [CL2004] Camacho-López M, Finkelmann H, Palffy-Muhoray P, Shelley M (2004) Fast liquid-crystal elastomer swims into the dark. *Nat. Mater.* 3, 307–310
- [Ca2000] Campbell M, Sharp DN, Harrison MT, Denning RG, Turberfield AJ (2000) *Nature* 404, 53
- [CP2013] Cervera-Procas R, Sánchez-Somolinos C, Serrano JL, Omenat A (2013) A Polymer Network Prepared by the Thiol-yne Photocrosslinking of a Liquid Crystalline Dendrimer. *Macromol. Rapid Commun.* 34, 498–503
- [Ci2000] Cimrova V, Neher D, Hildebrandt R, Hegelich M, von der Lieth A, Marowsky G, Hagen R, Kostromine S, Bieringer T (2002) Comparison of the birefringence in an azobenzene-side-chain copolymer induced by pulsed and continuous-wave irradiation. *Appl Phys Lett* 81, 1228–1230
- [Co2014] Concellón A, Blasco E, Piñol M, Oriol L, Díez I, Berges C, Sánchez-Somolinos C, Alcalá R (2014) Photoresponsive polymers and block copolymers by molecular recognition based on multiple hydrogen bonds. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 52, 3173–3184
- [Co2017] Concellón A, Asín L, González-Lana S, de la Fuente JM, Sánchez-Somolinos C, Piñol M, Oriol L (2017) Photopolymers based on ethynyl-functionalized degradable polylactides by thiol-yne ‘Click Chemistry’. *Polymer* 117, 259–267
- [Cv2002] Cviklinski J, Tajbakhsh AR, Terentjev EM (2002) UV isomerisation in nematic elastomers as a route to photo-mechanical transducer. *Eur Phys J E* 9,427–434
- [D2012] Dai M, de Jong TM, Sánchez C, Picot OT, Broer DJ, Peijs T, Bastiaansen CWM (2012) Surface structuring of bi-component fibres with photoembossing. *RSC Advances* 2, 9964–5
- [Eic1987] Eich M, Wendorff JH, Reck B, Ringsdorf H (1987) Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals. *Makromol Chem Rapid Commun* 8, 59–63

- [Eis1980] Eisenbach CD (1980) Isomerization of aromatic azo chromophores in poly(ethyl acrylate) networks and photomechanical effect. *Polymer* 21, 1175–1179
- [Er2010] Ercole F, Davis TP, Evans RA. (2010) Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. *Polym Chem* 1, 37–54
- [Fi2001] Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira GG, Warner M. (2001) A New Opto-Mechanical Effect in Solids. *Phys Rev Lett.* 87, 015501–015504
- [Fl2013] Fleischmann EK, Zentel R (2013) Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. *Angew Chem Int Ed* 52, 8810–8827
- [Fo2008] Forcén P, Oriol L, Sánchez C, Alcalá R, Jankova K, Hvilsted S (2008) Pulsed recording of anisotropy and holographic polarization gratings in azopolymethacrylates with different molecular architectures. *J. Appl. Phys* 103, 123111–8
- [Fr2010] Franssila S (2010) *Introduction to micro fabrication*. 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, UK
- [Fz2004] Frenz C, Fuchs A, Schmidt HW, Theissen U, Haarer D. (2004) Diblock copolymers with azobenzene side-groups and polystyrene matrix: synthesis, characterization and photoaddressing. *Macromol Chem Phys* 205, 1246–1258
- [Ge2016] Gelebart AH, Mc Bride M, Schenning APHJ, Bowman CN, Broer DJ (2016) Photoresponsive Fiber Array: Toward Mimicking the Collective Motion of Cilia for Transport Applications. *Adv. Funct. Mater.* 26, 5322–5327
- [Ge2017] Gelebart AH, Mulder DJ, Varga M, Konya A, Vantomme G, Meijer EW, Selinger RLB, Broer DJ (2017) Making waves in a photoactive polymer film. *Nature* 546, 632–636
- [Gi2009] Gimeno S, Forcén P, Oriol L, Piñol M, Sánchez C, Rodríguez FJ, Alcalá R, Jankova K, Hvilsted S (2009) Photoinduced optical anisotropy in azobenzene methacrylate block copolymers: Influence of molecular weight and irradiation conditions. *Eur Polym J.* 45, 262–271
- [dH2012] de Haan LT, Sánchez-Somolinos C, Bastiaansen CWM, Schenning APHJ, Broer DJ (2012) Engineering of Complex Order and the Macroscopic Deformation of Liquid Crystal Polymer Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12469–12472
- [dH2013] de Haan LT, Giménez-Pinto V, Konya A, Nguyen TS, Verjans JMN, Sánchez-Somolinos C, Selinger JV, Selinger RLB, Broer, DJ and Schenning APHJ (2013) Accordion-like Actuators of Multiple 3D Patterned Liquid Crystal Polymer Films. *Adv. Funct. Mater.* 24, 1251–1258

- [dH2014] de Haan LT, Schenning APHJ, Broer DJ (2014) Programmed morphing of liquid crystal networks. *Polymer* 55, 5885–5896
- [Hc2005] Häckel M, Kador L, Kropp D, Frenz C, Schmidt HW (2005) Holographic gratings in diblock copolymers with azobenzene and mesogenic side groups in the photoaddressable dispersed phase. *Adv Funct Mater* 15, 1722–1727
- [Ha2001] Hagen R, Bieringer T (2001) Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage. *Adv. Mater* 13 (23), 1805–1810
- [vH2005] van Heesch CM, Jagt H, Sánchez C, Cornelissen H, Broer DJ, Bastiaansen CWM (2005) Polarized light out-coupling from lightguides for LCDs. *Chem Record* 5, 59–69
- [HA2010] Hernández-Aínsa SH, Alcalá R, Barberá J, Marcos M, Sánchez C, Serrano JL (2010) Ionic Photoresponsive Azo-Codendrimer with Room Temperature Mesomorphism and High Photoinduced Optical Anisotropy. *Macromolecules* 43, 2660–2663
- [HA2011] Hernández-Aínsa SH, Alcalá R, Barberá J, Marcos M, Sánchez C, Serrano JL (2011) Ionic azo-codendrimers: Influence of the acids contents in the liquid crystalline properties and the photo induced optical anisotropy. *Eur Polym J.* 47, 311–318
- [Ho1999] Holme NCR, Nikolova L, Hvilsted S, Rasmussen PH, Berg RH, Ramanujam PS. (1999) Optically induced surface relief phenomena in azobenzene polymers. *Appl Phys Lett* 74, 519–521
- [Hv1995] Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, Siesler HW, Ramanujam PS (1995) Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage. *Macromolecules*, 28, 2172–2183
- [Hv2009] Hvilsted S, Sánchez C, Alcalá R (2009) The volume holographic optical storage potential in azobenzene containing polymers. *J Mater Chem* 19, 6641–6648
- [Ia2014] Iamsaard S, Aßhoff SJ, Matt B, Kudernac T, Cornelissen JJLM, Fletcher SP, Katsonis N (2014) *Nature Chemistry* 6, 229–235
- [I2003] Ikeda T, Nakano M, Yu Y, Tsutsumi O, Kanazawa A (2003) Anisotropic Bending and Unbending Behavior of Azobenzene Liquid-Crystalline Gels by Light Exposure. *Adv Mater* 15, 201–205
- [I2007] Ikeda T, Mamiya JI, Yu Y (2007) Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers. *Angew Chem Int Ed.* 46, 506–528
- [J2014] Jiménez J, Pintre I, Gascón E, Sánchez-Somolinos C, Alcalá R, Cavero E, Serrano JL, Oriol L (2014) Photoresponsive Liquid-Crystalline Dendrimers Based on a Cyclotriphosphazene Core. *Macromol. Chem. Phys.* 215, 1551–1562



- [Ki1995] Kim DY, Tripathy SK, Li L, Kumar J (1995) Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Appl. Phys. Lett.* 66, 1166–1168
- [Ko1969] Kogelnik H (1969), Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings. *Bell Syst. Tech. J.* 48, 2909–2947
- [Ku2016] Kumar K, Knie C, Bléger D, Peletier MA, Friedrich H, Hecht S, Broer DJ, Debije MG, Schenning APHJ (2016) A chaotic self-oscillating sunlight-driven polymer actuator. *Nat. Commun.* 7, 1–8
- [Le2010] Levinson HJ (2010) *Principles of Lithography*. 3rd Edition, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- [Li2003] Li MH, Keller P, Li B, Wang X, Brunet M (2003) Light-Driven Side-On Nematic Elastomer Actuators. *Adv Mater* 15, 569–572
- [Lu2012a] Liu D, Bastiaansen CWM, den Toonder JMJ, Broer DJ (2012) Photo-Switchable Surface Topologies in Chiral Nematic Coatings. *Angew Chem Int Ed* 51, 892–896
- [Lu2012b] Liu D, Bastiaansen CWM, den Toonder JMJ, Broer DJ (2012) Light-Induced Formation of Dynamic and Permanent Surface Topologies in Chiral–Nematic Polymer Networks. *Macromolecules* 45: 8005–8012
- [Lu2014] Liu D, Broer, DJ (2014) Self-assembled Dynamic 3D Fingerprints in Liquid- Crystal Coatings Towards Controllable Friction and Adhesion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 4542–4546
- [Lu2015] Liu D, Broer DJ (2015) New insights into photoactivated volume generation boost surface morphing in liquid crystal coatings. *Nat. Commun.* 6: 8334
- [Lo2011] Lomba M, Oriol L, Alcalá R, Sánchez C, Moros M, Grazú V, Serrano JL, de la Fuente JM (2011) In Situ Photopolymerization of Biomaterials by Thiol-yne Click Chemistry, *Macromol. Biosci.* 11, 1505–1514
- [LV2017] López-Valdeolivas M, Liu D, Broer DJ, Sánchez-Somolinos C (2017) 4D printed actuators with soft robotic functions, *Macromolecular Rapid Comm.* (enviado)
- [Lv2016] Lv JA, Liu Y, Chen E, Qin L, Yu Y (2016) Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators. *Nature* 537, 179–184
- [Ma2007] Matharu AS, Jeeva S, Ramanujam PS (2007) Liquid crystals for holographic optical data storage. *Chem Soc Rev* 36, 1868–13
- [MC2013] McConney ME, Martínez A, Tondiglia VP, Lee KM, Langley D, II Smalyukh, White TJ (2013) Topography from Topology: Photoinduced Surface Features Generated in Liquid Crystal Polymer Networks. *Adv. Mater.* 25, 5880–5885

- [Md2010] Modes CD, Bhattacharya K, Warner M (2010) Disclination-mediated thermo-optical response in nematic glass sheets. *Phys Rev E* 81, 060701–060704
- [Md2012] Modes CD, Warner M, Sánchez-Somolinos C, de Haan, LT, Broer DJ (2012) Mechanical frustration and spontaneous polygonal folding in active nematic sheets. *Phys. Rev. E* 86, 060701–3
- [Md2013] Modes CD, Warner M, Sánchez-Somolinos C, de Haan LT, Broer DJ (2013) Angular deficits in flat space: remotely controllable apertures in nematic solid sheets. *Proc. Royal Soc. A* 469, 20120631–20120631
- [Mo1998] Moore GE (1998) Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proc. IEEE* 86, 82–85
- [Mw2006] Morikawa Y, Nagano S, Watanabe K, Kamata K, Iyoda T, Seki T (2006) Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film. *Adv Mater* 18, 883–886
- [Mw2007] Morikawa Y, Kondo T, Nagano S, Seki T (2007) Photoinduced 3D Ordering and Patterning of Microphase-Separated Nanostructure in Polystyrene-Based Block Copolymer. *Chem Mater* 19, 1540–1542
- [Na2002] Natansohn A, Rochon P (2002) Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.* 102, 4139–4175
- [Nc2017] Nickmans K, Bogels GM, Sánchez-Somolinos C, Murphy JN, Leclere P, Voets IK, Scheming APHJ (2017) 3D Orientational Control in Self-Assembled Thin Films with Sub-5 nm Features by Light. *Small* 47, 1701043–11
- [Ni2008] Nie Z, Kumacheva E (2008). Patterning surfaces with functional polymers. *Nat Mater*, 7(4), 277–90
- [Ok2006] Okano K, Tsutsumi O, Shishido A, Ikeda T (2006) Azotolane liquid-crystalline polymers: Huge change in birefringence by photoinduced alignment change. *J Amer Chem Soc* 128, 15368–15369
- [vO2009] van Oosten CL, Bastiaansen CWM, Broer DJ (2009) Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light. *Nat Mater.* 8, 677–682
- [Pa2016] Palagi S, Mark AG, Reigh SY, Melde K, Qiu T, Zeng H, Parmeggiani C, Martella D, Sánchez-Castillo A, Kapernaum N, Giesselmann F, Wiersma DS, Lauga E, Fischer P, (2016) Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots. *Nat Mater* 15, 647–653

- [Pi2012] Picot OT, Alcalá R, Sánchez C, Dai M, Hughes-Brttain N, Broer DJ, Peijs T, Bastiaansen CWM (2012) Manufacturing of Surface Relief Structures in Moving Substrates Using Photoembossing and Pulsed-Interference Holography. *Macromol. Mater. Eng.* 298, 33–37
- [Pr2012] Priimagi A, Cattaneo S, Ras RHA, Valkama S, Ikkala O, Kauranen M (2005) Polymer–dye complexes: A facile method for high doping level and aggregation control of dye molecules, *Chem Mater*, 17, 5798–5802
- [Pr2013] Priimagi A, Shevchenko A. (2013) Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications. *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 52, 163–182
- [Pr2014] Priimagi A, Barrett CJ, Shishido A (2014) Recent twists in photoactuation and photoalignment control. *J Mater Chem C.* 2, 7155–7162
- [Ra1990] Rau H (1990) Photoisomerization of azobenzenes. In: Rabeck FJ (ed) *Photochemistry and Photophysics*, CRC, Boca Raton, pp 119–141
- [Ro1995] Rochon P, Batalla E, Natansohn A (1995) Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl Phys Lett* 66, 136–138
- [Rd2004] Rodríguez FJ, Sánchez C, Villacampa B, Alcalá R., Cases R, Millaruelo M, Oriol L (2004) Optical anisotropy and non-linear optical properties of azobenzene methacrylic polymers. *Polymer* 45, 2341–2348
- [Sj2007] Saishoji A, Sato D, Shishido A, Ikeda T (2007) Formation of bragg gratings with large angular multiplicity by means of the photoinduced reorientation of azobenzene copolymers. *Langmuir* 23, 320–326
- [Sa2000a] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2000) Biphotonic holographic gratings in azobenzene polyesters: Surface relief phenomena and polarization effects. *Appl Phys Lett* 77, 1440–1442
- [Sa2000b] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2000) Biphotonic holographic recording in a liquid crystalline cyanoazobenzene side-chain polymethacrylate. Polarization, intensity, and relief gratings. *J. Appl. Phys* 89, 5299–5306
- [Sa2001] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2001) High diffraction efficiency polarization gratings recorded by biphotonic holography in an azobenzene liquid crystalline polyester. *Appl. Phys. Lett.* 78, 3944–3946
- [Sa2003] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2003) Effect of heat and film thickness on a photoinduced phase transition in azobenzene liquid crystalline polyesters. *J. Appl. Phys* 93, 4454–4460

- [Sa2005a] Sánchez C., deans, BJ, Kozodaev D, Alexeev A, Escuti MJ, vanHeesch C, Bel T, Schubert US, Bastiaansen CWM, Broer DJ (2005) Photoembossing of Periodic Relief Structures Using Polymerization- Induced Diffusion: A Combinatorial Study. *Adv. Mater* 17, 2567–2571
- [Sa2005b] Sánchez C, Escuti MJ, van Heesch C, Bastiaansen CWM, Broer DJ, Loos J, Nussbaumer R (2005) TiO<sub>2</sub> Nanoparticle-Photopolymer Composites for Volume Holographic Recording. *Adv. Funct. Mater.* 15, 1623–1629
- [Sa2008] Sánchez, C., Verbakel, F., Escuti, M. J., Bastiaansen, C. W. M., Broer, D. J. Printing of Monolithic Polymeric Microstructures Using Reactive Mesogens. *Adv. Mater* 20, 74–78 (2008)
- [Sa2013] Sánchez-Somolinos C, de Haan LT, Schenning APHJ, Bastiaansen CWM, Broer DJ (2013) Engineered complex molecular order in liquid crystals towards unusual optics and responsive mechanics. in (eds. Chien, L.-C., Broer, D. J., Chigrinov, V. & Yoon, T.-H.) 8642, 864204–8 (SPIE)
- [Sn2015] Sano M, Hara M, Nagano S, Shinohara Y, Amemiy Y, Seki T (2015) New Aspects for the Hierarchical Cooperative Motions in Photoalignment Process of Liquid Crystalline Block Copolymer Films. *Macromolecules* 48, 2217–2223
- [Sw2010] Sawa Y, Ye F, Urayama K, Takigawa T, Giménez-Pinto V, Selinger RLB, Selinger JV (2010) Shape selection of twist-nematic-elastomer ribbons. *Proc Natl Acad Sci USA* 108, 6364–6368
- [St1992] Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V (1992), *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 31, 2155
- [Sn2007] Schnabel W (2007) *Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim
- [Sk2014] Seki T (2014) Meso- and Microscopic Motions in Photoresponsive Liquid Crystalline Polymer Films. *Macromol Rapid Commun* 35, 271–290
- [Sk2016] Seki T (2016) Light-directed alignment, surface morphing and related processes: recent trends. *J Mater Chem C Mater Opt Electron Devices* 4, 7895–7910
- [Se2010] Serak S, Tabiryann N, Vergara R, White TJ, Vaia RA, Bunning TJ (2010) Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light. *Soft Matter* 6, 779–783
- [Sh2003] Shibaev V, Bobrovsky A, Boiko N (2003) Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.* 28, 729–836

- [Ta2005] Tabiryan N, Serak S, Dai XM, Bunning T (2005) Polymer film with optically controlled form and actuation. *Opt. Express* 13, 7442–7448
- [To2007] Totzeck M, Ulrich W, Göhnermeier A, Kaiser W (2007) Pushing deep ultraviolet lithography to its limits, *Nat. Photonics*, 1, 629–631
- [V1999] Viswanathan NK, Kim DY, Bian S, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J, Tripathy SK (1999) Surface relief structures on azo polymer films. *J Mater Chem* 9, 1941–1955
- [Wa2015] Ware TH, McConney ME, Wie JJ, Tondiglia VP, White TJ (2015) Voxelated liquid crystal elastomers. *Science* 347, 982–984
- [Wh2015] White TJ, Broer DJ (2015) Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers. *Nat Mater* 14, 1087–1098
- [dW2003] de Witz C, Broer DJ, (2003) Photo-embossing as a tool for creating complex surface relief structures, *Polym. Preprint* 44, 236–237
- [dW2005] de Witz C, Sánchez, C, Bastiaansen C., Broer D.J., (2005) Ch. 19. Nano- and Microstructuring of Polymers, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Edited by T. Meyer, J. Keurentjes, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [Y2003] Yu Y, Nakano M, Ikeda T (2003) Directed bending of a polymer film by light, *Nature* 425, 145
- [Y2006] Yu H, Iyoda T, Ikeda T. (2006) Photoinduced Alignment of Nanocylinders by Supramolecular Cooperative Motions. *J Am Chem Soc* 128, 11010–11011
- [Ya2009] Yager KG, Barrett CJ (2009) Azobenzene Polymers for Photonic Applications. In: Zhao Y, Ikeda, T (ed) *Smart Light-Responsive Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp 1–27
- [Ym2008] Yamada M, Kondo M, Mamiya J, Yu Y, Kinoshita M, Barrett CJ, Ikeda T. (2008) Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 4986–4988
- [Yu2011] Yu H, Ikeda T (2011) Photocontrollable Liquid-Crystalline Actuators. *Adv Mater* 23, 2149–2180
- [Yu2014] Yu H (2014) Recent advances in photoresponsive liquid-crystalline polymers containing azobenzene chromophores. *J Mater Chem C* 2, 3047–3054
- [Zh2009] Zhao Y, Ikeda T (2009) *Smart Light-Responsive Materials. Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Hoboken

- [Zi1998] Zilker SJ, Bieringer T, Haarer D, Stein RS, van Egmond JW, Kostromine SG (1998)  
Holographic Data Storage in Amorphous Polymers, *Adv Mater* 10, 855–859



## Nota Necrológica

Pedro Montserrat Recoder (Mataró, 8-8-1918 – Jaca, 4-2-2017)

Profesor de Investigación en el CSIC y Académico

Correspondiente de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.

Luis Villar Pérez

Instituto Pirenaico de Ecología

Académico Correspondiente de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.

D. Pedro Montserrat era el sexto hijo de una larga familia de diez hermanos, a todos los cuales ha sobrevivido. Cuando cursaba Bachillerato en su ciudad natal estudió agricultura, ya mostró interés por las plantas y animado por su profesor preparó un primer herbario. Pasada la contienda civil, en 1945 obtuvo el título de Licenciado en Ciencias Naturales en la Universidad de Barcelona. De aquella Facultad recuerda en especial a D. Prudencio Seró, profesor que le inculcó, como él mismo ha dicho, “los aspectos aplicados de la botánica”.

En la cátedra de Botánica de la Facultad de Farmacia de esa capital, bajo la dirección de D. Mariano Losa elaboró su memoria doctoral sobre “Flora de la Cordillera Litoral Catalana”, defendida en Madrid en enero de 1951, publicada en 1955 y reeditada varias veces hasta 1989, dado que su contenido, sus mapas y fotografías no han perdido vigencia (GUARDIOLA & al., 2007). El herbario correspondiente se conserva en el Instituto Botánico de Barcelona, donde fue revisado en 1977 por su hijo José María, también botánico, quien ha dirigido y renovado dicha institución y su Jardín Botánico.

Entre 1946 y 1951, D. Pedro exploró con el Dr. Losa la flora del Pirineo Central (Parque Nacional de Ordesa, Andorra, Sierra de Guara, Macizo del Turbón) y de la Cordillera Cantábrica, todo ello gracias –entre otros– al apoyo del CSIC. Aquellas expediciones pioneras dieron muy buenos resultados, pues se descubrieron plantas nuevas para la ciencia y se publicaron trabajos destacados en el ámbito nacional e internacional. Además de discípulo de Losa, se considera seguidor de Font Quer (Barcelona), de Braun-Blanquet (Montpellier) y de Chouard (París), profesores de renombre a los que acompañó sobre el terreno por Cataluña, Aragón central, Pirineos y País Vasco. Asimismo, siempre admiró el espíritu del aragonés Ignacio de Asso, cuya “Flora Aragonensis” ha podido estudiar de cerca, poner al día y con ayuda de sus colaboradores, verter al castellano.



Tras un paréntesis de 3 años (1949-52) dedicado al estudio del polen alergógeno en el Instituto de Biología Aplicada (CSIC-Universidad de Barcelona), en 1953 obtuvo por oposición una plaza de investigador de dicha institución, en 1954 viajó a Inglaterra gracias a una beca de intercambio con el British Council, ampliando estudios en la Universidad de Cambridge con el Prof. H. Godwin –conocido palinólogo–, en el herbario de Kew Gardens (Londres) y en la estación de mejora vegetal de Aberystwith.

A su regreso a Barcelona, D. José María Albareda, secretario general del Consejo, consciente de que en España había bastantes edafólogos pero pocos especialistas en pastos, le movió a abrir una nueva línea de investigación en pradicultura, concretamente lo que D. Pedro ha llamado Ecología del Pasto o mejor aún “Ecología del Sistema Agropecuario”.

En 1961 se trasladó al Instituto de Edafología, Ecología y Fisiología Vegetal (hoy Centro de Ciencias Medioambientales-CSIC), en Madrid, donde se le presentaban mejores perspectivas profesionales. En colaboración con edafólogos y ecólogos como González Bernáldez o García Novo pudo estudiar no sólo el Centro de la Península, sino también el Oeste, el Sur y Portugal. Allí participó asimismo en las actividades de la Real Sociedad Española de Historia Natural y, además, en colaboración con ingenieros de montes y veterinarios fundó la Sociedad Española para el Estudio de los Pastos, de la que fue vicepresidente y en cuyas reuniones científicas viene presentando trabajos durante 50 años, por lo cual recibió un diploma de reconocimiento en 2009.

Cabe destacar que en los años 50 y 60, en colaboración con los servicios forestales, desarrolló varios estudios de pastos por Aragón y Navarra, recorriendo muchas veces toda la Cuenca del Ebro y sus montañas circundantes. Así publicaría en 1956 su libro “Los pastizales aragoneses” y elaboraría su conocido mapa de vegetación de la Cuenca del Ebro, que vio la luz en 1966, poco después que su famosa “Ecología del Pasto” (1964). La relación con los ingenieros de montes ya no se interrumpiría hasta que a propuesta de D. Juan Ruiz de la Torre, catedrático de Botánica en la Escuela de Montes de Madrid, fue nombrado por ese centro y el correspondiente Colegio Profesional ingeniero de montes de honor en 2004.

Participante asiduo en los Congresos Internacionales de Estudios Pirenaicos desde 1950, como estudioso que era de la cordillera fronteriza durante años, no es de extrañar que al fundarse en 1963 el Centro Pirenaico de Biología Experimental fuera nombrado Vicedirector. Esa circunstancia fomentó sus visitas desde Madrid a Jaca, donde con el Prof. D. Enrique Balcells y otros investigadores impartía cursillos regionales de ciencias de la naturaleza y exploraba los valles aragoneses. En 1968 se trasladó definitivamente al Pirineo Aragonés y su vida científica conoció un fructífero período de medio siglo, ya que su último libro “Rosas de Aragón y tierras vecinas” ha visto la luz en 2015, cuando contaba 96 años.

Junto con sus colaboradores, plasmando la idea expresada por Losa ya en el año 1947,

D. Pedro formó desde 1967 el Herbario JACA, del Instituto Pirenaico de Ecología, hoy una de las principales colecciones de estudio en España. Conserva más de 280.000 pliegos y 150.000 duplicados; estas muestras representan la flora de la Península y resto de Europa, gracias a sus numerosísimas excursiones por España, Portugal y Baleares, a las que ha hecho con sus discípulos y colaboradores (Pirineos, Alpes o Macizo Central francés, por ejemplo) y también al intercambio mantenido con muchas instituciones. Más de la mitad de esas muestras –180.000 números– han sido recolectadas por él, un esfuerzo ímprobo por el que ya en 1988 Laínz lo calificó como “el español vivo que más y mejor había colectado en las montañas españolas”. En estos momentos el Herbario JACA y sus bancos de datos establecidos desde 1986 han servido y sirven de base a muchos proyectos de investigación o a publicaciones regionales, nacionales o internacionales. Además, en colaboración con el Gobierno de Aragón, primero, y con la Comunidad de Trabajo de los Pirineos, nuestro Instituto ha puesto una gran parte de su información florística y ecológica en Internet. Véanse a este respecto el Atlas de la Flora de Aragón y el Atlas de la Flora de los Pirineos (ambos consultables en la página web [www.ipe.csic.es](http://www.ipe.csic.es)).

Sus trabajos botánicos, sobre pastos y ecología terrestre dieron notable prestigio al Dr. Montserrat. Así, durante los años 70-80 consolidó su equipo, dirigió 10 tesis doctorales y apoyó otras muchas. Además, esa misma década sin dejar sus tareas investigadoras, se desplazaba desde Jaca a Pamplona a enseñar Ecología y Geobotánica en la Universidad de Navarra. En 1979-80 formó parte del núcleo fundacional y del Comité Editor del proyecto “Flora Iberica”, auspiciado por el CSIC y coordinado por el Jardín Botánico de Madrid, para el que ha redactado doce síntesis genéricas, ha corregido minuciosamente los originales –20 volúmenes publicados de los 23 previstos– y ha seguido como asesor hasta 2016, al filo de los 98 años de edad. En el ámbito de la Taxonomía vegetal ha descrito más de 30 especies o subespecies nuevas. Además, con la capacidad de trabajo que le caracteriza, década tras década aportó su enorme experiencia sobre flora peninsular y balear al Atlas de Flora Europea, editado en Helsinki (14 volúmenes publicados hasta ahora).

Pero D. Pedro no sólo ha creado escuela en Jaca, ayudando desinteresadamente a muchas personas de ambos lados del Pirineo, sino que con tesón e inteligencia ha proyectado ampliamente sus conocimientos, ya sea en congresos, conferencias o cursos, ya sea en multitud de publicaciones. Baste decir que entre 1946 y 2016 ha publicado quinientos veinte artículos, notas y libros sobre Palinología, Flora y Taxonomía vegetal, Praticultura, Biogeografía, Geobotánica, Ecología terrestre y Etnoecología. Tampoco ha desdeñado escribir numerosos artículos de divulgación, particularmente en el Diario del Alto Aragón, de Huesca. Sus ideas originales sobre el valor indicador de las plantas, sobre la dinámica de sus comunidades vegetales en relación con los herbívoros, el clima o el relieve, sobre los agrobiosistemas, los paisajes culturales, etc., han encontrado amplio eco. Con una selección de sus artículos, bajo los auspicios de la Sociedad Española de Agricultura Eco-

lógica, se publicó en febrero de 2009 el libro titulado “La cultura que hace el paisaje”, que resume muchas de sus ideas en Ecología Terrestre, Etnoecología, uso racional del Territorio y defensa del mundo rural. Su obra puede consultarse, *pro máxima parte*, en <http://pedromontserrat.es>, mantenida por José Luis Benito, uno de sus discípulos en Jaca.

Miembro activo de no pocas sociedades científicas, desde su jubilación en 1985 ha recibido honores y reconocimientos, entre ellos el Premio Medio Ambiente de Aragón (1999), el premio al Desarrollo del Conocimiento y los valores humanos (Heraldo de Aragón, 2005), el Premio Aragonia, el “Sueldo Jaqués”, máxima distinción de la ciudad de Jaca, el año 2007, la Medalla de la Fundación interuniversitaria Fernando González Bernáldez, de Madrid, en 2008, y el título de “Mataroní Il·lustre”, o sea, mataronés ilustre en 2009. También se le han tributado homenajes, se le han dedicado varios libros, unos amplios jardines y, además, veinte especies nuevas han sido bautizadas con su nombre o apellidos. Es una figura tan destacada en nuestro panorama científico, que recientemente una productora de Alicante editó un vídeo dedicado a su vida y a su obra (PASTOR, C. (2007) *Pedro Montserrat. Conversaciones ad petendam pluviam*. Periplo. Alicante).

Y hasta pocos meses antes de perder sus fuerzas y dejarnos cuando iba camino de los 99 años, con espíritu joven y férrea dedicación, el Dr. Montserrat trabajó cuanto pudo en el Instituto Pirenaico de Ecología, ya sea en el herbario o escribiendo, 30 años después de su jubilación reglamentaria. Memoria viva de nuestro Instituto, deja un vacío difícil de llenar.

Ha sido un naturalista de amplias miras que en su dilatada trayectoria ha sabido analizar y sintetizar, abrir líneas de investigación nuevas, trabajar en el campo y en el gabinete, difundir sus conocimientos y, durante los últimos sesenta años, desde Barcelona, Madrid y, sobre todo, desde la cuna del Reino de Aragón, desarrollar una magna obra. Con su prodigiosa memoria, con su tesón e inteligencia, llevaba en su cabeza la flora ibérica y sabía interpretar sus comunidades y sus muchos paisajes agrosilvopastorales, en especial los pirenaicos y los de toda la Cuenca del Ebro, que tantas ideas le inspiraron. Entre los botánicos y ecólogos que hemos gozado de su magisterio deja el Prof. Montserrat un recuerdo imperecedero y una obra de referencia. D.E.P.

**Actividades de la Real Academia de Ciencias Exactas,  
Físicas, Químicas y Naturales  
durante el año 2017**

**Sesiones celebradas**

La Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza (en adelante Academia), durante el año 2017 ha celebrado 5 sesiones plenarias, tres de ellas ordinarias y dos extraordinarias.

Las tres sesiones extraordinarias se desarrollaron en la Sala de Grados de la Facultad de Ciencias a las 19 horas. En la de 3 de mayo se produjo el ingreso de un nuevo académico de número y en la de 30 de noviembre se entregaron los Premios de Investigación 2017 que este año correspondían a las propuestas de las secciones de Exactas y Físicas reanudando la habitual periodicidad bienal interrumpida por los cuatro Premios de Investigación Centenario de la Academia de carácter excepcional concedidos en 2016.

Las sesiones ordinarias de 16 de febrero y 4 de septiembre se celebraron en la Sala de Profesores de la Facultad de Ciencias a las 19:00 horas, y la correspondiente al 13 de diciembre en el mismo lugar a las 13:00 horas, seguida de una comida de hermandad.

La Academia participó en la Solemne apertura de Curso 2017-18 de las Academias de Aragón celebrada el 8 de noviembre de 2017 en el edificio Paraninfo de la Universidad de Zaragoza. En este acto organizado y presidido por la Real Academia de Nobles y Bellas Artes de San Luis también estuvieron presentes las academias hermanas; Real Academia de Medicina de Zaragoza, Academia Aragonesa de Jurisprudencia y Legislación y Academia de Farmacia “Reino de Aragón”.

Para tareas de programación y coordinación de actividades se realizaron dos reuniones de la Junta de Gobierno de la Academia los días 17 de enero y 31 de mayo.

**Actuaciones ante la Administración**

Durante el periodo de información pública de la convocatoria del Gobierno de Aragón para el reconocimiento de grupos de investigación para el periodo 2017-2019, la Academia presentó alegaciones para que los académicos de número de las Academias de ámbito nacional o autonómico, relacionadas con el ámbito de la investigación, la ciencia y la tecnología pudieran ser a todos los efectos investigadores efectivos. Esta alegación se aceptó y así figuró en la convocatoria final publicada en el BOA de 28 de noviembre permitiendo la participación de un grupo numeroso de nuestros académicos.

## Altas y bajas de académicos numerarios y correspondientes

Este año ha causado baja por fallecimiento el académico correspondiente de la sección de Naturales Sr. D. Pedro Montserrat Recoder († 4 de febrero de 2017).

El 3 de mayo el académico electo Sr. D. Fernando Lahoz Díaz, presentó su discurso de ingreso “*Química y Cristalografía: dos eternas aliadas*” siendo respondido por el Sr. D. Luis Antonio Oro Giral.

En la sesión de 16 de febrero se eligió como nuevo académico correspondiente por la Sección de Físicas al Sr. D. Antonio Hernando Grandes, catedrático de Magnetismo en la Universidad Complutense de Madrid, Director del Instituto de Magnetismo Aplicado y académico de número de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid. En la sesión de 4 de Octubre se hizo lo mismo con el Sr. D. Francisco Javier Solís Céspedes profesor de investigación del CSIC en el departamento de Fotónica No-lineal, Ultrarrápida y en la Nanoescala del Instituto de Óptica Daza de Valdés de Madrid.

## Publicaciones de la Academia

La Academia ha publicado el volumen 71 de la *Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza* correspondiente a 2017 y la *Monografía* número 41 que recoge los textos que entregaron los receptores de los Premios de Investigación Centenario de la Academia, culminando así todas las actividades programadas con tal motivo.

## Organización de conferencias y eventos

La Academia ha organizado dos ciclos de divulgación científica de tres conferencias cada uno que se desarrollaron en primavera y en otoño.

*Ciclo de conferencias de primavera: “Tres aspectos de la Física”*

Organizado por la sección de Físicas, este ciclo se desarrolló en las instalaciones de la Sala Luzán de la Fundación Caja Inmaculada, Paseo Independencia 10, a las 19 horas con los títulos de conferencias y protagonistas siguientes:

**10 de mayo**, *Campos magnéticos y Biología*, impartida por el Sr. D. Antonio Hernando Grandes, catedrático de Magnetismo en la Universidad Complutense de Madrid, fue presentada por el académico Sr. D. Juan Bartolomé Sanjoaquín. Con esta ocasión se le entregó el nombramiento de académico correspondiente previamente otorgado.

**24 de mayo**, *Aprendiendo de la naturaleza la formación de estructuras auto-ensambladas y sus aportaciones en Nanomedicina*, impartida por el Sr. D. Julio San Román del Barrio,

profesor de investigación del CSIC del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC y CIBER-BBN) fue presentada por el académico Sr. D. Pablo Javier Alonso Gascón.

**7 de junio**, *¿De qué está hecho el Universo? (de las partículas elementales a la materia oscura)*, impartida por el Sr. D. Carlos Muñoz López, catedrático de Física Teórica en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) e investigador del Instituto de Física Teórica UAM-CSIC, fue presentada por el académico Sr. D. Rafael Núñez-Lagos Roglá.

*Ciclo de conferencias de otoño: “Avances en Biología Humana”*

Organizado por la Sección de Naturales el ciclo se desarrolló en las instalaciones de la Obra social de Ibercaja del Patio de la Infanta, San Ignacio de Loyola 16, a las 19 horas con los títulos y protagonistas siguientes:

**18 octubre**, *Singularidad cerebral y mental de los humanos. Animalismo y racionalización*, impartida por el Sr. D. Ramón María Nogués, catedrático emérito de Antropología biológica de la Universidad Autónoma de Barcelona y presentada por el académico Sr. D. Juan Pablo Martínez Rica.

**25 octubre**, *Búsqueda de nuevas vacunas eficaces contra la tuberculosis*, impartida por el Sr. D. Carlos Martín Montañés, catedrático de Microbiología en la Facultad de Medicina de la Universidad de Zaragoza y presentada por la académica Sra. Doña María Caridad Sánchez Acedo.

**8 noviembre**, *El problema mente-cerebro en la época de las neurociencias*, impartida por el Sr. D. Carlos Beorlegui Rodríguez, catedrático de Filosofía de la Universidad de Deusto y presentada por la académica Sra. Doña María Victoria Arruga Laviña.

*Otras Conferencias y eventos*

**28 noviembre**, *Redes académicas: nuevo papel de las Academias de Ciencias en Europa*, impartida por el Sr. D. Francisco García Novo académico Numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid y académico correspondiente de esta Academia y presentada por el Sr. D. Juan Pablo Martínez Rica.

La Academia junto con el Senatus de la Facultad de Ciencias y sufragados por los asistentes ha organizado tres actividades culturales y de confraternización de los académicos:

**23 de marzo**. Visita a la Academia General Militar organizada por el Sr. D. Antonio Elipe Sánchez.

**22 y 23 de junio**. Visita al Yacimiento de Atapuerca y al Museo de la Humanidad de Burgos, organizada por el Sr. D. Juan Manuel Lantero Navarro siendo responsables el

Sr. D. Alberto Carrión Sanjuán por el Senatus y el Sr. D. Rafael Navarro Linares por la Academia.

**30 de Octubre.** Visita al pueblo y a la Colegiata de Alquézar y a las Bodegas ENATE en Salas Bajas (Huesca) organizada por el Sr. D. Juan Francisco Cacho Palomar.

### **Premios de investigación de la Academia**

En la sesión extraordinaria de 30 de noviembre, cumplidos los trámites exigidos de entrega en debida forma de un artículo de su ámbito y especialidad, se procedió a su exposición y a la entrega de los Premios de investigación de la Real Academia correspondientes al año 2017:

Por la sección de Exactas el premio correspondió al Sr. D. David Alonso Gutiérrez profesor ayudante doctor en el Departamento de Matemáticas de la Universidad de Zaragoza que presentó el trabajo titulado “*Distribution of mass in high-dimensional convex bodies*”.

Por la sección Físicas el premio correspondió al Sr. D. Carlos Sánchez Somolinos, científico titular del CSIC en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Instituto mixto CSIC-Universidad de Zaragoza que presentó el trabajo titulado “*Control mediante luz de la morfología de los polímeros*”.

En sesión ordinaria de 13 diciembre, se aprobaron las nuevas propuestas de premios de Investigación de la Academia para el año 2018. En la sección de Químicas el premio de investigación Academia se concedió al Sr. D. Ricardo Rodríguez Martínez y en la sección de Naturales al Sr. D. Manuel Valiente Cortés.

### **Honores, distinciones y nombramientos a académicos**

Durante el Congreso Bienal de la Real Sociedad Matemática Española –RSME– celebrado en Zaragoza (30 enero a 3 febrero) se entregó a la académica Sra. Doña María Teresa Lozano Imízcoz el diploma de la medalla de la RSME que le otorgó en 2016 y le dedicó una de las sesiones especiales de la misma (Topología Geométrica).

En enero tuvo lugar en Zaragoza la “School of Low Dimensional Topology” que se dedicó a la académica Sra. Doña María Teresa Lozano Imízcoz.

El 8 de marzo, la académica correspondiente Sra. Doña María Josefa Izuel recibió el Premio a la Igualdad concedido por la Universidad de Alicante que le fue entregado en el marco de los actos del Día Internacional de la Mujer.

El 4 de mayo, el académico Sr. D. Luis Antonio Oro Giral recibió su nombramiento de académico honorífico de la Real Academia de Medicina de Zaragoza, leyendo su discurso

de ingreso: “*Política Científica: De Ramón y Cajal a nuestros días*” que fue contestado por el Sr. D. Vicente Calatayud Maldonado.

En junio se celebraron en Soria las “XVI Jornadas de Trabajo en Mecánica Celeste” que fueron dedicadas al académico Sr. D. Antonio Elipe Sánchez con motivo de su 60º aniversario.

El 12 de julio, el académico Sr. D. Víctor Orera Clemente durante la “15<sup>th</sup> Conference & exhibition of the European Ceramic Society (ECERs)” celebrada en Budapest (Hungría) fue nombrado miembro de número (“*fellow*”) por sus logros y contribuciones en el campo de la cerámica

En julio, durante la “Reunión Nacional de Optoelectrónica (OPTOEL 2017)” celebrada en Santander, el académico Sr. D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz y con motivo de su jubilación recibió un homenaje del comité de Optoelectrónica de la Sociedad Española de Óptica por su labor como presidente de 1997 a 2003.

En Octubre, el académico Sr. D. Ángel García de Jalón Comet recibió la Cruz de Plata de la Orden del Mérito de la Guardia Civil.

El 14 de diciembre, el académico correspondiente Sr. D. Carlos López Otín recibió su nombramiento de académico de honor de la Real Academia de Medicina de Zaragoza leyendo su discurso de ingreso: *Medicina personalizada, dataísmo y biocracia* siendo contestado por el Sr. D. Ignacio Ferreira Montero.

El 16 de diciembre, el académico Sr. D. Eustoquio Molina Martínez recibió el premio Aragonia 2017 concedido por la “Sociedad de Amigos del Museo de Ciencias Naturales de la Universidad de Zaragoza (SAMPUZ)” por su trayectoria profesional en el campo de la Paleontología.

### **Participación en la organización de conferencias y congresos**

La Academia ha colaborado prestando material propio a las actividades de exposición organizadas con motivo del Congreso Bienal de la Real Sociedad Matemática Española celebrado en Zaragoza. Se participó en la exposición dedicada a nuestro primer presidente “*Zoel García de Galdeano, pasión por las Matemáticas*” que se celebró en sala África Ibarra del edificio Paraninfo del 30 de enero a 28 de febrero de 2017. Igualmente se colaboró en la realizada en la Sala de Lectura de la Biblioteca General de este edificio sobre su legado bibliográfico “*D. Zoel García de Galdeano: Exposición de su legado bibliográfico*” del 16 de noviembre de 2016 al 28 de febrero de 2017.

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo ha sido miembro de los comités organizadores de:



- *Sesión Especial de Topología Geométrica*, en honor de Doña María Teresa Lozano, del Congreso de la Real Sociedad Matemática Española que tuvo lugar en la Universidad de Zaragoza entre enero y febrero.
- *International School of Low Dimensional Topology*, escuela en honor de Doña María Teresa Lozano, celebrada en la Universidad de Zaragoza en enero.

El académico Sr. D. José Fernando Cariñena Marco ha sido miembro del comité científico del congreso *Physics and Geometry* que tuvo lugar en Bolonia (Italia) en el mes de noviembre.

El académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo ha sido miembro del comité científico de la *CIMPA Research School: Associative and Non-associative algebras* que tuvo lugar en el Sobolev Institute of Mathematics de Novosibirsk (Rusia) en el mes de agosto.

El académico Sr. D. Manuel Silva Suárez ha sido miembro del comité organizador (General Congress Advisor) del congreso mundial *20<sup>th</sup> IFAC World Congress* celebrado en Toulouse (Francia) en julio. Además invitado por la presidencia de la *International Federation of Automatic Control*, organizó para el *IFAC* dos sesiones especiales invitadas sobre *History of Discrete Event Systems*.

### Conferencias y cursos impartidos por nuestros académicos

La académica Sra. Doña María Victoria Arruga Laviña ha impartido las conferencias invitadas:

- *La Epigenética y el Epigenoma como una de las claves para la comprensión de la enfermedad* en el “VIII Congreso de Fisiología” celebrado en la Facultad de Medicina de la Universidad de Zaragoza en el mes de mayo.
- *Mecanismos biológicos (Genética y Epigenética) intrínsecos a la identidad humana. Transhumanismo y Posthumanismo* en las “X Jornadas de Humanismo y Ciencias de la Vida” celebradas en Granada en agosto.
- *La Epigenética y el Epigenoma: un paso fundamental en la medicina de precisión* invitada por la Real Academia de Medicina de Zaragoza en febrero

El académico Sr. D. Enrique Artal Bartolo ha impartido las conferencias invitadas:

- *Zariski tuples and arithmetic Zariski tuples of any size with abelian fundamental groups*, en la reunión “Geometric Aspect of Singularities” celebrado en Lille (Francia) en mayo.

- *Un historique sur la topologie des arrangements d'hyperplans* en el “VIIIe rencontre Pau-Zaragoza d'Algèbre et Géométrie » celebrado en Pau (Francia) en septiembre.
- *Triangular curves and cyclotomic Zariski tuples* en la reunión de trabajo “Interactions between Low-dimensional Topology and Complex Algebraic Geometry” celebrada en Oberwolfach (Alemania) en octubre.
- *Topologie et combinatoire d'arrangements de droites complexes*, en el “Séminaire de Géométrie et Topologie” de la Universidad de Ginebra (Suiza) en diciembre.

Igualmente impartió el curso *Characteristic classes and K-theory* en la escuela “BCAM-UPV/EHU Graduate School: Introduction to Geometric Analysis: The Atiyah-Singer Index Theorem” celebrada en Bilbao en el mes de junio.

El académico Sr. D. Juan Francisco Cacho Palomar ha impartido las conferencias:

- *El vino. Del Neolítico al siglo XXI* en el ciclo de conferencias “Los martes del Paraninfo” de la Universidad de Zaragoza en febrero.
- *¿Qué sabemos del aroma del vino?* en la “XXII Feria del Vino de El Bierzo” organizada por la Comisión de Cultura del Ayuntamiento de Cacabelos (León) en junio.
- *La Ciencia del Buen vino* en el ciclo “Chateando con la Ciencia” del Real Zaragoza Club de Tenis en Zaragoza.

El académico Sr. D. José Fernando Cariñena Marco ha impartido las conferencia invitadas:

- *Quantisation of the Kepler problem through Noether's momenta*, en el “Congreso Bienal de la Real Sociedad Matemática Española” celebrado en la Universidad de Zaragoza entre enero y febrero.
- *Killing vector fields and quantisation of natural Hamiltonians*, en el congreso “Physics and Geometry” celebrado en Bolonia (Italia) en noviembre.

El académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo ha impartido las conferencias invitadas:

- *Triality* en el “Congreso bienal de la Real Sociedad Matemática Española” celebrado en la Universidad de Zaragoza entre enero y febrero.
- *Order 3 elements in  $G_2$  and idempotents in symmetric composition algebras* en la reunión de trabajo “International Workshop Lie Theory, Cohomology, and Geometry in Wildrose Country” University of Alberta que se celebró Edmonton (Canadá) en el mes de agosto.

- *Quaternions and Octonions y Crossed products, invariants, and centralizers* en la reunión de trabajo “Combinatorics of group actions and its applications” desarrollada en la Memorial University of Newfoundland (Canadá) entre agosto y septiembre.
- *Crossed products, invariants, and centralizers* en el “Encuentro Hispano-Cordobés de Matemáticas” celebrado en la Universidad Nacional de Córdoba (Argentina) en diciembre.

Igualmente, el académico Sr. D. Alberto Elduque Palomo ha impartido los cursos:

- *Esquemas diagonalizables y constantes. Aplicaciones*, en el seminario “Introducción a los Esquemas Afines en Grupos” de la Red Temática Española de Álgebra no Conmutativa celebrado en la Universidad de Zaragoza en marzo.
- *Composition algebras* en la “CIMPA Research School: Associative and Non-associative algebras” que se realizó en el Sobolev Institute of Mathematics de Novosibirsk (Rusia) en el mes de agosto.

El académico Sr. D. Antonio Elipe Sánchez en el mes de noviembre ha impartido la conferencia *Las matemáticas, una herramienta para las Ciencias* que fue la conferencia inaugural de la “Escuela de Doctorado de la Universidad Jaume I” en Castellón.

El académico Sr. D. Fernando J. Lahoz Díaz, dentro del programa de divulgación de la Ciencia “De copas con Ciencia” impulsado por los Institutos de Investigación de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) y de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) ha impartido las conferencias: *El poder mágico de los cristales* en marzo y *Rectas y Cristales* en noviembre.

La académica Sra. Doña María Teresa Lozano Imízcoz ha impartido la conferencia plenaria invitada *Thurston’s geometries and 3-manifolds* en el congreso “Meeting of the Catalan, Spanish, Swedish Math Societies (CAT-SP-SW-MATH)” que tuvo lugar en Umeå (Suecia) en junio. Ha sido, además, profesora invitada de los cursos:

- *Quaternions and 3-Dimensional Geometries* en la “School of Low Dimensional Topology” que tuvo lugar en la Universidad de Zaragoza en enero.
- *Variedades tridimensionales: topología y geometría* en el “VI Encuentro de Jóvenes Topólogos y Topólogas” que tuvo lugar en Bilbao en octubre.

El Académico Sr. D. Miguel Pocoví Mieras ha impartido las conferencias invitadas:

- *Mecanismo genético de regulación del colesterol y dianas de acción de fármacos hipocolesterolemiantes* en la “IX Jornada de la Sociedad de Hipertensión y Riesgo Vascular de las Islas Baleares (SOHIB)” celebrada en Santa Ponsa (Mallorca) en abril.

- *La importancia de los biomarcadores en enfermedades raras* en el “XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Neurología Pediátrica” celebrado en Puerto Vallarta (México) en mayo.
- *Diagnóstico molecular de la enfermedad de Niemann-Pick tipo C* en el “XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Neurología Pediátrica” celebrado en Puerto Vallarta (México) en mayo.

El Académico Sr. D. Luis Antonio Oro Giral ha impartido las conferencias invitadas:

- *Hydrothiolation of Alkynes Promoted by Rhodium N-Heterocyclic Carbene Catalysts* en el “Green Catalysis Symposium” celebrado en Rennes (Francia) en marzo.
- *Forty years of Platinum Group Metal Chemistry: From Organometallic Complexes to Homogeneous Catalysis*, en el 6<sup>th</sup> Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry celebrado en Iguazu (Argentina) en agosto.
- *Química y Desarrollo Sostenible* en la Fundación Juan March (Madrid) en enero.

También participó en el Acto de celebración de San Alberto Magno de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid en noviembre.

La académica Sra. Doña María Caridad Sánchez Acedo ha impartido la conferencia *Enfermedades emergentes transmisibles entre los animales y el hombre* en el ciclo “Los martes del Paraninfo”, de la Universidad de Zaragoza en el mes marzo.

El académico Sr. D. Manuel Silva Suárez ha impartido la conferencia invitada *History of Automatic Control* en la sesión celebrada con motivo del 60 aniversario de la fundación de la IFAC, en el congreso *20<sup>th</sup> IFAC World Congress* celebrado en Toulouse (Francia) en julio.

El académico Sr. D. José Santiago Urieta Navarro, en el mes de enero, fue profesor invitado del Master Interuniversitario de Química Sostenible de la Universidad Jaume I de Castellón impartiendo el curso *Fotoquímica y Electroquímica Ambiental*.

# Composición de la Academia a 1 de Enero de 2018

## Junta de Gobierno

<i>Presidente:</i>	D. Antonio Elipe Sánchez
<i>Vicepresidente:</i>	D. Miguel Pocoví Mieras
<i>Académico Editor:</i>	D. Enrique Artal Bartolo
<i>Académico Web:</i>	D. Pablo Alonso Gascón
<i>Académico Tesorero:</i>	D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz
<i>Académico Secretario:</i>	D. Rafael Navarro Linares

## Académicos Numerarios

*Distribución por secciones, número de medalla y fechas de lectura del discurso*

### Sección de Exactas

<i>Presidente:</i>	D. Mariano Gasca González	(medalla 1)	1 diciembre 1988
<i>Académicos:</i>	Doña María Teresa Lozano Imízcoz	(medalla 22)	22 enero 1998
	D. Manuel Calvo Pinilla	(medalla 25)	10 marzo 1998
	D. Eladio Domínguez Murillo	(medalla 27)	25 marzo 1999
	D. Antonio Elipe Sánchez	(medalla 16)	30 marzo 2000
	D. Jesús Bastero Eleizalde	(medalla 17)	9 noviembre 2000
	D. Alberto Elduque Palomo	(medalla 29)	23 febrero 2006
	D. Enrique Artal Bartolo	(medalla 4)	24 noviembre 2009
	D. Manuel Silva Suárez	(medalla 19)	20 octubre 2014
	D. José Esteban Galé Gimeno		<i>Electo el 15 de diciembre de 2015</i>

### Sección de Físicas

<i>Presidente:</i>	D. Pablo Javier Alonso Gascón	(medalla 35)	16 mayo 2002
<i>Académicos:</i>	D. Luis Joaquín Boya Balet	(medalla 18)	26 noviembre 1996
	D. Rafael Núñez Lagos Roglá	(medalla 7)	22 enero 1997
	D. Miguel Ángel Rebolledo Sanz	(medalla 14)	11 mayo 2000
	D. José Fernando Cariñena Marzo	(medalla 33)	6 noviembre 2001
	D. Víctor Orera Clemente	(medalla 39)	14 junio 2007
	D. Fernando Solsona Motrel	(medalla 23)	14 febrero 2008
	D. Rafael Navarro Linares	(medalla 40)	4 junio 2009
	D. Juan Bartolomé Sanjoaquín	(medalla 3)	27 octubre 2016
	D. Ricardo Ibarra García	(medalla 20)	19 diciembre 2016

## Sección de Químicas

<i>Presidente:</i>	D. Luis Antonio Oro Giral	(medalla 11)	4 junio 1981
<i>Académicos:</i>	D. José Santiago Urieta Navarro	(medalla 5)	2 diciembre 1997
	D. Carlos Gómez-Moreno Calera	(medalla 6)	21 octubre 1999
	D. Juan Forniés Gracia	(medalla 24)	26 junio 2000
	D. Ángel García de Jalón Comet	(medalla 30)	29 noviembre 2001
	D. Juan Francisco Cacho Palomar	(medalla 13)	2 diciembre 2003
	D. Miguel Pocoví Mieras	(medalla 32)	20 mayo 2004
	D. José Luis Marqués Insa	(medalla 37)	24 noviembre 2005
	D. José Luis Serrano Ostáriz	(medalla 26)	12 diciembre 2006
	D. Fernando Lahoz Díaz	(medalla 2)	3 mayo 2017

## Sección de Naturales\*

<i>Presidente:</i>	Doña María Victoria Arruga Laviña	(medalla 34)	10 diciembre 2015
<i>Académicos:</i>	D. Juan Marín Velázquez	(medalla 15)	10 abril 1997
	D. Mateo Gutiérrez Elorza	(medalla 8)	21 mayo 1998
	Doña María Caridad Sánchez Acedo	(medalla 9)	12 diciembre 2000
	D. Juan Pablo Martínez Rica	(medalla 36)	24 octubre 2002
	Doña María Luisa Peleato Sánchez	(medalla 21)	4 junio 2011
	D. Eustoquio Molina Martínez	(medalla 12)	16 junio 2016
	D. Andrés Pocoví Juan		<i>Electo el 15 de diciembre de 2016</i>

\*En esta sección hay dos vacantes.

## Académicos Correspondientes

*Distribución por secciones y ordenados por fechas de nombramiento*

### Sección de Exactas

D. Henry Mascart	(19 junio 1967)
D. José M. Montesinos Amilibia	(7 abril 1992)
D. Claude Brezinski	(9 mayo 2002)
D. Charles A. Micchelli	(9 mayo 2002)
D. José Luis Fernández Pérez	(24 septiembre 2002)
D. Gilles Pisier	(24 septiembre 2002)
D. José Ángel Docobo Duránte	(21 abril 2005)
D. Sylvio Ferraz Mello	(21 abril 2005)
D. Francisco Marcellán Español	(4 noviembre 2004)
D. Santos González Jiménez	(27 abril 2006)
D. José Luis Viviente Mateu	(5 octubre 2006)
D. Efim Zelmanov	(5 octubre 2011)
D. Manuel Doblaré Castellano	(13 febrero 2013)
D. Jesús Carlos Fernández Asensio	(7 junio 2013)
D. José Garay Pablo	(3 junio 2015)
D. Juan Luis Vázquez Suárez	(3 junio 2015)

### Sección de Físicas

D. Alberto Galindo Tisaire	(1 octubre 1967)
D. Eusebio Bernabeu Martínez	(1982)
D. Giuseppe Marmo	(9 mayo 2002)
Doña María Josefa Yzuel Giménez	(9 mayo 2002)
D. José Adolfo de Azcárraga	(25 septiembre 2008)
D. Albert Figueras Dagá	(25 septiembre 2008)
D. Fernando María Legarda Ibáñez	(25 septiembre 2008)
D. Javier Llorca Martínez	(25 septiembre 2008)
D. Miguel V. Andrés Bou	(23 marzo 2009)
D. Javier Sesma Bienzobas	(7 mayo 2014)
D. Juan Ignacio Cirac Sasturaín	(3 junio 2015))
D. Antonio Hernando Grandes	(16 Febrero 2017))
D. Francisco Javier Solís Céspedes	(4 Octubre 2017)

### Sección de Químicas

D. Pascual Royo Gracia	(7 abril 1992)
D. Ekkehardt Hahn	(13 junio 2002)
D. Pierre Braunstein	(13 junio 2002)
D. José María Ordovás Muñoz	(13 febrero 2008)
Doña M <sup>a</sup> Carmen Orosia Claver Cabrero	(13 febrero 2008)
D. Avelino Corma Canós	(15 octubre 2015)
D. Fernando Cossío Mora	(15 octubre 2015)

### Sección de Naturales

D. Leandro Sequeiros Sanromán	(9 mayo 2002)
D. Emiliano Aguirre Enríquez	(9 mayo 2002)
D. Luis Villar Pérez	(9 mayo 2002)
D. Adrian Michael Harvey	(13 junio 2002)
D. Mario Panizza	(13 junio 2002)
D. Carlos López Otín	(19 diciembre 2006)
D. Peter Carls	(8 mayo 2007)
D. Miguel Delibes de Castro	(23 febrero 2011)
D. Eladio Liñán Guijarro	(3 junio 2015)
D. Francisco García Novo	(15 octubre 2015)
D. Joaquín Villena Morales	(25 febrero 2016)

Zaragoza, diciembre de 2017

# INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

## Resumen

The *Revista de la Real Academia de Ciencias* publishes original research contributions in the fields of Mathematics, Physics, Chemistry and Natural Sciences. All the manuscripts are peer reviewed in order to assess the quality of the work. On the basis of the referee's report, the Editors will take the decision either to publish the work (directly or with modifications), or to reject the manuscript.

## 1. Normas generales de publicación

### 1.1. Envío de los manuscritos.

Para su publicación en esta Revista, los trabajos deberán remitirse a

Académico-Director de Publicaciones  
Revista de la Academia de Ciencias  
Universidad de Zaragoza  
50009 Zaragoza

o bien electrónicamente a la cuenta `artal@unizar.es`.

La Revista utiliza el sistema de *offset* de edición, empleando el texto electrónico facilitado por los autores, que deberán cuidar al máximo su confección, siguiendo las normas que aquí aparecen.

Los autores emplearán un procesador de texto. Se recomienda el uso de  $\text{\LaTeX}$ , para el que se han diseñado los estilos `academia.sty` y `academia.cls` que pueden obtenerse directamente por internet en <http://www.raczar.es> o por petición a la cuenta de correo electrónico: `artal@unizar.es`.

### 1.2. Dimensiones

El texto de los trabajos, redactados en español, inglés o francés, no deberá exceder de 16 páginas, aunque se recomienda una extensión de 6 a 10 páginas como promedio. El texto de cada página ocupará una caja de  $16 \times 25$  cm., con espacio y medio entre líneas.



## 2. Presentación del trabajo.

Los trabajos se presentarán con arreglo al siguiente orden: En la primera página se incluirán los siguientes datos:

- a) *Título del trabajo*: Conciso, pero ilustrativo, con mayúsculas.
- b) *Autor*: Nombre y apellidos del autor o autores, con minúscula.
- c) *Centro*: Centro donde se ha realizado, con su dirección postal.
- d) *Abstract*: En inglés y con una extensión máxima de 200 palabras.
- e) *Texto*

- A) Los encabezamientos de cada sección, numerados correlativamente, serán escritos con letras **minúsculas** en negrita. Los encabezamientos de subsecciones, numerados en la forma 1.1, 1.2, . . . , 2.1, 2.2, . . . , se escribirán en *cursiva*.
- B) Las fórmulas estarán centradas y numeradas correlativamente.
- C) Las referencias bibliográficas intercaladas en el texto, deben ser fácilmente identificables en la lista de referencias que aparecerá al final del artículo, bien mediante un número, bien mediante el nombre del autor y año de publicación.
- D) Las figuras y tablas, numeradas correlativamente, se intercalarán en el texto. Las figuras se enviarán en formato **EPS**, o que se pueda convertir a éste con facilidad. Los apéndices, si los hay, se incluirán al final del texto, antes de la bibliografía.
- E) Las referencias bibliográficas de artículos deberán contener: Autor: año de publicación, “Título del artículo”, revista **número**, páginas inicial–final. En el caso de libros, deberá incluirse: Autor: año de publicación, *Título del libro*. Editorial, lugar de publicación.

## 3. Notas finales

La Revista permite la inclusión de fotografías o figuras en color, con un coste adicional que correrá a cargo de los autores.

**Enrique Artal**  
Académico Editor

## Intercambio de Publicaciones

### RELACIÓN DE REVISTAS NACIONALES QUE RECIBE EN INTERCAMBIO LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

1. ACTA BOTANICA BARCINONENSIA – Dep Biología Vegetal. Univ. Barcelona.
2. AFINIDAD: REVISTA QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA – Asociación de Químicos del Instituto Químico de Sarrià
3. ANIMAL BIODIVERSITY AND CONSERVATION – Museu de Zoologia
4. ANALES DEL JARDÍN BOTÁNICO DE MADRID
5. ANALES DE LA REAL ACADEMIA DE DOCTORES
6. ANUARIO DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA
7. BIODATOS BÁSICOS – Universidad de Oviedo
8. BOLETÍN DE LA ACADEMIA MALAGUEÑA DE CIENCIAS
9. BOLETÍN DE LA ASOCIACION HERPETOLÓGICA ESPAÑOLA
10. BOLETÍN GEOLÓGICO Y MINERO – Instituto Geológico y Minero de España
11. BOTANICA COMPLUTENSIS - Madrid
12. COLLECTANEA BOTANICA – Institut Botànic (Barcelona)
13. COLLECTANEA MATHEMATICÆ – Universitat de Barcelona
14. EXTRACTA MATHEMATICÆ - Universidad de Extremadura
15. GACETA DE LA REAL SOCIEDAD MATEMÁTICA ESPAÑOLA
16. LUCAS MALLADA: REVISTA DE CIENCIAS – Inst. Est. Altoaragoneses.
17. MEMORIAS DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA
18. MEMORIAS DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE HISTORIA NATURAL
19. NATURALEZA ARAGONESA – Sociedad de Amigos del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza.
20. REVISTA DE LA ACADEMIA CANARIA DE CIENCIAS
21. REVISTA / REAL ACADEMIA GALEGA DE CIENCIAS
22. REVISTA ESPAÑOLA DE HERPETOLOGÍA
23. REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES
24. STUDIA GEOLOGICA SALMANTICENSIA – Universidad de Salamanca
25. TRABAJOS DE GEOLOGÍA – Universidad de Oviedo
26. ZOOLOGIA BÆTICA. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

RELACIÓN DE REVISTAS INTERNACIONALES QUE RECIBE EN  
INTERCAMBIO LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

1. ACTA ENTOMOLOGICA MUSEI NATIONALIS PRAGÆ
2. ANALES DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE BUENOS AIRES
3. ANNALEN DES NATURHISTORISCHEN MUSEUMS IN WIEN. SERIE A
4. ANNALEN DES NATURHISTORISCHEN MUSEUMS IN WIEN. SERIE B
5. ANNALES ACADEMIÆ SCIENTARUM FENNICÆ - MATEMATICA
6. ANNALES ACADEMIÆ SCIENTIARUM FENNICÆ. MATHEMATICA DISSERTATIONES – Helsinki, Suomalainen Tiedeakatemia
7. ANNALES HISTORICO NATURALES – Musei Nationalis Hungarici
8. ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE “Giacomo Doria”
9. ARCHIVIO GEOBOTANICO: INTERNATIONAL JOURNAL OF GEOBOTANY PLANT ECOLOGY AND TAXONOMY – Univ. de Pavia.
10. ARKIV FÖR MATEMATIK
11. ATTI DELLA ACCADEMIA LIGURE DI SCIENZE E LETTERE
12. BOLETÍN DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS FÍSICAS, MATEMÁTICAS Y NATURALES – Caracas
13. BOLETÍN DE LA SOCIEDAD MATEMATICA MEXICANA. TERCERA SERIE.
14. BRENESIA - Museo Nacional de Costa Rica
15. BULLETIN OF THE AMERICAN MATHEMATICAL SOCIETY. NEW SERIES
16. CALIFORNIA AGRICULTURE – University of California
17. COMMENTATIONES MATHEMATICÆ : ANNALS OF THE POLISH MATHEMATICAL SOCIETY, SERIES I
18. DÆDALUS - JOURNAL OF THE AMERICAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES
19. DORIANA - SUPPLEMENTA AGLI ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE “G. Doria” – Genova
20. FACTA UNIVERSITATIS - SERIES: MATHEMATICS AND INFORMATICA – University of Nis, Serbia
21. FILOMAT – University of Nis, Serbia
22. FOLIA ZOOLOGICA - Czechoslovak Academy of Sciences
23. FUNCTIONES ET APPROXIMATIO COMMENTARII MATHEMATICI - Poznań

24. GLASNIK MATEMATICKI SERIJA III- Zagreb
25. HIROSHIMA MATHEMATICAL JOURNAL
26. HOKKAIDO MATHEMATICAL JOURNAL
27. JAHRBUCH DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GÖTTINGEN.
28. KALIUM
29. KOCHI JOURNAL OF MATHEMATICS
30. MATHEMATICAL JOURNAL OF OKAYAMA UNIVERSITY
31. NOTULÆ NATURÆ
32. PALÆODIVERSITY AND PALÆOENVIRONMENTS – Senckenberg Research  
Institute
33. PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILA-  
DELPHIA
34. PUBLICACIONES MATEMÁTICAS DE URUGUAY
35. REVUE ROUMAINE DE MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES
36. SMITHSONIAN CONTRIBUTIONS TO PALEOBIOLOGY
37. SUT JOURNAL OF MATHEMATICS - Science University of Tokio

