

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



Facultad de Ciencias



ESPECTROSCOPIA DE POLÍMEROS FOTOCROMÁTICOS

**TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS
OPCIÓN
FOTÓNICA**

PRESENTA:

Victor Manuel Herrera Ambriz

Diciembre del 2006.



7ES180

7-47-
H415
2006

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
2. POLÍMEROS FOTOCROMÁTICOS	3
2.1. Cromatismo	3
2.2. Polímeros Fotocromáticos.	3
2.2.1. Compuestos que basan su actividad fotocromática en isomería E-Z .	4
2.2.2. Compuestos que basan su actividad fotocromática en reacciones $4n$ + 2.	5
2.2.3. Compuestos que basan su actividad fotocromática en reacciones Per- icíclicas.	5
2.3. Polímeros utilizados para el desarrollo de este trabajo.	9
2.3.1. El polímero PMMA DR1.	9
2.3.2. Polímero Mic-1 del CIQA.	11
3. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMEROS FO- TOCROMÁTICOS	13
3.1. Elaboración de las películas delgadas de polímeros fotosensibles.	13
3.1.1. Películas de PMMA-DR1	13
3.1.2. Películas de Mic-1 liofilizado(en polvo)	14
4. ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA	16
4.1. Montajes Experimentales.	16
4.2. Transmitancia del Polímero PMMA-DR1	17
4.2.1. Obtención de la Transmitancia.	17
4.2.2. Determinación de la Densidad Óptica.	18
4.2.3. El Coeficiente de Absorción.	19
4.3. Transmitancia del Polímero Mic-1	20
5. ESPECTROSCOPIA DE "SONDA Y BOMBEO"	26
5.1. Montage Experimental	26
5.2. Cambios en el polímero Mic-1 con respecto a la radiación de Ultravioleta cercano.	26
5.3. Recuperación natural del polímero Mic-1 Liofilizado.	27

6. ESPECTROSCOPIA DE SONDA Y DOS BOMBAS	31
6.1. Montage Experimental	31
6.2. Recuperación del polímero Mic 1 con incidencia laser de He Ne.	32
7. ESPECTROSCOPIA EN TIEMPO REAL	34
7.1. Montage Experimental	34
7.2. Medición en tiempo real de los cambios estructurales del polímero Mic 1 Liofilizado.	34
7.3. Bombeo con UV a diferentes potencias.	36
7.3.1. Tiempos de excitación a diferentes potencias de luz ultravioleta.	37
7.4. Cinética de coloración	41
7.5. Diferentes potencias de incidencia con Laser He-Ne.	45
7.6. Tiempos de relajación a diferentes potencias de radiación laser (He Ne).	47
7.7. Cinética de decoloración	47
8. CONCLUSIONES	51
Bibliografía	52

Índice de figuras

2.1. Azo compuestos.	5
2.2. Defenilpolienos	5
2.3. Estructura químicas $4n+2$	6
2.4. Compuesto que basa su actividad fotocromática en reacciones $4n + 2$	6
2.5. 1,2-Diarileno.	6
2.6. 3,4 Dialquiliden-2,5-furandiona.	7
2.7. Diarylperfluoro ciclopentenos.	7
2.8. Anhídridos diaril maléicos.	7
2.9. Biscinamatos	7
2.10. Bis fenantrenos	8
2.11. Diferentes formas de union del cromoforo Dr1 en el polímero PMMA, (a) De forma "huésped"(b) Unido en la cadena (c) Con un grado de libertad (d) Sin libertad.	9
2.12. Estructura química del polímero PMMA -Dr1	10
2.13. Reacción molecular del cromoforo Dr1.	10
2.14. Estructura química del polímero Mic-1.	11
2.15. Esquema de la reacción molecular del polímero Mic-1.	12
3.1. Centrifugado del polímero PMMA -Dr1.	14
3.2. Mic-1 depositado en un substrato de vidrio.	15
4.1. Montaje para medir Transmitancia.	17
4.2. Transmitancia del polímero PMMA -DR1 para dos espesores tipo huésped.	18
4.3. Densidad óptica del polímero PMMA-Dr1.	19
4.4. Espectro de Absorción de una película de PMMA-DR1, tomado de la refer- encia [3].	20
4.5. Aproximación del Coeficiente de Absorción del polímero PMMA -Dr1.	21
4.6. Mic-1 en solución (a) depositado en una probeta y (b) depositado entre un porta objetos y un cubre objetos.	22
4.7. Diferentes mediciones de transmitancia del polímero Mic-1 en solución de- positado en una probeta.	22
4.8. Transmitancia del polímero Mic-1 Liofilizado.	23
4.9. Transmitancia del polímero Mic-1 en solución.	24
4.10. Densidad Óptica del polímero Mic-1 Liofilizado.	24

4.11. Densidad Óptica del polímero Mic-1 en solución depositado entre un porta objetos y un cubre objetos.	25
5.1. Montaje experimental para medir los cambios de los polímero después de incidir luz ultravioleta.	27
5.2. Densidad óptica del polímero Mic-1 liofilizado antes del bombeo de luz ultravioleta y después de 5 minutos de irradiación.	28
5.3. Densidad óptica del polímero Mic-1 en solución antes del bombeo de luz ultravioleta y después de 5 minutos de irradiación.	28
5.4. Polímero Mic-1 liofilizado antes (a) y después (b) de la incidencia de luz ultravioleta.	29
5.5. Polímero Mic-1 en solución antes (a) y después (b) de la incidencia de luz ultravioleta.	29
5.6. Recuperación de la densidad óptica del polímero Mic-1 a temperatura ambiente para una $\lambda = 588 \text{ nm}$	30
6.1. Montaje experimental para medir los cambios de los polímeros después de incidir luz ultravioleta y después incidirle luz laser en el $632,8 \text{ nm}$	32
6.2. Densidad Óptica de la recuperación del polímero Mic-1 liofilizado con una segunda bomba.	33
6.3. Densidad Óptica de la recuperación del polímero Mic-1 en solución con una segunda bomba.	33
7.1. Montaje experimental para medir los cambios de los polímeros fotocromáticos en tiempo real.	35
7.2. Comportamiento de la Densidad Óptica, los primeros 100 segundos aproximadamente corresponden a un bombeo UV a $280,8 \text{ mW/cm}^2$. En el tiempo restante se aplica un bombeo He-Ne con una irradiancia de $89,63 \text{ mW/cm}^2$	35
7.3. Recuperación gráfica del polímero para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$ durante los dos diferentes bombeos.	36
7.4. Bombeo a $67,5 \text{ mW/cm}^2$ de U.V. (Lámpara Xenón).	37
7.5. Bombeo del polímero Mic-1 liofilizado a diferentes potencias de U.V. (Lámpara Xenón) para una $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	38
7.6. Bombeo del polímero Mic-1 en solución a diferentes potencias de U.V. (Lámpara Xenón) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	38
7.7. Aproximación del cambio de densidad óptica en tiempo real para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	39
7.8. Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 liofilizado para diferentes potencias de un bombeo UV.	40
7.9. Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 en solución a diferentes potencias de ultravioleta.	40
7.10. Forma gráfica del momento dipolar de un polímero fotosensible.	41

7.11. Aproximación de la cinética de coloración del polímero Mic 1 liofilizado para diferentes potencias de un bombeo U.V. (Lámpara Xenón) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	43
7.12. Aproximación de la cinética de coloración del polímero Mic 1 en solución para diferentes potencias de un bombeo U.V. (Lámpara Xenón) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	43
7.13. Cinéticas de coloración del Mic-1 liofilizado a diferentes bombeos de UV.	44
7.14. Cinéticas de coloración del Mic-1 en solución a diferentes bombeos de UV.	44
7.15. Bombeo del Láser He-Ne (632,8 nm) a $275,02 \text{ mW/cm}^2$ para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, con un bombeo previo UV a $67,5 \text{ mW/cm}^2$, en el polímero en solución).	45
7.16. Bombeo a diferentes potencias del Láser He-Ne (632,8 nm) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, con un bombeo previo de UV a $280,8 \text{ mW/cm}^2$, en el polímero liofilizado.	46
7.17. Bombeo a diferentes potencias del Láser He-Ne (632,8 nm) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, con un bombeo previo UV a $67,5 \text{ mW/cm}^2$, en el polímero en solución.	46
7.18. Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 liofilizado a diferentes potencias del laser He-Ne.	47
7.19. Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 en solución a diferentes potencias del laser He-Ne.	48
7.20. Aproximación del coeficiente de concentración de partículas del polímero Mic-1 liofilizado para diferentes potencias del bombeo del laser He Ne para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	48
7.21. Aproximación del coeficiente de concentración de partículas del polímero Mic-1 en solución al ser bombeado a diferentes potencias del laser He Ne para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$	49
7.22. Cinéticas de decoloración del Mic-1 liofilizado a diferentes bombeos del laser He-Ne.	50
7.23. Cinéticas de decoloración del Mic-1 en solución a diferentes bombeos del laser He-Ne.	50

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Fue hasta 1960, con el advenimiento del láser, cuando se consideró la posibilidad de utilizar la luz como un medio de transporte de información. Fueron las fibras ópticas, aparecidas en 1966, que dieron surgimiento a una forma de comunicación óptica. A su vez, el desarrollo de redes ópticas cada vez más complejas llevó al surgimiento de la óptica integrada para fabricar los componentes de interconexión necesarios [1].

De modo análogo al caso de las fibras ópticas, la óptica integrada se fundamenta en el hecho de que las ondas de luz pueden ser confinadas y guiadas [2]. En el caso de las guías de onda, la luz es guiada por capas delgadas de diferentes materiales transparentes a las longitudes de onda a guiar. Combinando dichas películas con estructuras apropiadas, la tecnología de la óptica integrada ha logrado realizar un sin número de dispositivos cuyas funciones abarcan una gran variedad de operaciones pasivas y activas. Así por ejemplo, la luz puede ser guiada, modulada, derivada, filtrada, concentrada, e incluso posibilitar la generación de radiación láser [3].

Las guías de onda, dentro de su papel principal de conducir la radiación electromagnética, pueden controlar el guiado de esta. La modulación de la luz se puede lograr fabricando guías conformadas con materiales que sean sensibles a descargas eléctricas, a cambios de temperatura o sensibles a la misma luz, es decir, que sean **Fotosensibles**.

Dentro de los materiales Fotosensibles que tienen gran potencial en la fabricación de dispositivos de óptica integrada se encuentran los polímeros fotocromáticos, los cuales son el objeto de estudio de este trabajo de tesis. Estos materiales son objeto de investigación debido a su flexibilidad, bajo costo y a que pueden ser depositados en capas delgadas para integrarse en un mismo dispositivo junto con otros materiales como semiconductores o dieléctricos [4].

Los polímeros fotocromáticos son actualmente utilizados en los lentes solares y las memorias ópticas. Los investigadores se han enfocado en introducir estos materiales a la innovación tecnológica de la optoelectrónica [5]. Esto requiere que los materiales poliméricos tengan una alta transparencia en el rango de radiación electromagnética que se quieren emplear, resistencia mecánica y un índice de refracción adecuado [6].

Existe un interés particular en la reversibilidad de sus propiedades fotoinducidas (dicroísmo y birrefringencia) para aplicaciones de almacenaje de información [7], grabado de

hologramas en tiempo real [8, 9], así como también, en switches controlados óptica y térmicamente [10, 11].

El trabajo que se presenta en esta memoria trata precisamente del estudio espectroscópico de polímeros fotocromáticos que son sintetizados en el C.I.Q.A. (Centro de Investigación en Química Aplicada de Saltillo, Coahuila).

El estudio que se lleva a cabo con los polímeros fotocromáticos es con el objetivo de obtener algunos parámetros característicos de interés para evaluar los métodos mediante los que fueron sintetizados.

En el I.I.C.O. el interés del estudio de películas delgadas de polímeros fotocromáticos es encontrar propiedades ópticas reversibles potencialmente aplicables a los dispositivos de óptica aplicada.

La presente memoria se presenta de la siguiente manera:

Capítulo 2

POLÍMEROS FOTOCROMÁTICOS

2.1. Cromatismo

El cromatismo se refiere al cambio y formación de color de cualquier material. Se presenta de diferentes formas en los materiales, siendo cuatro mecanismos físicos los que pueden dar este fenómeno de transformación de color:

Solvatocromatismo .- Cambio REVERSIBLE de color por efecto del solvente en el que se diluye el material (solvatación).

Termocromatismo .- Cambio REVERSIBLE de color por efecto de el cambio de temperatura aplicada al material.

FOTOCROMATISMO .- Cambio REVERSIBLE de color por efecto de una radiación sobre el material.

Electrocromatismo .- Cambio REVERSIBLE de color de un material causado por la aplicación de una variación de voltage.

2.2. Polímeros Fotocromáticos.

El Fotocromatismo es una transferencia reversible de una singular especie química inducida por la radiación electromagnética que cambia las estructuras de estos materiales, reflejándose en su espectro de absorción [9]. El uso de materiales fotocromáticos en guiados de onda nos permita manipular parámetros cinéticos importantes durante el guiado de la luz [12], dichos parámetros son afectados por el momento dipolar de la moléculas fotosensibles. Este cambio, del estado base de las partículas en su momento dipolar a un estado excitado, se debe, ya mencionado, al efecto de una fuente externa de radiación electromagnética [2].

Para obtener un polímero fotocromático requiere de un material de soporte y de un compuesto fotoactivo (fotocromático) [13]. Los materiales de soporte requieren de una alta

transparencia, resistencia mecánica y de un índice de refracción adecuado [14]. Dentro de los materiales poliméricos que cumplen con estos requerimientos, se encuentran los derivados del poli(metilmacrilato). Debido a que el poli(metilmacrilato), no es activado ópticamente, es decir, no es posible inducir cambios en su estructura química cuando se le hace incidir una haz de luz con longitud de onda dentro de su banda de absorción, es necesario doparlo con pigmentos como la fluoresceína o algún otro compuesto que sea activo a un láser y sea estable en estas condiciones [15]. El proceso de fabricación de polímeros fotosensibles implica la dispersión de un pigmento en el monómero de metilmacrilato, seguido de algún método de polimerización preestablecido que puede ser polimerización radicalica, fotopolimerización o polimerización vía térmica [25].

Los cambios en la estructura química de los polímeros fotocromáticos están basados en:

1. Cambio en la estructura por una reacción de apertura anular (Compuestos Orgánicos).
2. Cambio en la estructura por una reacción de formación de ciclones (Compuestos Orgánicos).
3. Cambio en estado de oxidación (Compuestos Inorgánicos).

Para generar un cambio de absorción por medio de la radiación de luz en los Polímeros fotocromáticos, existen diversas propiedades químicas involucradas y que se pueden clasificar de acuerdo a la propiedad química que es alterada.

En la siguientes secciones se explican algunas de las propiedades químicas, las familias de compuestos fotocromáticos más comunes y se muestra el tipo de fenómeno que experimentan.

2.2.1. Compuestos que basan su actividad fotocromática en isomería E-Z

Estos polímeros cambian su estructura química dependiendo de la polarización de la luz que estos absorben y algunos de ellos pueden presentar cualidades fotomecánicas [17].

Como parte de estos polímeros se encuentran los Azo compuestos, cuya estructura química se presenta en la figura 2.1, así como su modificación molecular producida por la radiación de luz que absorbe. Los azo compuestas presentan dos isómeros, el Trans (isómero E) y el Cis (isómero Z). El estado Trans es el estado base de este tipo de polímeros y al cambio en la estructura se le llama estado Cis. Estos materiales pasan de un isómero a otro mediante la absorción de la luz polarizada paralela (trans \rightarrow cis) y perpendicular (trans \leftarrow cis) al eje de su molécula.

Otra familia de polímeros que basa su actividad fotosensible en isomería E-Z son los Defenilpolienos, su estructura y su cambio bipolar, el cual se genera por la radiación absorbida, se presenta en la figura 2.2.

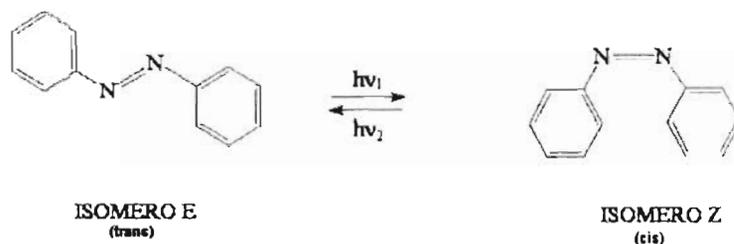


Figura 2.1: Azo compuestos.

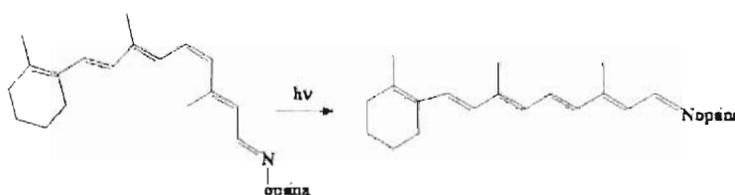


Figura 2.2: Defenilpolienos

2.2.2. Compuestos que basan su actividad fotocromática en reacciones $4n + 2$.

La nomenclatura ' $4n + 2$ ' significa una estructura química con $4n + 2$ electrones pi en el anillo, donde n es un número entero (figura 2.3) [18, 19]. Los polímeros que son fotosensibles por medio de la reacción $4n + 2$ presentan su cambio sin depender de la polarización de la luz. Diferentes longitudes de onda de luz incidente cambian su estructura química, este fenómeno fotocromático se debe al cambio de polaridad del dipolo de las partículas fotoactivas, y esto a su vez genera un enlace nuevo con estructura $4n + 2$. Al incidir otra longitud de onda de la radiación luminosa cambia de nuevo la dirección del dipolo y el material fotosensible se regresa a su estado base [13], esto se puede observar en la figura 2.4.

2.2.3. Compuestos que basan su actividad fotocromática en reacciones Pericíclicas.

A) Reacciones Electrocíclicas

La reacción electrocíclica (proceso conrotatorio) para los derivados de la dihidro-2,5-furandiona presentan los cambios de su estructura por las cargas de sus átomos. Al ser

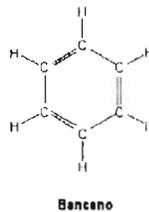


Figura 2.3: Estructura químicas $4n+2$.

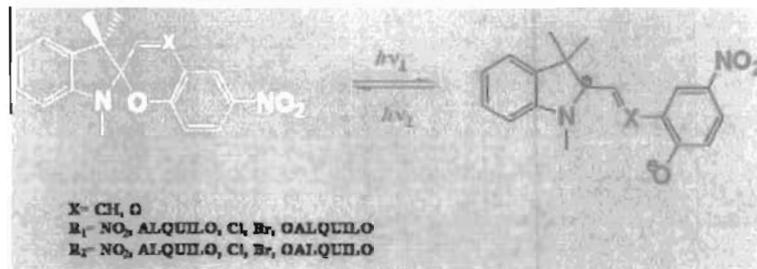


Figura 2.4: Compuesto que basa su actividad fotocromática en reacciones $4n + 2$.

cargados y descargados por la incidencia de las diferentes longitudes de onda de radiación que absorben este tipo de polímeros [20], se pueden tomar dos direcciones distintas en el cambio de polaridad de los enlaces [21].

Algunos de los polímeros, sus enlaces, su estado base y su estado excitado son los que a continuación se presentan en las figuras 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8.

B) Reacciones de cicloadición

Otros compuestos que basan su actividad fotocromática en reacciones Pericíclicas son aquellos que por la radiación electromagnética recibida le dan una polaridad a las partículas y esto hace que algunos enlaces se rompan y generen uniones con diferente átomos generando diferentes enlaces [22], algunos ejemplos de este tipo de compuestos son los que se esquematizan en las figuras 2.9 y 2.10

En el cuadro 2.1 se muestra un resumen de los principales polímeros fotocromáticos y sus propiedades en los cuales basan su actividad fotosensible.

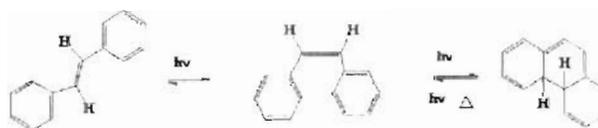


Figura 2.5: 1,2-Dirarileteno.

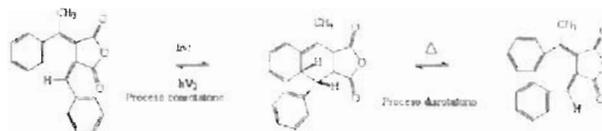


Figura 2.6: 3,4 Dialquiliden-2,5-furandiona.

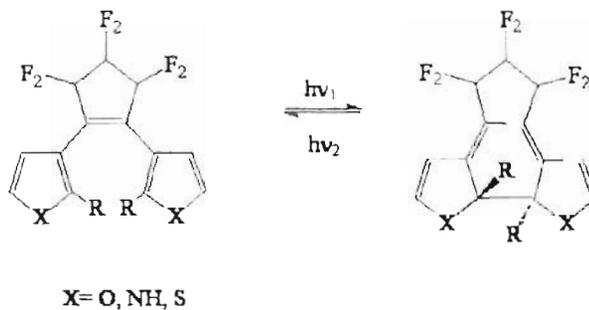


Figura 2.7: Diarylperfluoro ciclopentenos.

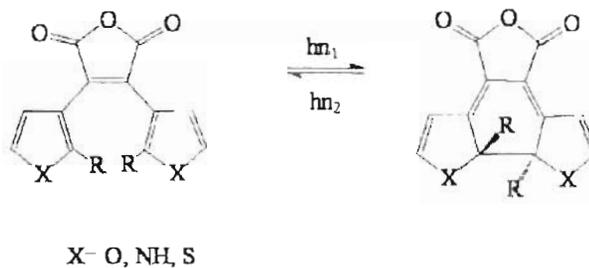


Figura 2.8: Anhídridos diaril maléicos.

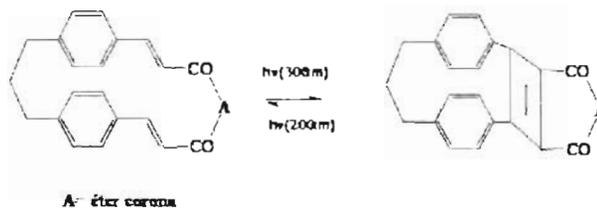


Figura 2.9: Biscinamatos

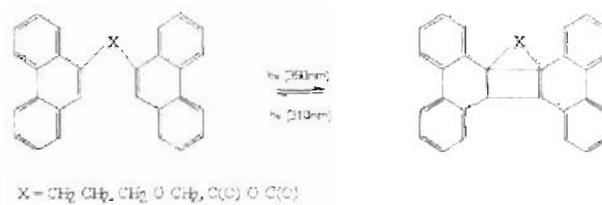


Figura 2.10: Bis fenantrenos

Propiedad en la que se basa	Tipo de familia química	Ejemplo
Isomería E-Z	Estilbenos Defenilpolienos Azo compuestos	
Reacciones basadas en sistemas $4n + 2$	Hexatriones Espiropiranos Aniones pentadienilo	
Reacciones Pericíclicas a) Reacciones electrocíclicas b) Reacciones de cicloadición	Fulgides Fenantrenos Acenaftilenos Bisfenantrenos	

Cuadro 2.1: Principales compuestos fotocromáticos y propiedad química en la cual se basa su actividad fotosensible.

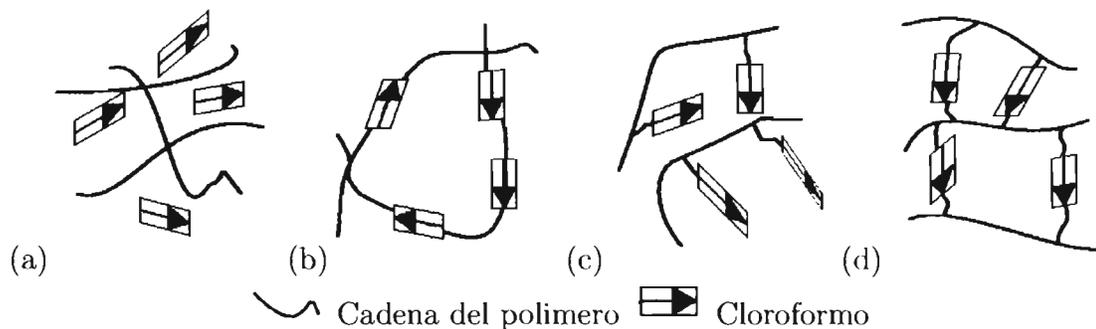


Figura 2.11: Diferentes formas de union del cromoforo Dr1 en el polímero PMMA, (a) De forma "huésped" (b) Unido en la cadena (c) Con un grado de libertad (d) Sin libertad.

2.3. Polímeros utilizados para el desarrollo de este trabajo.

Se trabajó con dos polímeros distintos, el primero es el polímero Azobenceno, el PMMA-DR1. El segundo polímero es de la familia de los Espiropiranos. Es un polímero sintetizado en el CIQA (Centro de Investigación en Química Aplicada de Saltillo Coahuila) y del cual se estudiaron dos muestras: una en solución y la otra liofilizado.

2.3.1. El polímero PMMA-DR1.

Este polímero de la familia de los Azo compuestos está formado por una matriz polimérica, el **polimetilmetacrilato** (PMMA) y una partícula activa, el cromóforo **Dispersed Red one** (DR1).

El PMMA no reacciona por si solo a la radiación de la luz visible, necesita del cromóforo DR1 para que cambie su estructura molecular al recibir una energía determinada de luz visible [1]. El cromóforo cambia con la polarización de la luz que el polímero absorbe, se hace incidir luz polarizada y cambia de un estado trans a un estado cis como se muestra en la figura 2.13. Al momento de hacer incidir la misma longitud de onda pero con una polarización perpendicular a la primera incidencia luminosa, el polímero compuesto con el cromóforo cambia de un estado cis a un estado trans, o también con la temperatura puede regresar al estado base de este sistema fotosensible, a mayor temperatura mas rápido cambia al estado trans [1].

Este tipo de polímero puede ser sintetizado de maneras distintas tal y como se muestra en al figura 2.11. El caso mas simple es la disolución de la matriz con el cromóforo (huésped). La unión en cadena es en la que el cromóforo se liga a la cadena del polímero. Otra forma es que el cromóforo se ligue al polímero de un extremo, quedando el otro extremo colgante. Finalmente, uniendo diferentes cadenas de PMMA mediante los extremos del cromóforo.

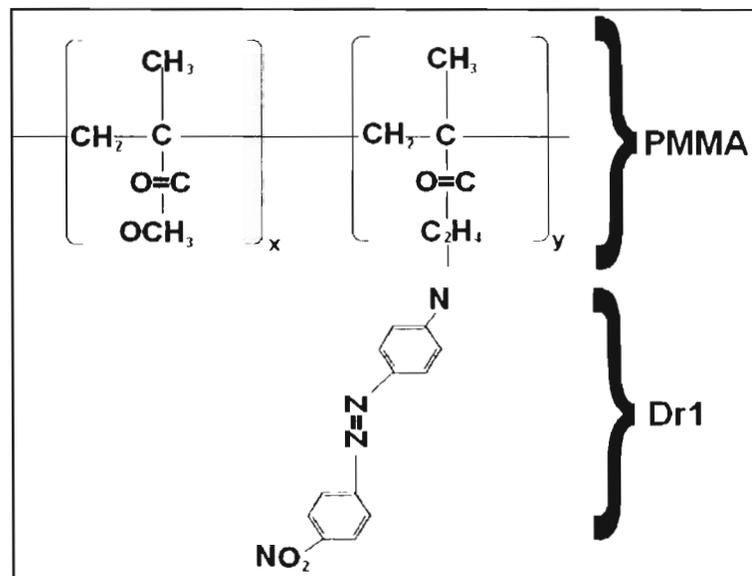


Figura 2.12: Estructura química del polímero PMMA-Dr1

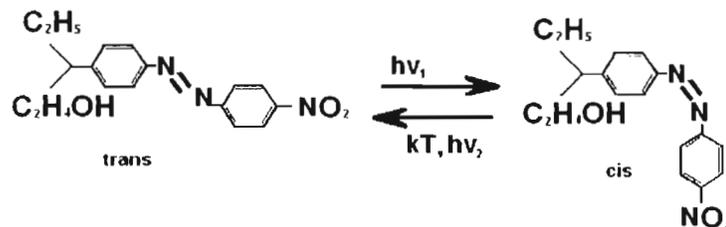


Figura 2.13: Reacción molecular del cromoforo Dr1.

La estructura química del polímero PMMA-DR1 esta compuesta de la forma que se observa en la figuras 2.12, la cual representa los elementos químicos que contiene cada partícula de la union entre el polímero PMMA y el cromoforo DR1 [3].

En el laboratorio, se trabajó con el PMMA y el DR1 disueltos. Este polímero sólo se utilizó para calibrar el sistema de caracterización, debido a que ya se conocían sus propiedades ópticas [1].

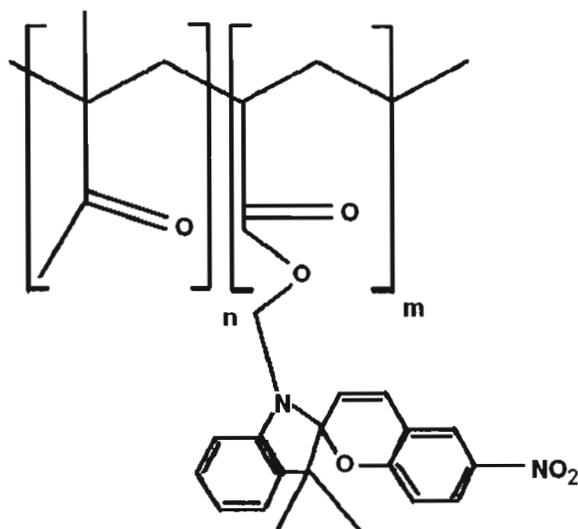


Figura 2.14: Estructura química del polímero Mic 1.

2.3.2. Polímero Mic-1 del CIQA.

El nombre de Mic-1 fue asignado por el investigador que elabora este polímero fotocromático, y se le asignó este nombre por ser una microemulsión. El nombre de Mic 1 se utiliza en todo el texto de esta tesis para referirnos a este polímero.

Este polímero fotosensible es una microemulsión de copolímero de metilmetacrilato y un monómero fotocromático, su nombre químico es metilmetacrilato-co-2-(metacriloxietil) 6-nitro-3,3-dimetilspiropiranindolina. Esta muestra tiene un contenido de sólidos de un 25 % y un ancho de partícula de 20 nm, este ancho de partícula es lo innovador en este tipo de polimerización.

El polímero presenta una estructura química como la que se presenta en la figura 2.14, pertenece a la familia de los Espiropiranos que basan su reacción fotosensible en sistemas $4n+2$ [13] que consiste en cambiar la dirección del momento dipolar con respecto a la luz que absorbe [23], que generalmente es radiación ultravioleta cercano, uniendo una parte de la estructura química, generando un nuevo enlace $4n+2$. Esto provoca el cambio de índice de refracción y también provoca una coloración en el compuesto. Irradiando el polímero con una longitud de onda diferente, este se decolora y regresa al estado base en el que el momento dipolar se encontraba antes de la primera radiación. Por lo general, en estos polímeros la longitud de onda que decolora se encuentra dentro de la banda del visible, este mecanismo también se puede lograr dejando al polímero a temperatura ambiente [13].

Un esquema gráfico de este fenómeno físico en el que se cambia el momento bipolar de una parte de los compuestos y se forma un nuevo enlaces es el que se muestra en la figura 2.15.

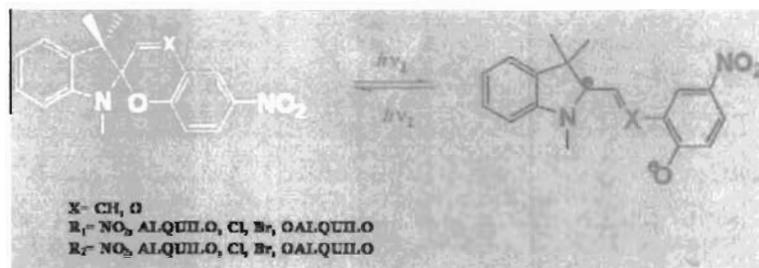


Figura 2.15: Esquema de la reacción molecular del polímero Mic 1.

Capítulo 3

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLÍMEROS FOTOCROMÁTICOS

Primero se hicieron mediciones de una película delgada de PMMA DR1 para calibrar el primer montaje experimental debido a que las propiedades ópticas de este polímero ya han sido estudiadas [1]. Después de haber implementado el montaje experimental, se prosiguió a caracterizar el polímero Mic-1, tanto en solución como en película delgada.

A continuación se describe la forma en que se elaboraron las películas delgadas para poder medir las propiedades ópticas de los polímeros fotocromáticos como PMMA DR1 y el Mic-1 (liofilizado).

3.1. Elaboración de las películas delgadas de polímeros fotosensibles.

3.1.1. Películas de PMMA-DR1

Como primer paso, se elabora el polímero PMMA-DR1, esto se hace en una campana, con todas las medidas de seguridad necesarias establecidas en un laboratorio de química, debido a que los productos utilizados son dañinos para la salud. Se limpian los sustratos en un vaso de precipitado con jabón y agua. El jabón es un tensioactivo desengrasante. Se calienta la sustancia jabonosa a tal grado que alcance el estado de ebullición. Los sustratos se colocan de manera que el burbujeo del agua jabonosa toque las dos caras del sustrato. Después, los sustratos se enjuagan dejando correr agua desionizada por un periodo de 10 minutos. Finalmente, los sustratos se secan con nitrógeno comprimido para evitar que les quede agua. El PMMA y el DR1 se encuentran en fase sólida (polvo).

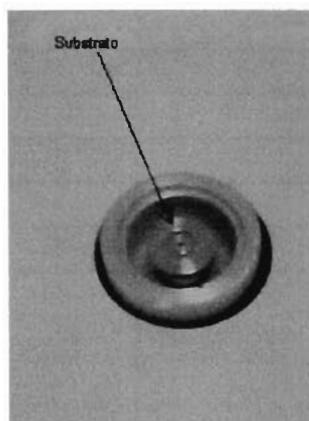


Figura 3.1: Centrifugado del polímero PMMA DR1.

Al PMMA se le agrega el cromoforo (DR1) en un 35 % molar. Para formar una solución, se utiliza como solvente el Tricloroetano 1,1-2. Tomando en cuenta que la densidad del PMMA-DR1 es de $48 \frac{gr}{lt}$ y del Tricloroetano 1,1-2 de $1,44 \frac{gr}{ml}$. La solución preparada se agita aproximadamente 12 horas, en un agitador magnético.

La forma en la que se deposita una película del PMMA-DR1 sobre un substrato de vidrio es mediante el sistema de centrifugado. Para esto, se debe tener lo mas limpio posible el substrato, para asegurar una buena adherencia del polímero. Se coloca el substrato en un "spinner", se deposita el polímero con un gotero de medida universal, se depositan las gotas de solución, y se pone a rotar durante un tiempo determinado. En la figura 3.1 se muestra el substrato y la base del spinner. Cabe mencionar que el spinner utilizado para el depósito de muestras películas poliméricas tiene una velocidad fija de $6000 \frac{rev}{min}$ aproximado. Lo que nos permitió hacer 2 depósitos con diferente espesor variando la cantidad de polímero depositado teniendo un tiempo de rotación de 54 segundos en ambos casos. Los espesores obtenidos son $1,13 \mu m$ y $5,47 \mu m$ con un error de $\pm 0,1 \mu m$ aproximadamente.

3.1.2. Películas de Mic-1 liofilizado(en polvo)

De igual manera que el PMMA-DR1, se elaboró la película delgada del Mic-1 para su caracterización. A diferencia del PMMA-DR1, este polímero no se depositó en un spinner ya que al hacerlo, la solución no tuvo ninguna adherencia. Esto debido a que, como se mencionó anteriormente, el spinner con que se contaba gira con una velocidad fija. Solo se hizo un deposito y el espesor obtenido fue de $65 \mu m$. La solución del Mic-1 liofilizado se formó disolviéndolo en el Tricloroetano 1,1-2. La cantidad de solución preparada se hizo tomando en cuenta que la densidad del tricloroetano 1,1-2 es de $1,44 \frac{gr}{ml}$ y del Mic-1 liofilizado de $1,19 \frac{gr}{ml}$.

En la figura 3.2 se muestra el polímero Mic-1 liofilizado depositado en un substrato de vidrio.

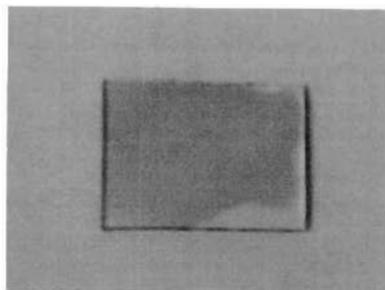


Figura 3.2: Mic-1 depositado en un substrato de vidrio.

Capítulo 4

ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA

Para la caracterización de los polímeros fotocromáticos se utilizaron cuatro técnicas de Espectroscopía diferentes.

Primero; se determinó la transmitancia. Con el análisis del resultado obtenido de esta técnica experimental se implementó un segundo montaje experimental, al que llamamos como Sonda y Bombeo. Al segundo montaje se le añadieron los elementos necesarios para tener lo que llamas un montaje de Sonda y dos Bombas. Para finalizar se implementó un sistema para medir en tiempo real los cambios ocurridos en los polímeros fotosensible. Todas las muestras fueron medidas a temperatura ambiente.

4.1. Montajes Experimentales.

Con el fin de hacer mediciones de transmitancia de los polimero fotocromáticos se elaboró el montaje experimental que se muestra en la figura 4.1.

Se utilizó como fuente de luz una lámpara con un bulbo de Halógeno. La luz se dispersa a través de un monocromador Sciencetech modelo 9010 con serial 1246 de 500 nm de distancia focal. La luz monocromática fue interrumpida mecánicamente y de manera periódica por un chopper Stanford modelo SR540 con una frecuencia de 80 Hz. La señal transmitida se detectó con un fotorresistor de Silicio con un diámetro de 1.1 cm. La señal fue adquirida y al mismo tiempo se le eliminó el ruido con un amplificador Lock-in modelo SR510, el cual transmitía la información a una computadora convencional, en la cual se contaba con un programa en Turbo Pascal para capturar los datos y controlar el monocromador.

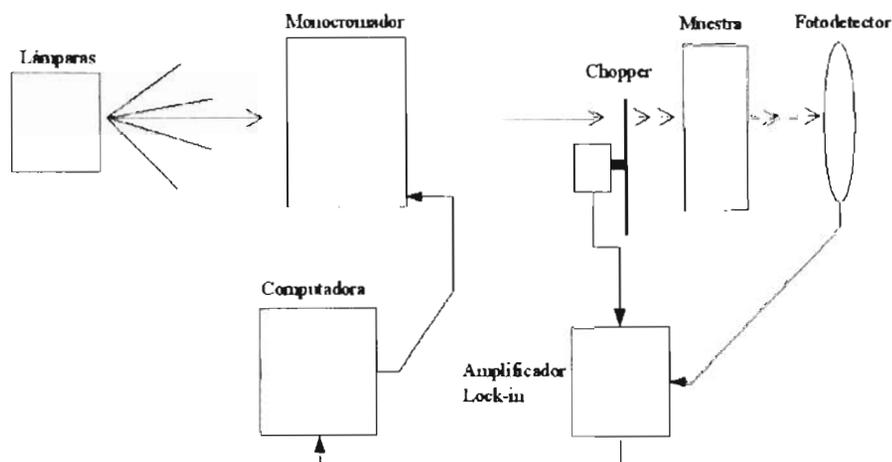


Figura 4.1: Montaje para medir Transmitancia.

4.2. Transmitancia del Polímero PMMA-DR1

4.2.1. Obtención de la Transmitancia.

Como se mencionó anteriormente, la espectroscopía del polímero PMMA-DR1 se utilizó exclusivamente para calibrar nuestro montaje experimental. Este sistema de medición es para determinar la Transmitancia (T). La transmitancia normalizada está dada por la ecuación 4.1.

$$T = \frac{I(l)}{I_0} \quad (4.1)$$

Donde $I(l)$ es la intensidad de la sonda que se transmite por el polímero con espesor l e I_0 es la intensidad de la sonda en $l = 0$.

En la figura 4.2 se muestran los resultados de la medición de la transmitancia del polímero PMMA-DR1. Como se mencionó anteriormente, se caracterizaron dos diferentes películas delgadas de polímeros PMMA-DR1, los espesores son $1,13\mu m$ y $5,47\mu m$ con un error de $\pm 0,08\mu m$ aproximadamente. El rango en longitud de onda resultante de nuestras mediciones está limitado por el rango espectral de la lámpara utilizada que va de 350 a $900nm$.

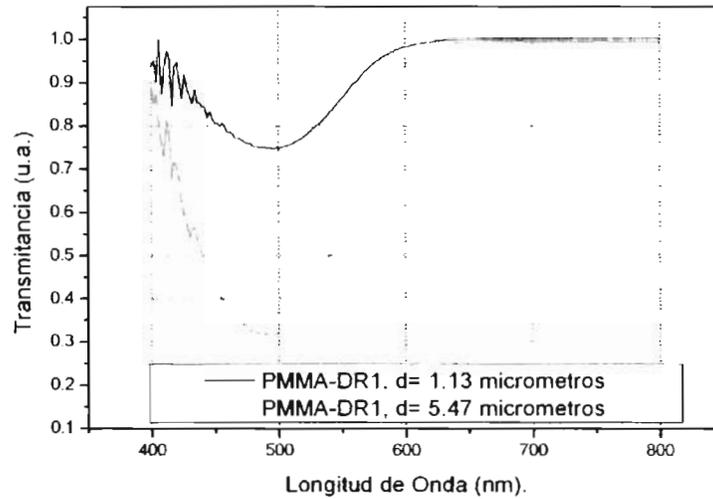


Figura 4.2: Transmitancia del polímero PMMA-DR1 para dos espesores tipo huésped.

4.2.2. Determinación de la Densidad Óptica.

Para observar mas claramente el rango de absorción de los polímero se obtiene la Densidad Óptica utilizando la ecuación 4.2. Otra de las causas por las que se determinar la densidad óptica es por que nos permite la comparación con otros resultados experimentales ya publicados [3].

$$D.O. = \log \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

En donde T está dada por la ecuación 4.1. Substituyendo la ecuación 4.1 en la ecuación 4.2, obtenemos:

$$D.O. = -\log\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) \quad (4.3)$$

Con los resultados de la transmitancia del polímero PMMA-DR1 operándolos en la ecuación 4.3 se obtuvieron los datos graficados que se observan en la figura 4.3.

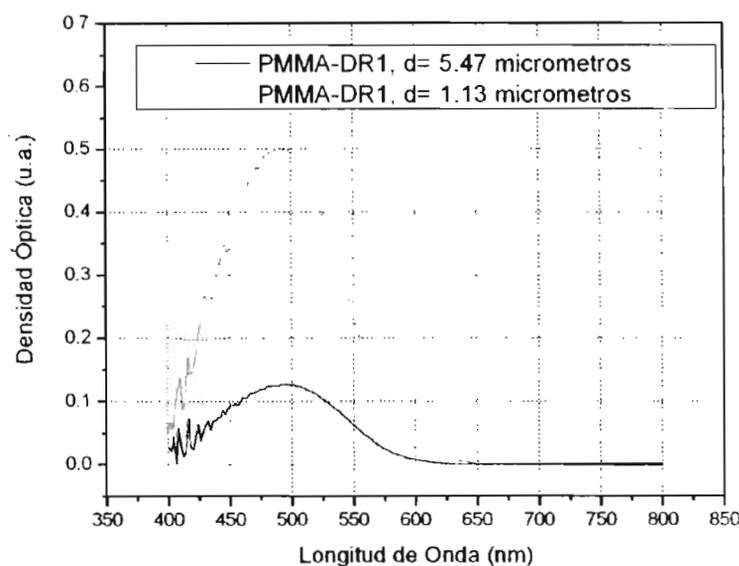


Figura 4.3: Densidad óptica del polímero PMMA Dr1.

La elaboración del PMMA-DR1 se comparó con la referencia [3]. Ellos elaboraron el polímero de tal forma que el Dispersed red one se unió al polímero PMMA con un grado de libertad como se muestra en la figura 2.11c, a diferencia que que nosotros utilizamos la forma mas sencilla para su elaboración, la cual es de tipo "huésped". El espesor de la película delgada que ellos obtuvieron es de $0,21\mu m$, los espesores que nosotros obtuvimos son de $1,13\mu m$ y $5,47\mu m$. Los datos mencionados son la única diferencia de elaboración entre los publicados y los nuestros.

En la referencia [3] se encuentra la gráfica de la figura 4.4, la cual se utiliza para comparar nuestros resultados gráficos. Si comparamos la figura 4.3 con la figura 4.4 podemos ver que el rango de longitudes de onda en la que absorbe el polímero es igual en ambos casos, y que va de $400nm$ a $600nm$ aproximadamente. Se puede observar también que la amplitud en nuestros resultados es menor a la amplitud de la gráfica publicada en el rango de $450nm$ a $500nm$, esto debido a la diferencia de espesores utilizados.

4.2.3. El Coeficiente de Absorción.

Se determinó el coeficiente de absorción (α) en base a la ecuación 4.4 y a los espesores de las dos películas polimericas caracterizadas. Este resultado se muestra en la figura 4.5.

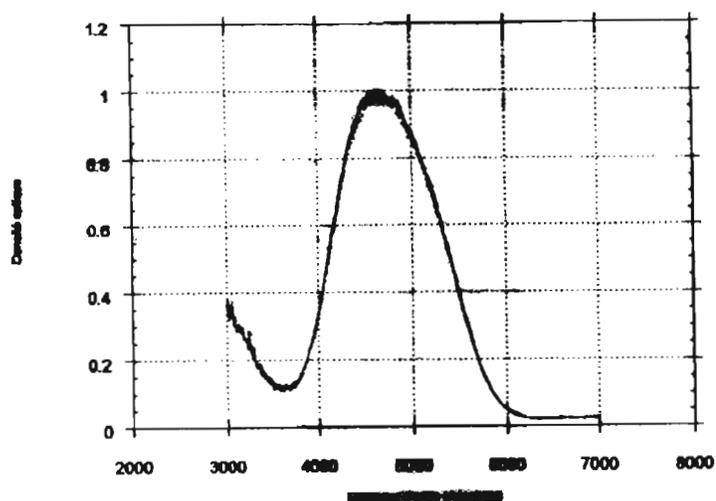


Figura 4.4: Espectro de Absorción de una película de PMMA-DR1, tomado de la referencia [3].

$$O.D. = 0,434al \quad (4.4)$$

La estimación del coeficiente de absorción nos permite observar que no coinciden exactamente los dos espectros correspondientes a diferentes espesores de polímero. Se puede tomar en cuenta el margen de error en la medición de espesores y este es considerable, ya que el depósito de la película delgada de este polímero no es homogénea, y las mediciones fueron con un perfirómetro. Se midieron en tres diferentes lugares de la película y se hizo un promedio.

Con todas las comparaciones anteriores podemos deducir que el montaje experimental y el análisis matemáticos están en el margen de lo correcto para poder caracterizar los polímeros elaborados y otorgados por el CIQA.

4.3. Transmitancia del Polímero Mic-1

Debido a los resultados obtenidos con el polímero PMMA-DR1 y a que el montaje estaba adaptado para medir películas delgadas depositadas en un vidrio, se optó por estudiar primero el Mic-1 Liofilizado, ya que este después de ser depositado, contaba con las cualidades para poder caracterizarlo en el montaje experimental ya descrito. Después de

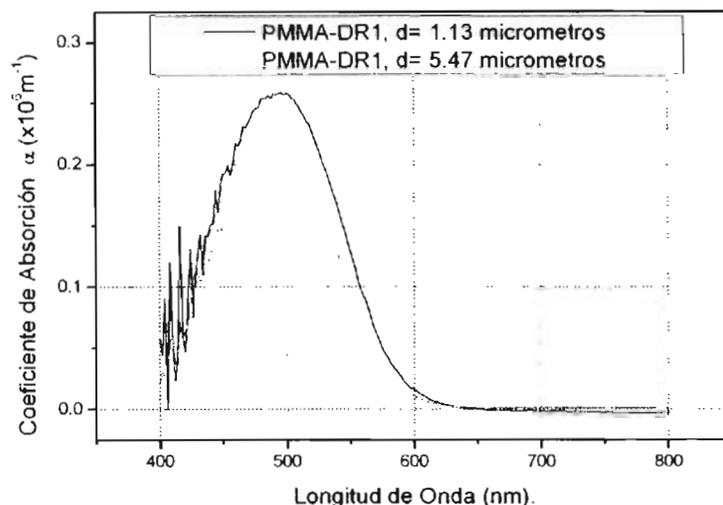


Figura 4.5: Aproximación del Coeficiente de Absorción del polímero PMMA-Dr1.

la caracterización del polímero Mic-1 liofilizado, se ajustó el montaje experimental para poder caracterizar el polímero en solución.

Las primeras mediciones que se hicieron del polímero en solución fueron en una probeta como se muestra en la figura 4.6 (a), pero por la forma cilíndrica se generaron problemas de medición. El resultado de estas mediciones se muestra en la figura 4.7. Se pueden observar dos diferentes mediciones de transmitancia que difieren entre sí, esto se debió a lo cilíndrico de la probeta que dificultaba enfocar la luz en el mismo punto en cada medición. También afectaba la dispersión de la luz al pasar por ambos medios, la probeta y el polímero. Para mejorar esto se necesitaban superficies planas y se optó por depositar el Mic-1 en solución entre un porta objetos y un cubre objetos como se muestra en la figura 4.6(b).

El análisis de los resultados del Mic-1 tanto liofilizado como en solución se hacen a la par, para poder comparar los resultados.

Utilizando este método de depósito para el polímero Mic-1 en solución, entre un porta objetos y un cubre objetos, se cristalizaba después de aproximadamente 3 horas de haberse depositado, por lo que era necesario caracterizarlo rápidamente.

De igual manera que el PMMA-DR1, en esta ocasión se obtuvo la Transmitancia del polímero Mic-1 liofilizado (figura 4.8) y en solución (figura 4.9). La densidad óptica del Mic-1 se presenta la figura 4.10 para el polímero liofilizado y en la figura 4.11 para el polímero en solución. Observando los datos graficados se puede deducir que en donde absorbe en mayor cantidad este polímero es en el ultravioleta cercano, entre 350nm (limitación de la lámpara de tungsteno) a 450nm . En esta región se puede ver una curva de absorción considerable en ambos casos.

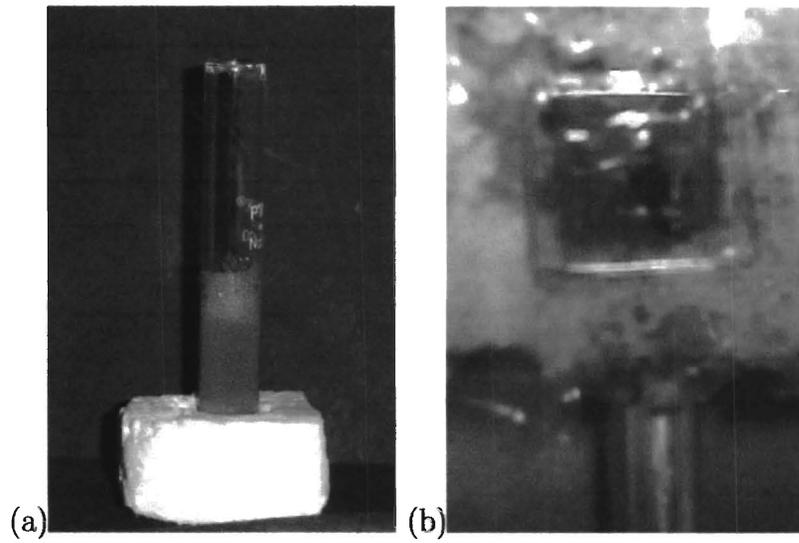


Figura 4.6: Mic-1 en solución (a) depositado en una probeta y (b) depositado entre un porta objetos y un cubre objetos.

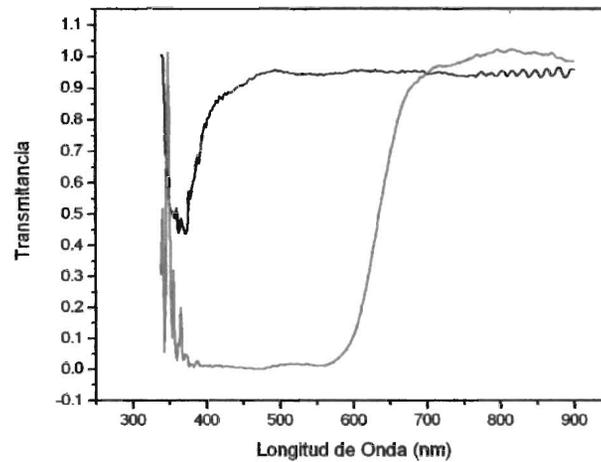


Figura 4.7: Diferentes mediciones de transmitancia del polímero Mic-1 en solución depositado en una probeta.

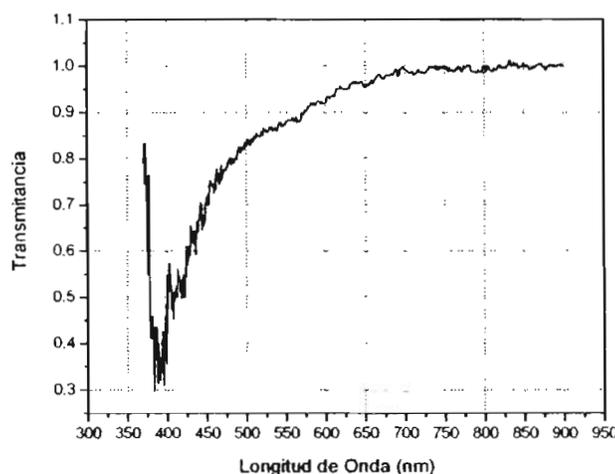


Figura 4.8: Transmitancia del polímero Mic-1 Liofilizado.

De esta forma, el estudio en transmitancia nos permite determinar la banda de absorción del polímero Mic-1, y de acuerdo a lo que se menciona en la sección (2.2.2) éste polímero deberá cambiar su estructura molecular al ser irradiado con longitud de onda dentro de esta banda de absorción (U.V.).

De aquí la necesidad de implementar lo que llamamos el montaje de Sonda y Bombeo que nos permitirá observar el comportamiento espectral del polímero Mic 1 cuando se irradiado con luz U.V. (bomba) mientras se registra la transmitancia para la luz blanca (sonda).

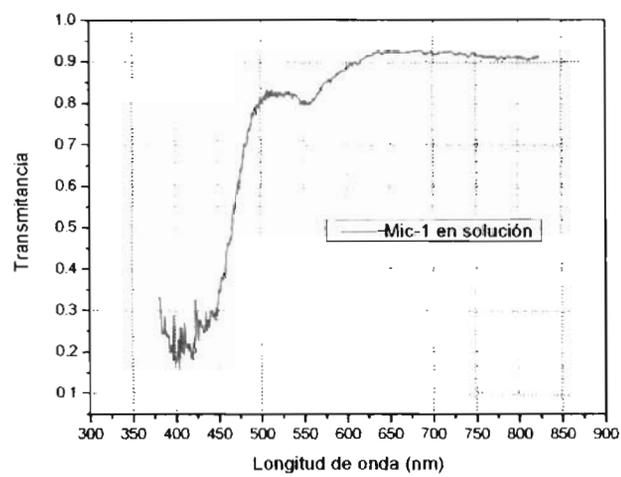


Figura 4.9: Transmitancia del polímero Mic-1 en solución.

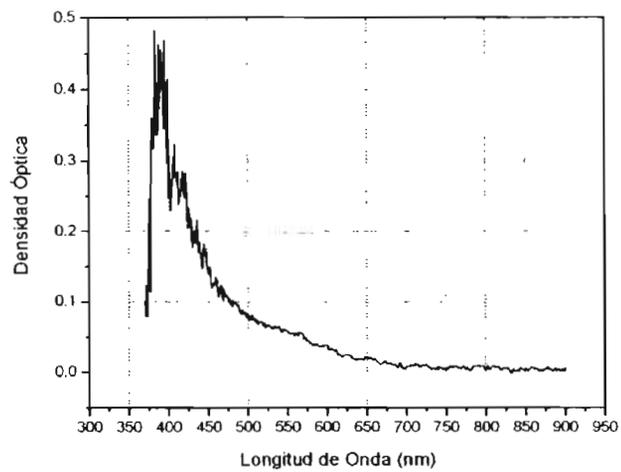


Figura 4.10: Densidad Óptica del polímero Mic-1 Liofilizado.

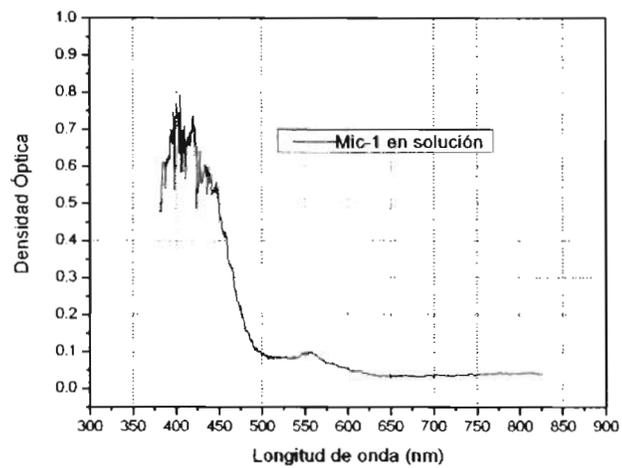


Figura 4.11: Densidad Óptica del polímero Mic-1 en solución depositado entre un portaobjetos y un cubreobjetos.

Capítulo 5

ESPECTROSCOPIA DE "SONDA Y BOMBEO"

5.1. Montage Experimental

La Sonda es la señal de referencia para la caracterización de los polímeros fotocromáticos y la Bomba es, la cual; mediante la obtención de las gráficas resultantes de las mediciones de transmitancia y el análisis de la Densidad Óptica, se observó que el polímero absorbe en el rango de ultravioleta cercano, la cual se prosigió a incidir luz en ese rango, pero como no se contó con un laser o alguna lámpara que radie en este rango específicamente, se tubo que utilizar una lámpara de Xenon, para obtener la radiación que se deseaba se colocó un filtro pasa-bajos de 400 nm, esto se puede observar en la figura 5.1, todos los demás instrumentos utilizados son los mismos que el montage experimental anterior. La luz es incidida de la bomba con espejos superficiales a un ángulo de 25° aproximadamente de la normal de la muestra y se enfoco en con una incidencia en la muestra de un diámetro de 30mm. aproximadamente con una lente de cuarzo comercial, en una incidencia continua.

5.2. Cambios en el polímero Mic-1 con respecto a la radiación de Ultravioleta cercano.

De la medición de Bomba y Sonda, y procesando los datos obtenidos de la transmisión para obtener la densidad óptica en el polímero Mic-1, liofilizado y en solución, se obtuvo los datos que gráficamente se observan en las figuras 5.2 y 5.3, en estas figuras se puede observar el cambio de absorción, en el rango de longitud de onda aproximadamente entre 525nm y 625nm, se ve como la amplitud cambia de una forma considerable. También se puede ver que en ambos casos es consistente el cambio de densidad óptica en cuanto a la

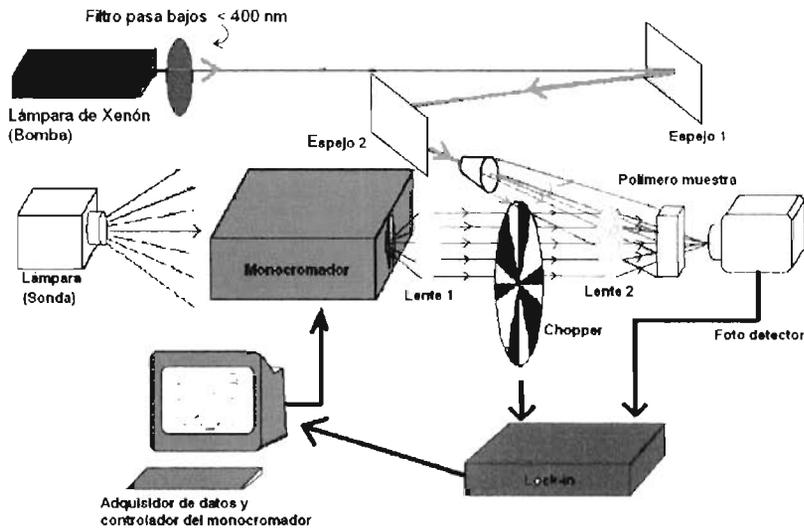


Figura 5.1: Montaje experimental para medir los cambios de los polímero después de incidir luz ultravioleta.

amplitud, no se desplaza en longitud de onda [26]. En las figuras 5.4 y 5.5 se observa el polímero antes (a) y después (b) de la incidencia con la bomba de luz ultravioleta, para cada caso, Mic-1 liofilizado (figura 5.2) y Mic-1 en solución (figura 5.3). Se puede ver también como cambia el color del polímero, de esto se puede denotar que el polímero cambio su estructura molecular debido a la incidencia de la luz ultravioleta, esto reafirma los resultados obtenidos en las figuras 5.2 y 5.3. Pero no se puede deducir que es un polímero fotocromico.

5.3. Recuperación natural del polímero Mic-1 Liofilizado.

Para que sea un polímero con propiedades fotocromicas tiene que cambiar de su estado base a un estado excitado y del estado excitado regresar al estado base. Una forma de saber si el polímero tiene propiedades fotocromicas es la siguiente: Después de que le polímero es excitado con luz ultravioleta, se deja que por medio de la temperatura ambiente y por la naturaleza del polímero regrese "por si solo" al estado en el que se encontraba antes de haberle incidido la luz ultravioleta, su estado base. Este mecanismo no lo podemos medir con el polímero Mic-1 en solución debido a que se cristaliza, después de 3 horas y esto no permite medir el fenómeno de recuperación natural. Este proceso de recuperación se puede observar en la figura 5.6. En esta gráfica se observa el comportamiento de la densidad óptica conforme transcurre el tiempo después de haber insidido luz ultravioleta al polímero.

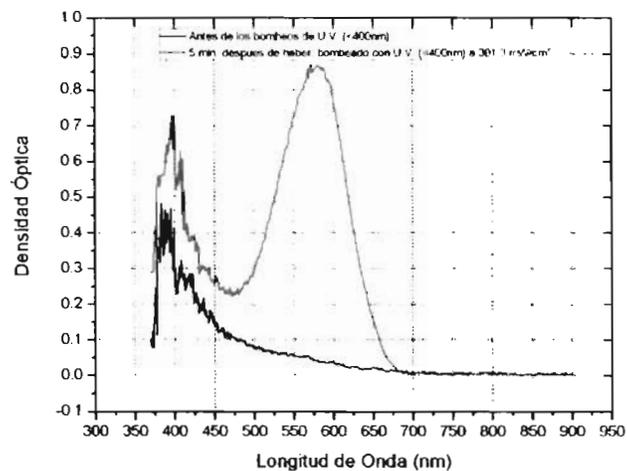


Figura 5.2: Densidad óptica del polímero Mic-1 liofilizado antes del bombeo de luz ultravioleta y después de 5 minutos de irradiación.

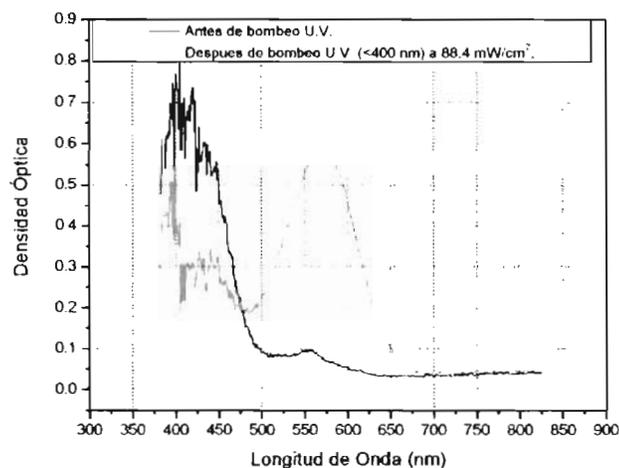


Figura 5.3: Densidad óptica del polímero Mic-1 en solución antes del bombeo de luz ultravioleta y después de 5 minutos de irradiación.

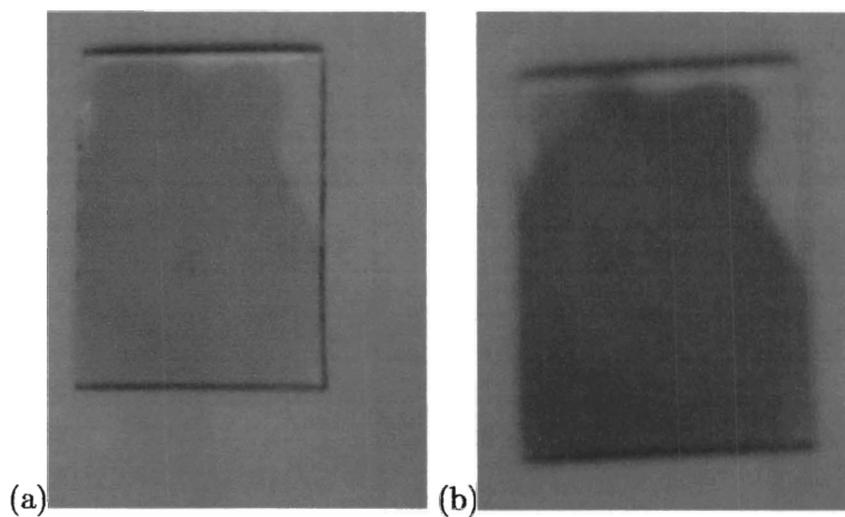


Figura 5.4: Polímero Mic-1 liofilizado antes (a) y después (b) de la incidencia de luz ultravioleta.

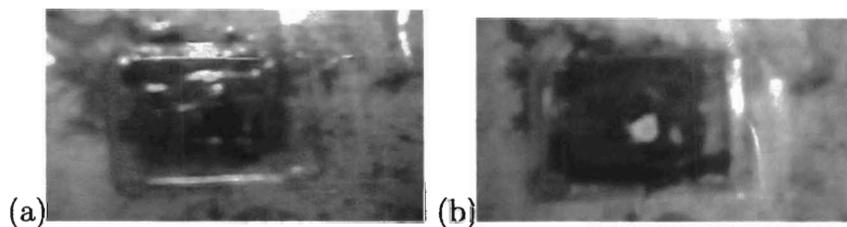


Figura 5.5: Polímero Mic-1 en solución antes (a) y después (b) de la incidencia de luz ultravioleta.

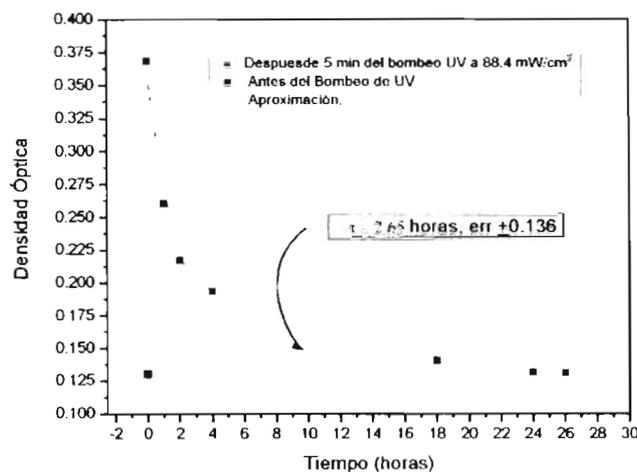


Figura 5.6: Recuperación de la densidad óptica del polímero Mic-1 a temperatura ambiente para una $\lambda = 588 \text{ nm}$.

Se dejó en una cámara oscura durante un determinado tiempo, y ciertas horas se le hizo mediciones de transmitancia y a los datos obtenidos se les hizo una aproximación con la ecuación 5.1. Con esta aproximación se puede conocer el tiempo aproximado que tarda el polímero en regresar a su estado molecular base de manera espontánea.

$$Y = Y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{\tau}} \quad (5.1)$$

Los datos resultantes de la aproximación son: $Y_0 = 0,13794$, $A_1 = 0,2205$ y el de mayor importancia $\tau = 2,65$, lo que quiere decir que el polímero tarda aproximadamente 2 horas y media en recuperarse en un 70 % a temperatura ambiente, 300 K. Se concluye también que este polímero es fotocromático gracias a que puede cambiar de un estado molecular a otro y regresar al primer estado, como se menciona en el capítulo 2: la molécula del polímero cambia su estructura química, de una forma abierta a una forma cerrada.

Capítulo 6

ESPECTROSCOPIA DE SONDA Y DOS BOMBAS

Para la óptica integrada es interesante poder manipular el fotocromismo del polímero y en tiempos de la menos del orden de mil segundos. Esta manipulación se puede lograr, según la teoría, incidiendo luz con longitud de onda que se encuentre en el rango de absorción que presente el polímero después de haberle incidido luz ultravioleta. En nuestro caso, como se puede observar las figuras 5.2 y 5.3, esta banda de absorción se presenta en el rango de $525nm$ a $650nm$. De aquí surge la idea de agregar otra bomba a nuestro montaje experimental ya instalado (sonda y bomba). Con este nuevo montaje (sonda y 2 bombas) pretendemos reducir el tiempo de decoloración de forma cerrada a forma abierta del material fotosensible. En el laboratorio solo se cuenta con dos lasers con radiación cercana a este rango, uno en $514nm$ y otro en $632,8nm$, el polímero fue expuesto a ambos lasers después de haberle incidido luz ultravioleta. Del resultado visual obtuvimos que el laser rojo ($632,8nm$), de He-Ne, hacía que cambiara el polímero a su color previo a la exposición de ultravioleta y el laser verde ($514nm$) no le afectaba en nada.

6.1. Montage Experimental

Después de haber observado los cambios de los polímeros fotocromáticos con la incidencia de luz ultravioleta, se propuso integrar una nueva bomba al montaje experimental que se muestra en la figura 5.1, la cual por las características de los datos resultantes, que el polímero cambió su densidad óptica en el rango de $520 nm$ a $660 nm$. Se utilizó un laser Melles Griot modelo 05-LHR-925, con una potencia de salida de $30mW$ máxima a una longitud de onda de $632,8nm$. con un diámetro de $4mm$. Se incide de igual manera que la lámpara de xenon, con un ángulo de 25° con respecto a la normal de la muestra. En la figura 6.1 se muestra este montaje experimental. La forma en que se llevan a cabo las mediciones es de manera alterna con cada una de las bombas. Se colocan obturadores

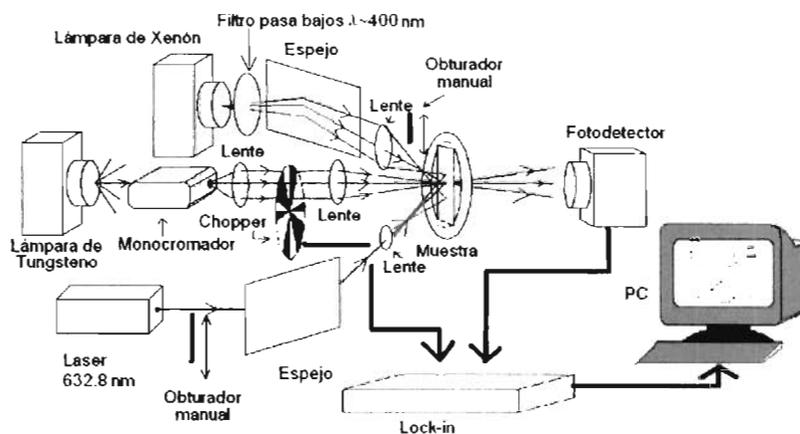


Figura 6.1: Montaje experimental para medir los cambios de los polímeros después de incidir luz ultravioleta y después incidirle luz laser en el 632,8 nm .

manuales a la salida de la lámpara de Xenón y del laser He-Ne, permitiendonos controlar el tiempo de exposición del polímero a las dos diferentes bombas.

6.2. Recuperación del polímero Mic-1 con incidencia laser de He-Ne.

De estos experimentos obtuvimos lo que se muestra en las figuras 6.2 y 6.3, el tiempo de exposición del polímero a las dos bombas es el mismo, la duración es de 5 minutos de exposición para ambos estados del polímero (solución y liofilizado). Comparando la figura 6.2 (liofilizado) con la figura 6.3 (solución), podemos ver que en ambos casos hay una recuperación, pero no es total, debido a la longitud de onda que se utilizó como bomba de recuperación. Sí se tuviera una bomba con longitud de onda aproximada a $575nm$ el polímero a ese tiempo de exposición se esperaría que recuperara totalmente. Otra alternativa de recuperación total es dejando mas tiempo de incidencia de la bomba de recuperación. La recuperación total se podrá ver mas adelante.

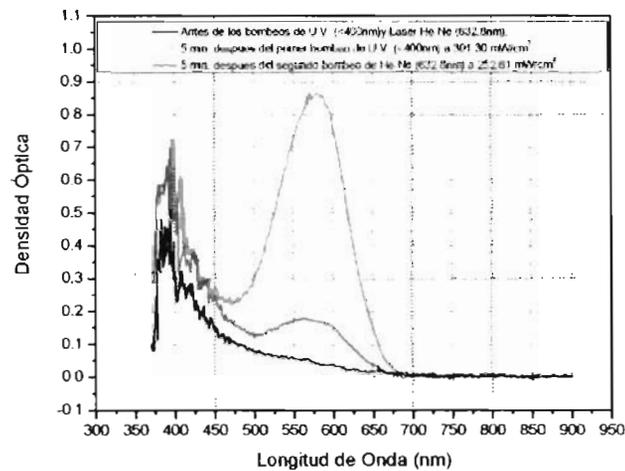


Figura 6.2: Densidad Óptica de la recuperación del polímero Mic 1 liofilizado con una segunda bomba.

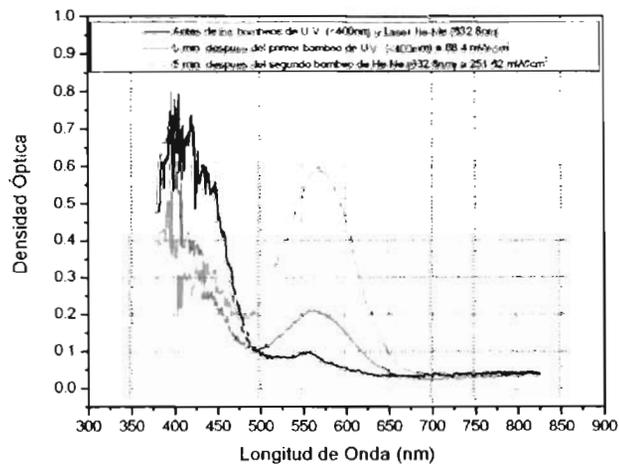


Figura 6.3: Densidad Óptica de la recuperación del polímero Mic 1 en solución con una segunda bomba.

Capítulo 7

ESPECTROSCOPIA EN TIEMPO REAL

7.1. Montaje Experimental

Para ver en tiempo real los fenómenos físicos involucrados en nuestros experimentos se eliminó de los montajes anteriores (figuras 5.1 y 6.1) el monocromador Sciencetech, el Lock in, el chopper y el fotodetector de silicio y solo se utilizó un Espectrofotómetro multicanal CCD HR4000 que tiene un rango de detección de 250 a 1100nm que se manipula con un software comercial. Esto se muestra en la figura 7.1, la luz transmitida de la sonda se enfoca con un objetivo de microscopio a una fibra óptica del mismo fotodetector multicanal, la cual tiene un rango de transmisión de 200 a 1000nm, con código P1000-2-UV/VIs.

7.2. Medición en tiempo real de los cambios estructurales del polímero Mic-1 Liofilizado.

Medimos las reacciones del polímero en tiempo real para poder conocer el tiempo que tarda la molécula en cambiar de una forma estructural a la otra. Una de las mediciones obtenida en tiempo real de todo el proceso de coloración y decoloración en longitud de onda, tiempo y densidad óptica, se puede observar en la figura 7.2. Este espectro se tomó al hacer incidir primeramente, la luz U.V. de la lámpara de xenón con una irradiancia de $280,8mW/cm^2$ durante 2min. aproximadamente. Inmediatamente después de cerrar el obturador de la lámpara se hizo incidir el laser de He-Ne con una irradiancia de $89,63mW/cm^2$.

Podemos apreciar a claridad la recuperación total del polímero graficado, para una sola longitud de onda $\lambda = 518,96nm$, la evolución de la densidad óptica en función del tiempo.

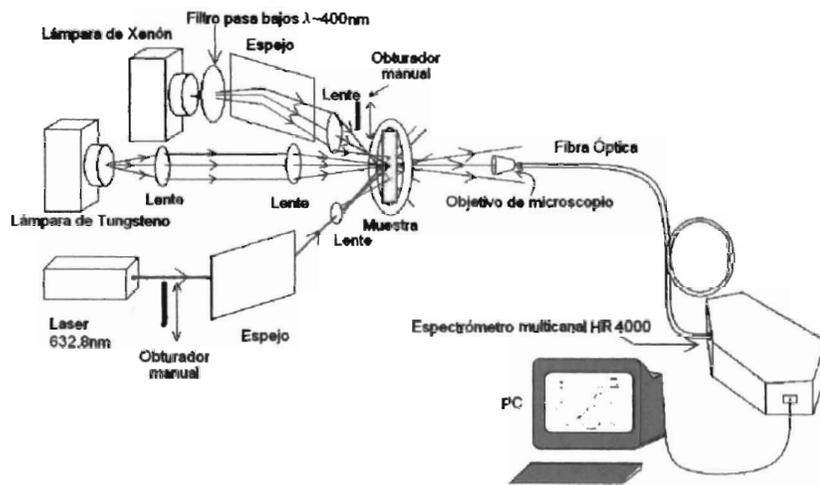


Figura 7.1: Montaje experimental para medir los cambios de los polímeros fotocromáticos en tiempo real.

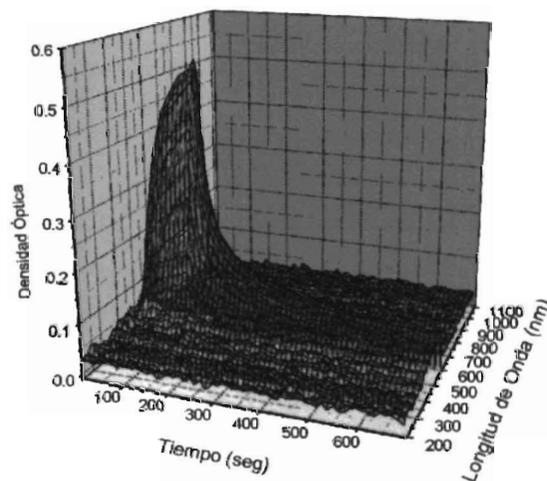


Figura 7.2: Comportamiento de la Densidad Óptica, los primeros 100 segundos aproximadamente corresponden a un bombeo UV a $280,8 \text{ mW/cm}^2$. En el tiempo restante se aplica un bombeo He-Ne con una irradiancia de $89,63 \text{ mW/cm}^2$.

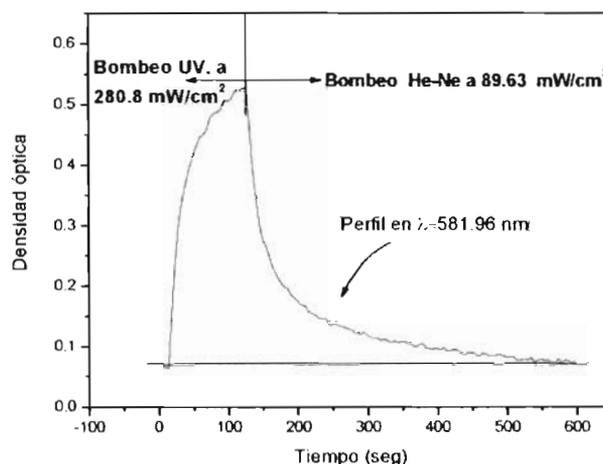


Figura 7.3: Recuperación gráfica del polímero para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$ durante los dos diferentes bombeos.

El resultado se puede observar en la figura 7.3 en donde se marca con una línea vertical el momento en que se retira el bombeo U.V. y se hace incidir sobre la muestra el bombeo He-Ne. De la misma forma se enfatiza con una línea horizontal el nivel de densidad óptica inicial, (al comenzar el bombeo U.V.). Como podemos observar, después de alcanzar la densidad óptica una variación máxima al ser bombeada con el laser He Ne la densidad óptica regresa totalmente a su valor inicial.

7.3. Bombeo con UV a diferentes potencias.

Los resultados que se muestran en la figura 7.2 nos motivan para querer observar y cuantificar el espectro sobre el polímero de hacer incidir diferentes potencias de luz UV cercano. En la figura 7.4 se muestra el cambio de densidad óptica en tiempo real, esto nos facilita la medición del tiempo de reacción de la molécula a la incidencia de luz UV. Lo que se buscó después fue variar la potencia de la luz UV incidente y poder deducir los diferentes tiempos de repuesta de este polímero. que este polímero caracterizan.

Se observa en la figura 7.5 el resultado de hacer incidir diferentes potencias de radiación. Se puede observar un tipo de "colchón" entre cada potencia, en el rango que parece que es lineal y paralela al eje del tiempo (entre 0,2 y 0,6 de densidad óptica), esto es debido a la lámpara de Tungsteno utilizada como sonda de referencia, ya que esta contiene radiación en el rango de luz visible, el cual el polímero absorbe parera cambiar de un estado excitado a su estado base y esto genera una resistencia de las partícula en las diferentes potencias, y

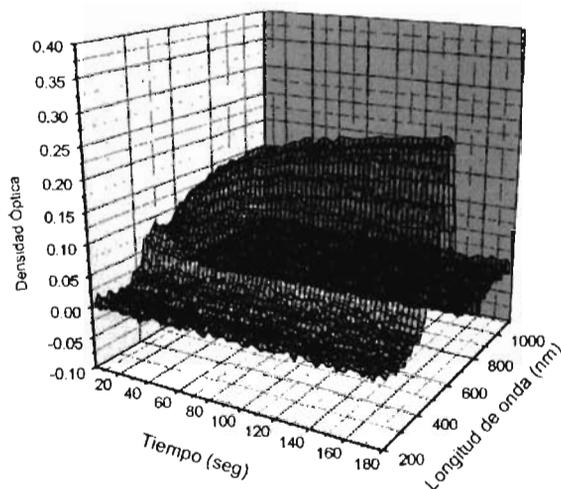


Figura 7.4: Bombeo a $67,5 \text{ mW/cm}^2$ de U.V. (Lámpara Xenón).

también el estado sólido del polímero genera que el material presente este "colchón" ya que las partículas están más unidas y el cambiar de forma abierta a cerrada es más tardado por su libertad de movimiento, esto se puede comparar con la figura 7.6 del polímero Mic-1 en solución.

De igual manera, se analizó el cambio en densidad óptica del polímero Mic-1 en solución cuando es irradiado con diferentes potencias de luz ultravioleta en tiempo real. El resultado se observa en figura 7.6, y como se mencionó anteriormente, las variaciones de potencias generan un "colchón", el cual es generado por la sonda, la cual contiene luz visible y se ha explicado anteriormente, pero en comparación de los resultados de este polímero pero liofilizado, el "colchón" es menor. Creemos que este comportamiento se debe a que en el polímero en solución las partículas fotocromáticas tienen mayor libertad para cambiar de un estado base a un estado excitado y viceversa que cuando lo medimos en estado sólido.

7.3.1. Tiempos de excitación a diferentes potencias de luz ultravioleta.

En el análisis de los distintos tiempos de respuesta de las películas poliméricas respecto a las diferentes potencias de luz UV que se le hacen incidir, se utilizó la aproximación exponencial de la ecuación 5.1. Este análisis arroja los resultados graficados en la figura 7.7 como una línea continua de color negro, y de la aproximación de todas las potencias en la misma longitud de onda, se obtuvieron los tiempos graficados en la figura 7.8.

La figura 7.8 muestra el tiempo que se lleva la molécula activa en pasar de una estructura abierta a una estructura cerrada (Capítulo 2). Estos resultados corresponden a un

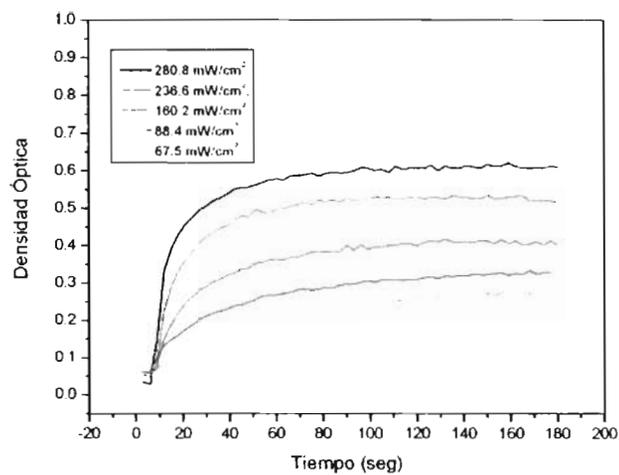


Figura 7.5: Bombeo del polímero Mic-1 liofilizado a diferentes potencias de U.V. (Lámpara Xenón) para una $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.

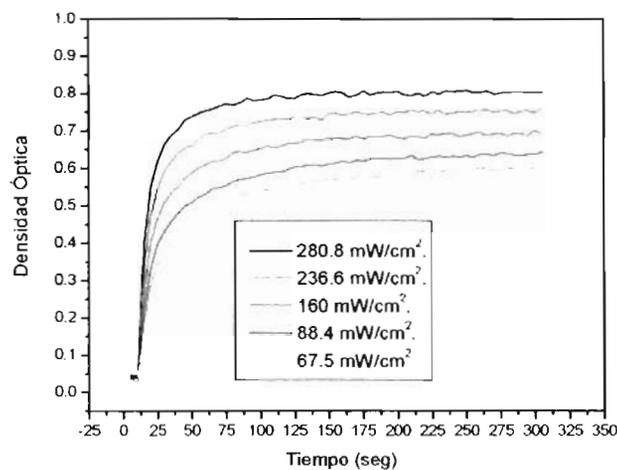
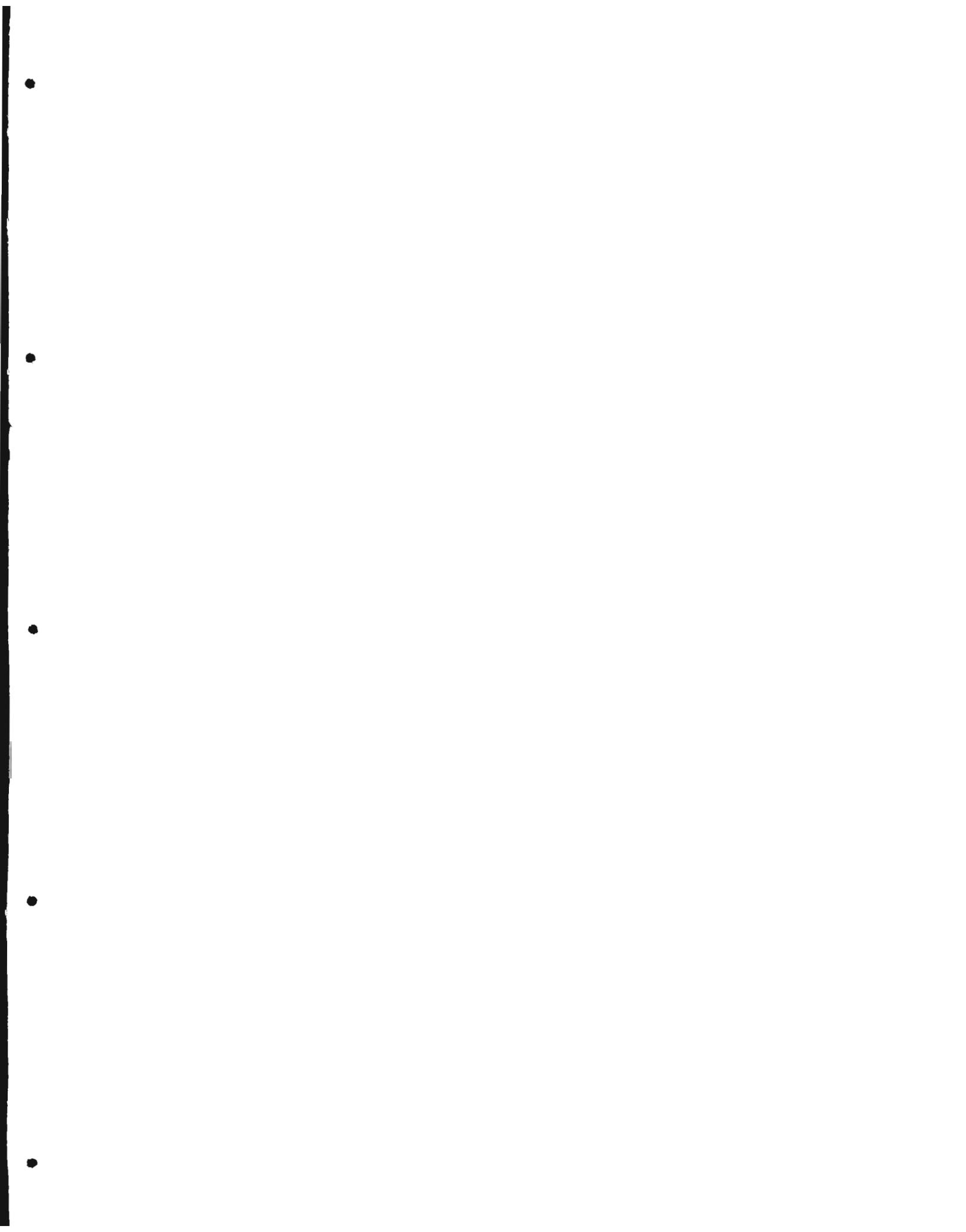


Figura 7.6: Bombeo del polímero Mic-1 en solución a diferentes potencias de U.V. (Lámpara Xenón) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.



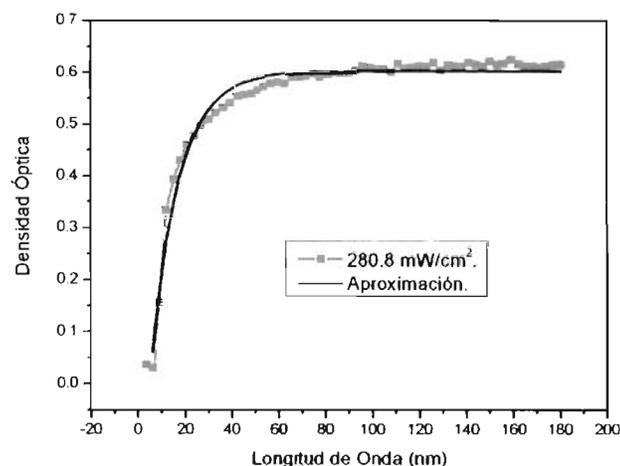


Figura 7.7: Aproximación del cambio de densidad óptica en tiempo real para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.

70% del cambio total cuando se hacen incidir diferentes intensidades de luz ultravioleta al polímero[10]. También se gráficán las aproximaciones de cada uno de los puntos experimentales, cada punto representa las diferentes potencias. El color para cada punto de esta gráfica es el mismo utilizado para cada curva en la figura 7.5.

Las aproximaciones que se hicieron para analizar los tiempos de coloración del polímero en estado sólido son las mismas utilizadas para caracterizarlo en solución. La figura 7.9 muestra los resultados de los tiempos aproximados para cada una de las potencias incidentes de luz UV en el Mic-1 en solución. y de igual forma, el color de cada punto corresponde a la curva de las diferentes potencias, contra densidad óptica, de los cambios en el polímero en solución (figura 7.6).

Por los resultados obtenidos de los tiempos de coloración con respecto a los cambios de potencia del haz UV incidente se deduce que existe una relación entre el índice de refracción n (cantidad macroscópica) y la polarizabilidad de un ensamble de moléculas (cantidad microscópica) que se le conoce como ecuación de Lorentz-Lorentz([25]) y esta dada como sigue:

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{\rho N_{av} \sum_k n_k \bar{\mu}_k}{3M_0 \epsilon_0} \quad (7.1)$$

En donde N es el número de Avogadro, M_0 , es el peso molecular del polímero, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío, ρ es la densidad del polímero, k son los k -ésimos

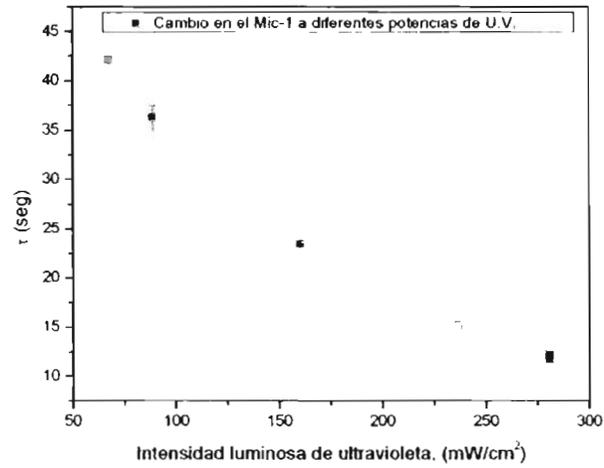


Figura 7.8: Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 liofilizado para diferentes potencias de un bombeo UV.

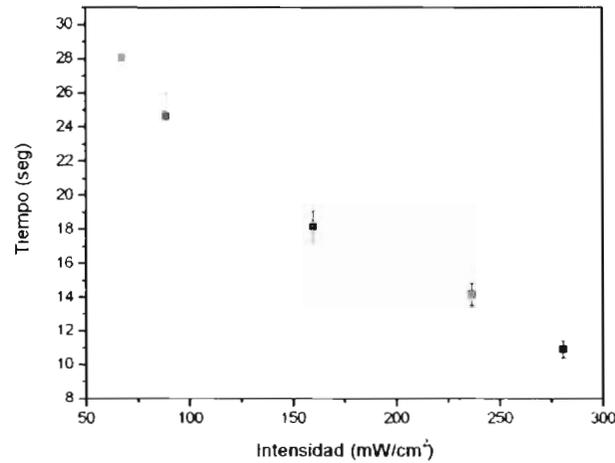


Figura 7.9: Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 en solución a diferentes potencias de ultravioleta.

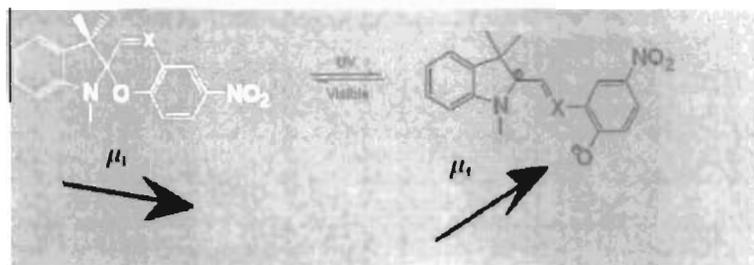


Figura 7.10: Forma gráfica del momento dipolar de un polímero fotosensible.

términos, y μ es la polarizabilidad promedio de las macromoléculas que conforman la red del polímero.

Desde el punto de vista de nuestros experimentos, es de esperarse que cuando se irradia la molécula con luz ultravioleta (haz de bombeo), existe un reacomodo de los orbitales entre los enlaces, esto se observa en el cambio de densidad óptica del polímero. Esto da origen a una modificación de la polarizabilidad del ensamble de moléculas y esto a su vez induce un cambio respectivo en el índice de refracción, como se da en la ecuación 7.1. Este proceso se simplifica en el esquema de la figura 7.10.

El mecanismo exacto de cómo es que cambia la polarizabilidad, no lo podemos elucidar de nuestras mediciones, debido a que necesitamos determinar de manera independiente los cambios en el índice de refracción n , en función de la potencia del haz de bombeo, por ejemplo utilizando un montaje experimental para poder medir reflectancia o con elipsometría.

Robertson y Wilkies [26], por ejemplo, han encontrado que el cambio del índice de refracción es proporcional al logaritmo de la constante de tiempo de reacción del polímero τ . De sus resultados experimentales, encontraron que el índice de refracción n está relacionado con los tiempos de coloración o decoloración y de coeficiente de concentración de partículas (K) como sigue:

$$n \propto \log(K\tau). \quad (7.2)$$

7.4. Cinética de coloración

Estos resultados son muy útiles para la química aplicada. Tomado que la densidad óptica $D.O. \approx (A)$, donde A es la concentración de partículas, donde la parcial de A con respecto al tiempo es similar al coeficiente de concentración de partículas (K) (cinética de coloración) por la concentración de partículas con unidades de s^{-1} [24], esto expresando en la ecuación 7.3.

$$\frac{\delta[A]}{\delta t} = K A. \quad (7.3)$$

Donde K es una constante que nos determina la cinética de coloración. Integrando la ecuación 7.3:

$$\int_0^A \frac{d[A]}{A} = \int_0^t K dt. \quad (7.4)$$

Se obtiene:

$$\ln\left[\frac{A}{A_0}\right] = Kt. \quad (7.5)$$

Substituyendo la D.O. en la ecuación 7.5 y graficando el logaritmo natural de la fracción entre cada concentración de partículas (A) entre la concentración de partículas (A_0) en estado base del polímero contra el tiempo (t), donde K es la pendiente a un 70 % de la transición de un estado sin excitar al del estado excitado, se obtiene la gráfica que se muestra en la figura 7.11.

Observando las figuras 7.11 (liofilizado) y 7.12 (solución), se puede comparar con los resultados obtenidos en densidad óptica contra tiempo. Se puede ver que son similares. También, de las figuras 7.11 y 7.12 se puede aproximar con mayor exactitud el 70 % de excitación del polímero Mic-1 tanto liofilizado como en solución. El cambio en la cinética de coloración es muy similar para el polímero en sus dos distintas mediciones. No existe una diferencia a pesar de la diferencia de caracterizaciones del Mic-1.

De la aproximación de las de las diferentes potencias de la incidencia de luz UV en el polímero liofilizado y en solución con respecto al coeficiente de coloración, se obtienen las figuras 7.13 y 7.14, respectivamente, donde se muestran gráficas de $\ln K$ en función de la potencia de luz UV, para los químicos es más fácil entender la cinética de coloración de los polímero en estas expresiones ($\ln K$). Se puede observar, con mayor claridad, la linealidad del constante K (cinética de coloración) ya que esta es proporcional a la potencia de luz ultravioleta incidida en el polímero Mic-1.

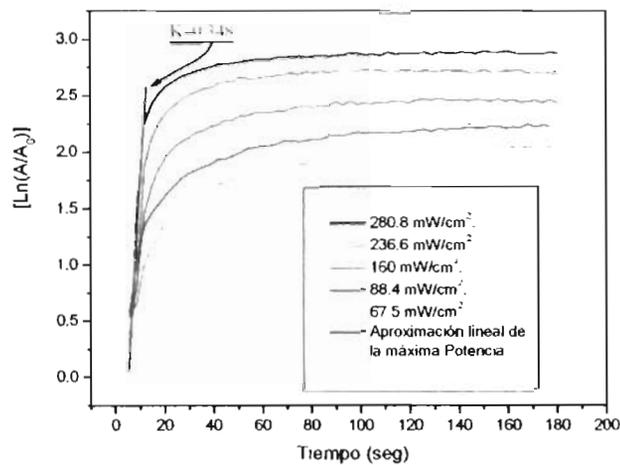


Figura 7.11: Aproximación de la cinética de coloración del polímero Mic-1 liofilizado para diferentes potencias de un bombeo U.V. (Lámpara Xenón) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.

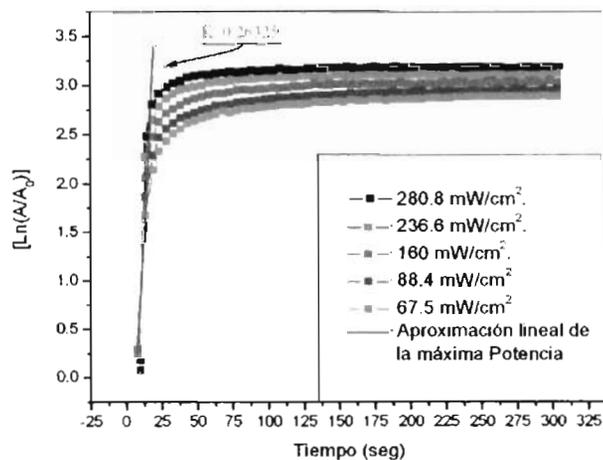


Figura 7.12: Aproximación de la cinética de coloración del polímero Mic-1 en solución para diferentes potencias de un bombeo U.V. (Lámpara Xenón) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.

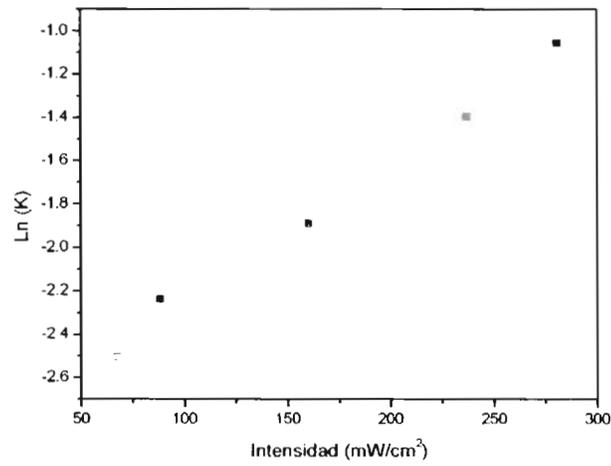


Figura 7.13: Cinéticas de coloración del Mic-1 liofilizado a diferentes bombeos de UV.

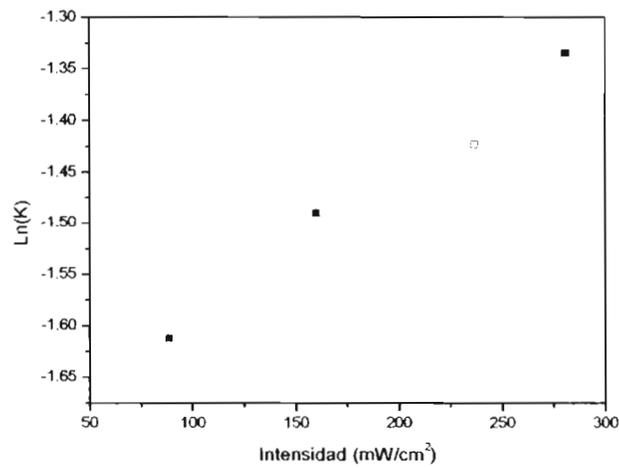


Figura 7.14: Cinéticas de coloración del Mic-1 en solución a diferentes bombeos de UV.

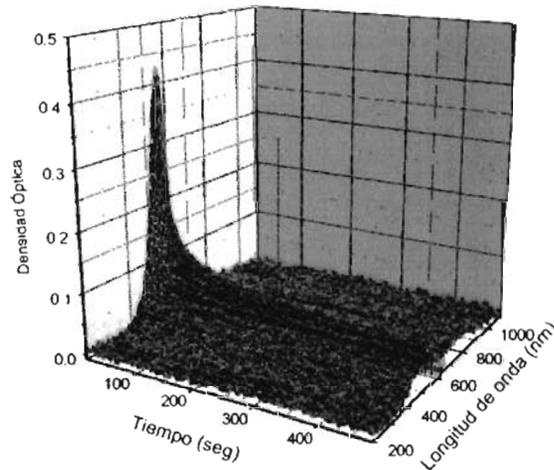


Figura 7.15: Bombeo del Láser He-Ne ($632,8 \text{ nm}$) a $275,02 \text{ mW/cm}^2$ para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, con un bombeo previo UV a $67,5 \text{ mW/cm}^2$, en el polímero en solución).

7.5. Diferentes potencias de incidencia con Laser He-Ne.

Con fin de cuantificar los tiempos de recuperacion del polimero Mic-1 se varió también la potencia de la bomba de recuperación. En la figura 7.15 se puede observar la recuperación total del polímero Mic-1 en tres dimensiones.

Las figuras 7.16 y 7.17 muestran los resultados de las mediciones que corresponde al cambio de la densidad óptica en tiempo real. Previo a la incidencia de las diferentes potencias del laser He-Ne en el polímero liofilizado, se incide durante un minuto luz ultravioleta a una potencia de $280,8 \text{ mW/cm}^2$ y para el polímero en solución se le incidió luz ultravioleta con el mismo tiempo pero con una potencia de $67,5 \text{ mW/cm}^2$. Estos resultados muestran que para cualquier potencia de la luz incidente He-Ne incidente, el polímero regresa a su estado base pero en diferentes tiempos, para una $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, aquí no existe un "colchón" entre las curvas potencia en función de la densidad óptica para una $\lambda = 581,96$. Esto sucede, a comparación de la incidencia de la luz UV, debido a que la sonda no emite, en una cantidad favorable, luz ultravioleta que intervenga como energía que excite al polímero y no permita la total recuperación.

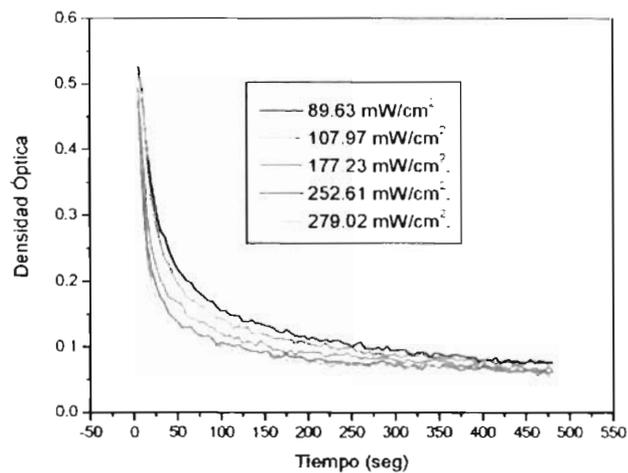


Figura 7.16: Bombeo a diferentes potencias del Láser He-Ne (632,8 nm) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, con un bombeo previo de UV a $280,8 \text{ mW/cm}^2$, en el polímero liofilizado.

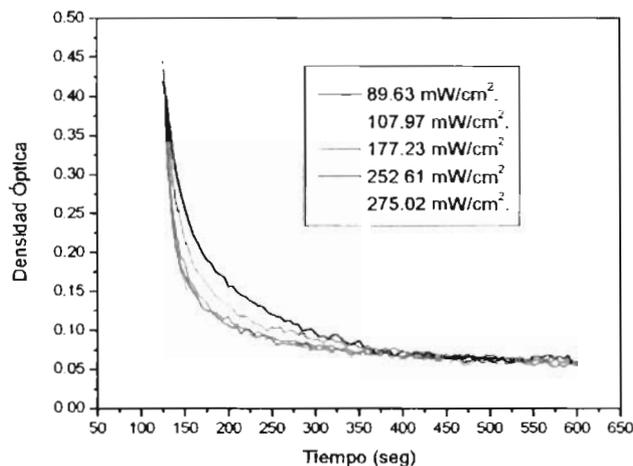


Figura 7.17: Bombeo a diferentes potencias del Láser He-Ne (632,8 nm) para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$, con un bombeo previo UV a $67,5 \text{ mW/cm}^2$, en el polímero en solución.

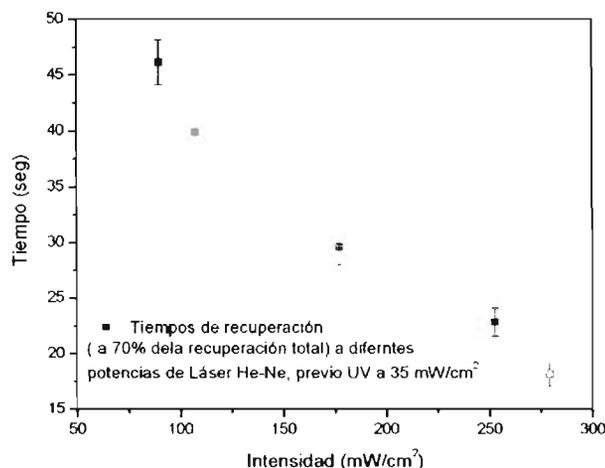


Figura 7.18: Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 liofilizado a diferentes potencias del laser He-Ne.

7.6. Tiempos de relajación a diferentes potencias de radiación laser (He-Ne).

Los tiempos de relajación del polímero Mic-1 liofilizado y en solución se presentan en las figuras 7.18 y 7.19, respectivamente. Los tiempos son, de igual manera que los tiempos de excitación, proporcionales a las curvas de potencia de incidencia en función de la densidad óptica. Claramente se puede ver que el polímero tarda mas, en relajarse, liofilizado que en solución, por la libertad que tiene el cloroformo en solución para reaccionar a la radiación de la luz visible absorbida.

7.7. Cinética de decoloración

La cinética de decoloración, de igual manera que las caracterizaciones de la cinética de coloración, se determina el termino K . La figura 7.20 muestra la respuesta del polímero Mic-1 liofilizado a la respuesta de las diferentes potencias del laser He Ne en función del logaritmo natura de la fracción de densidad óptica durante el bombeo y la densidad óptica antes del bombeo durante el tiempo (t) que dura la incidencia del laser He Ne.

La figura 7.21 presenta la aproximación del coeficiente de concentración de partículas (cinética de decoloración K) para una máxima potencia de laser He-Ne incidida en el polímero Mic-1 en solución. Esto para caracterizar este substrato y compararlo con el mis-

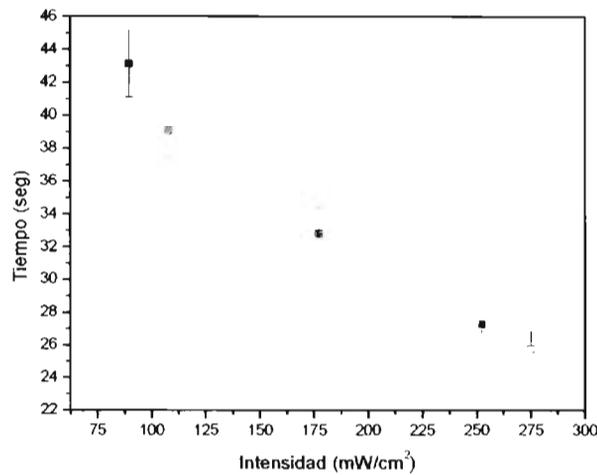


Figura 7.19: Tiempos de respuesta del Polímero Mic-1 en solución a diferentes potencias del laser He-Ne.

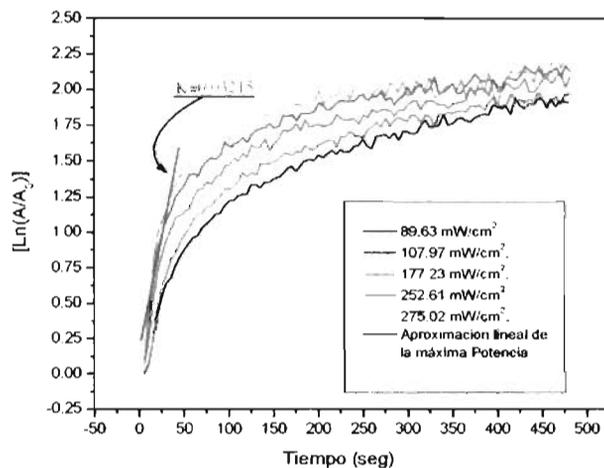


Figura 7.20: Aproximación del coeficiente de concentración de partículas del polímero Mic-1 liofilizado para diferentes potencias del bombeo del laser He-Ne para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.

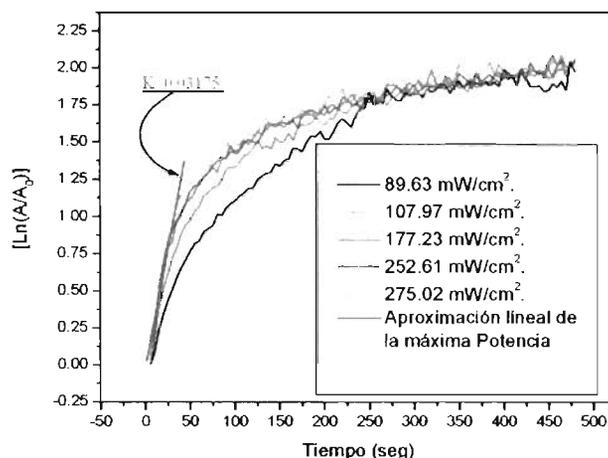


Figura 7.21: Aproximación del coeficiente de concentración de partículas del polímero Mic-1 en solución al ser bombeado a diferentes potencias del laser He-Ne para $\lambda = 581,96 \text{ nm}$.

mo polímero pero en forma liofilizada como se ha venido haciendo en todas las mediciones de caracterización.

Adquirimos también las aproximaciones de todas las potencias de laser He-Ne incididas en la muestra de Mic-1 liofilizado, las cuales se muestran en la figura 7.22. Se presentan expresadas, de igual manera, por el logaritmo natural. Estos resultados no presenta una línea recta aparente como en la figura 7.13 debido al irregularidad de medición que se presentan después de 100 segundos de incidencia de radiación laser. Como en la figura 7.16 después de cierto tiempo se puede determinar que la pendiente de las curvas es cero y por lo tanto se dejó de incidir la luz, pero al resultado mostrado en la figura 7.20 parece que les falta tiempo para llegar a tener esta pendiente.

La aproximación de las decoloración del polímero Mic-1 en solución fueron, de igual manera que en su forma liofilizada, resultados sin un orden para poder analizarse y encontrar que la cinética de decoloración no fuese una constante, esto se observa en la figura 7.23, donde los puntos varían con una clara incongruencia, pero entre la figuras 7.22 y 7.23 hay un parecido.

Tomando en cuenta el resultado que obtuvimos cuando dejamos el polímero Mic-1 liofilizado, después de haberse bombeado con luz ultravioleta, recuperarse a temperatura ambiente y con los resultados que se observan en las figuras 7.22 y 7.23, donde los puntos varía con la misma incongruencia, se puede denotar que la cinética de decoloración está afectada por varios fenómenos físicos, como los mencionado y nuestra sonda, que contiene luz visible, por lo que la cinética de decoloración mostrada en las figuras 7.22 y 7.23 no son lineales a comparación con la cinética de coloración, figuras 7.13 y 7.14.

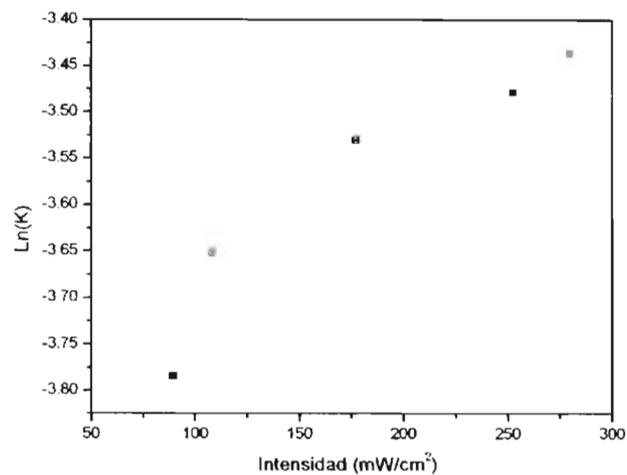


Figura 7.22: Cinéticas de decoloración del Mic-1 liofilizado a diferentes bombeos del laser He-Ne.

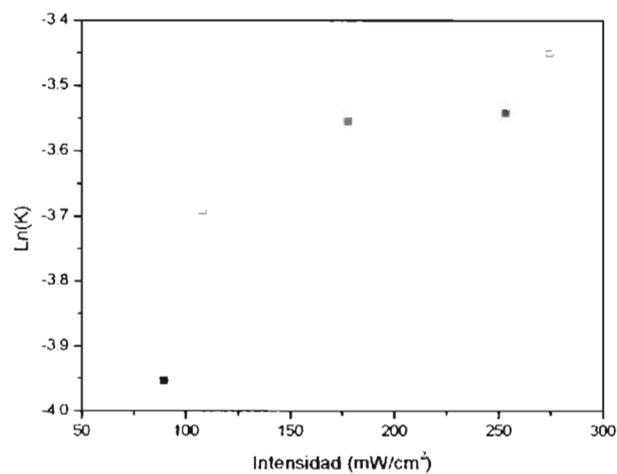


Figura 7.23: Cinéticas de decoloración del Mic-1 en solución a diferentes bombeos del laser He-Ne.

Capítulo 8

CONCLUSIONES

En el laboratorio de Óptica Aplicada Del IICO se cuenta con la herramienta espectroscópicas necesarias en la caracterización de películas poliméricas fotocromáticas.

Basados en el espectro de absorción de un film polimérico se puede determinar los rangos de longitud de onda óptica para cambiar su estructura molecular de una manera reversible.

Los polímeros que solo presentan una banda de absorción pertenecen a la familia de los azo compuestos: su estructura molecular solo cambiará con una variación en la polarización de la luz absorbida.

Los cambios reversible que sufren los polímeros en su estructura química se traduce a cambios de color que a su vez corresponden a cambios de índice de refracción.

La caracterización óptica de los polímeros depositados en películas es mas simple que en el caso del os polímeros en solución.

El espectrofotómetro multicanal CCD HR4000 nos ha permitido hacer mediciones en el tiempo real de los cambios estructurados de los polímeros en tiempos cortos.

Los polímeros estudiados presentan tiempos de recuperación grandes pero vuelven a su estado inicia, existe una total reversibilidad.

Los experimentos de sonda-bombeo nos han permitido variar a voluntad la velocidad de cambio de la estructura de los materiales que se traducen a cambios de coloración.

Para disminuir los tiempos de coloración es necesario aumentar la potencia de la luz incidente (son inversamente proporcionales). De igual manera, los tiempos de decoloración disminuyen a la aumentar la potencia de bombeo

Los tiempos de coloración y decoloración en en solución son mas rápidos, esto debido a que el polímero tiene mas libertad a la reacción del la luz absorbida.

En la excitación con luz ultravioleta, los polímeros en solución alcanzan un punto máximo casi en común para las diferentes potencia, y los depositados en películas delgadas crean un 'colchón' considerable entre sus puntos máximos de excitación.

La espectroscópica utilizando un Lock-in es mas exacta que utilizando un espectrofotómetro multicanal CCD HR4000 y en las gráficas que esta espectroscopia arroja se pueden detectar claramente la longitudes de onda que el material no transmite, pero no se obtienen mediciones en tiempo real y no ocupa poco espacio, como este ultimo.

Bibliografía

- [1] A. Rodríguez, *Etude d'un commutateur en optique intégrée sur verre commandé optiquement par l'intermédiaire d'un polymère photochromique*, Tesis Doctoral 2002.
- [2] Ben L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumuro & E. M. Geertsema *Chiroptical Molecular Switches*, Chem. Rev. 2000, 100, 1789–1816.
- [3] Rapport de stage de DEA, OOM, *Etude des propriétés optiques des polymères photochromiques*. Institut National Polytechnique de Grenoble, Francia, 1998
- [4] A. Laskarakis y S. Logothetidis, *On the optical anisotropy of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate) polymeric films by spectroscopic ellipsometry from visible-far ultraviolet to infrared spectral regions*, J. App. Phys. **99**, 066101 (2006).
- [5] Y. Atassi, J. Chauvin, J. A. Delaire, J.-F. Dolouis, I. Fanton-Maltec y K. Nakatani, *Photoinduced manipulations of photochromes in polymers: Anisotropy, modulation of the NLO properties and creation of surface grating*, Pur. & Appl. Chem., Vol 70, No. 11, pp. 2157–2166, (1998).
- [6] M. Dumont, S. Hosotte, G. Froc, and Z. Skkat, *Orientalional Manipulation of Chromophores through Photoisomerization*, SPIE proceedings 2042 Photopolymers and Application in Holography, Optical Data Storage, optical sensor and Interconnects, 2 (1993).
- [7] X. Meg, A. Natansohn, C. Barrett, and P. Rochon, *Azo polymers for reversible optical storage. 10. Cooperative motion of polar side groups in amorphous polymers*, Macromolecules, 29, pp. 946–952, 1996.
- [8] T. Todorov, L. Nikolova, and Tomova, *Polarization holography. 1: A new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence*, App., Optics, Vol. 23, no. 23, pp. 4309, 1984.
- [9] Molinari E., Zerbi G., F. Bortoletto, C. Bertarelli, A. Bianco, P. Conconi, M. C. Gallizzi, E. Giro, R. Mazzoleni, C. Pernechele y F. M. Zerbi, *Photochromic polymers for erasable focal plane masks and re-writable volume phase holographic gratings*.

- [10] Jea-Wook Kang, Joon-Sung Kim, Chang-Mi Lee, Eunyoung Kim y Jang-Joo Kim, *1 X 2 all-optical switch using photochromicdoped waveguides*. Electronic Letters, 14th Spt. 2000, vol. 36 no. 19.
- [11] N. Keil, H. H. Yao, C. Zawadz, B. Strebel, *Rearrangeable nonblocking polymer wavuguide Thermo-optic (4 X 4)-switching matrix with low power consuption*, Elec Lett., Vol 31, pp. 403, 1995.
- [12] J. Sworakowski, K. Janus y S. Nešpùrek, *Kinetics of photochromic reactions in condensed phases*, Ad. Coll. & Int. Sci. 166 (2005) 97 110.
- [13] L. E. Elizalde, *Copolimerización radicalca por trensferencia de atomos de monomeros fotoactivos*, Proyecto de tesis Doctoral, 2004, e-mail: elizalde@ciqa.mx.
- [14] K. O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D. C. Jhonson & J. Albert, Appl. Phys. Lett. 1993, 62, 1035.
- [15] K. Kuriki, T. Kobayashi, N. Imani, T. Toshihiko, S. Nishihara, A. Tagaya, Y. Koike & Y. Okamoto. IEEE Photonics technology Letters, 200, 8, 989.
- [16] A. Driessen, A. Liense, A. Musa, R. M. de Ridder & S. Mesa, *Polymer based Integrated Optic Devices*. polymer Optics Fibers, H. S. Nalwa editor, American scientific Publishers, Cal. EUA, 2004, 73.
- [17] Yanlei Yu, Makoto Nakano, Tomiki Ikeda, *Directed bending of a polymer film by light*, Tokyo Institute of Technology, Japon, Nature, vol. 425, 11 sep. 2003.
- [18] http://enciclopedia.us.es/index.php/Hidrocarburo_arom%E1tico
- [19] http://es.geocities.com/qo_04_efectoselect/
- [20] <http://www.darlingmodels.com/ccp51/media/images/site/SPANISH2.pdf>
- [21] Pedro Antonio García Ruiz, *Reacciones Concertadas*, Presentacion univercitaria de avance, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Murcia, 2005.
- [22] S. Barriga, *Síntesis y Estudio de Cicloadición de Bis-Ditilo-1,4 y Bis Ditiolopirroles* Tesis Doctorar, Departamento de química Organica, Uni. de Estramadura, Oct. 2001.
- [23] Garry Berkovic, valeri Kronguas, Victor Weiss, *Spiropyrans and Spirooxafor Memories and Switches*. Chem. Rev. 2000, vol. 100, pag. 1741-1753.
- [24] <http://html.rincondelvago.com/cinetica-de-reaccion-entre-los-iones-peroxodisulfato-y-yoduro.html>
- [25] Su-Won Jang, Yun-Hyun Yun, Do-Eok Kim, Seon Jeong Lim, Su Young Park, Young-Hyun Lee & Shin-Won Kang. *Refraction Index Ghange by Photoiduction of a UV-Sensitive SMF-to-PWG Coupler*. IEEE Photonics Technology letters, Vol. 18, No. 1, January 1, 2006.

[26] J.M. Kang, E. Kim. *Opt. Mater.* 2002. 21, 543-548.