



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

**“Estudio de las propiedades fotoactivas de polímeros
espiropiranos”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA

José Antonio Ávila Niño

ASESORES: Dra. Amparo Rodríguez Cobos

Dr. Gustavo Ramírez Flores

SAN LUIS POTOSI, S. L. P. ENERO 2008.



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
COMUNICACIÓN ÓPTICA



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

TITULO:

**“Estudio de las propiedades fotoactivas de polímeros
espiropiranos”**

NOMBRE DEL ESTUDIANTE:

ING. JOSÉ ANTONIO ÁVILA NIÑO

SAN LUIS POTOSI, S. L. P. ENERO 2008.

Resumen

Los polímeros de la familia de los espiropiranos son conocidos por presentar cambios reversibles en sus propiedades ópticas al ser irradiados por una longitud de onda dentro de su banda de absorción. Estos polímeros fotocromicos presentan aplicaciones potenciales en lo que a dispositivos fotonicos se refiere.¹

En este trabajo reportamos el estudio de las propiedades ópticas de diferentes películas delgadas de polímeros. Se reportan tres tipos de medidas: las primeras corresponden a los espectros de densidad óptica y transmitancia obtenidos con el fin de determinar las bandas de absorción de los polímeros estudiados. El segundo tipo de resultados corresponden a experimentos realizados para estudiar la reversibilidad de las propiedades fotocromicas, para ello se implementaron montajes espectroscópicos de sonda-bombeo, sonda-dos bombeos. El tercero es un sistema de medición en tiempo real para estudiar las propiedades cinéticas de los polímeros. Se discuten, además, algunas aplicaciones potenciales.

Contenido

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Marco teórico	
2.1 Polímeros	5
2.2 Materiales fotocromicos	10
2.3 Los polímeros espiropiranos	13
2.4 Síntesis de los polímeros a estudiar	16
2.5 Algunas aplicaciones en óptica integrada	19
2.6 Otras aplicaciones	21
2.7 Utilización de los polímeros fotocromicos en el método m-lines ...	22
Capítulo 3. Experimentos de transmitancia	
3.1 Depósito de las películas	26
3.2 Transmitancia	27
3.3 Montaje experimental	28
3.4 Mediciones con el sistema Cary	33
3.5 Resultados	34
Capítulo 4. Experimentos de sonda y dos bombeos	
4.1 Montaje experimental	38
4.2 Transmitancia y densidad óptica de los tres polímeros al ser Irradiados con luz UV	41
4.2 Resultados	42
Capítulo 5. Experimentos en tiempo real	
5.1 Montaje experimental	46
5.2 Obtención de la transmitancia y densidad óptica	48
5.3 Comparación de la cinética de los tres polímeros bajo las mismas condiciones de bombeo	51
5.4 Reproducibilidad de los experimentos	54
5.5 Relación entre los tiempos característicos de coloración y deco- loración de los polímeros	55
5.6 Recuperación térmica	66
5.7 Fenómeno de desgaste	67

Capítulo 6. Conclusiones	77
Sugerencias para trabajo futuro	82
Apéndice A. Fabricación de rejillas de difracción mediante fotolitografía.	
A.1 El proceso fotolitográfico	83
A.2 Exposición de rayos UV mediante una máquina alineadora	85
A.3 Exposición mediante el interferómetro holográfico	86
A.5 Resultados experimentales	88
A.5 Conclusiones	91
A.6 Trabajo a futuro	91
Referencias	93

Capítulo Uno

INTRODUCCIÓN

Como parte del gran interés en lo últimos años en lo que se refiere a tecnologías de la información, el almacenamiento y procesamiento de señales ópticas ha sido un área de un intenso estudio, a tal grado que ya podemos ver en el mercado discos de video y de audio de alta fidelidad. A primera instancia, las películas de polímeros fotocromicos, como materiales fotosensitivos reversibles, aparecen como los compuestos ideales para desarrollar estas tecnologías, pero a pesar de su intenso estudio en las últimas décadas, los compuestos orgánicos fotocromicos, conocidos desde hace más de un siglo, siguen a la espera de una mayor explotación comercial.²

El fotocromismo, descubierto por primera vez en 1876, es un fenómeno en donde un compuesto cambia de color al ser expuesto por luz en una longitud de onda y que vuelve a su estado base al ser irradiado con una longitud de onda diferente. El estudio de sustancias fotocromicas fue muy limitado antes de la década de 1930, pero a partir de 1960 se ha incrementado el interés en esta área gracias a sus potenciales aplicaciones en procesado y almacenaje óptico de señales, en interruptores ópticos, procesado de imágenes, displays así como también en dispositivos de óptica integrada.¹ Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos han presentado este fenómeno tanto en forma sólida como en solución, siendo la clase de moléculas llamadas espiropiranos han sido las más estudiadas en las últimas décadas. Desde el descubrimiento del fotocromismo en los espiropiranos en 1952 por Fisher y Hishberg, los investigadores han estudiado los espiropiranos para varias aplicaciones. Fue Hishberg quien en sus primeros

trabajos sugirió la idea de usar el fenómeno de “memoria fotoquímica reversible” y los esfuerzos en esta dirección continúan hasta hoy.³

En general, los compuestos fotocromáticos representan una opción interesante, ya que la radiación electromagnética que se les incide para cambiar su color, además de inducir cambios en su espectro de absorción, también provoca cambios en otras propiedades fisicoquímicas, tales como el índice de refracción, transmitancia, absorción, reflectancia, fluorescencia, constantes dieléctricas así como su geometría molecular.

Los materiales fotocromáticos existentes experimentan tal propiedad en la parte del espectro ultravioleta - visible. En aplicaciones de grabado de señales ópticas, se utilizan fuentes de luz UV para excitar el material a su estado coloreado y un láser que emita en el rango visible para regresar el polímero a su estado base; pudiendo controlar este proceso, se puede modular información usando un modulador electro-óptico. Así mismo, la alta resolución y el rango dinámico de estos materiales los hacen utilizables para técnicas de procesado óptico de señales, habilitando información analógica para ser procesada en tiempo real.

La principal aplicación de estos compuestos en óptica integrada es la creación de switches (interruptores) ópticos que pueden ser aplicados para cambiar la ruta o dirección de la señal acoplada a fibras ópticas, además de tener aplicaciones específicas en sistemas de comunicación óptica, procesamiento de señales entre otras muchas aplicaciones.

Las aplicaciones del fotocromismo en el campo de seguridad se basa en que estos materiales tienen la habilidad de producir marcas invisibles en billetes que son transformadas rápidamente a marcas visibles bajo el efecto de luz ultravioleta, lo cual implicaría un seguro mas para evitar la falsificación de papel moneda.² Dicha propiedad en algunos materiales ha sido aprovechada también por la

industria óptica para la fabricación y venta de lentes fotocromicos, los cuales son transparentes en lugares cerrados y al momento de ser expuestos a los rayos del sol (que contienen UV), empiezan a oscurecerse y a absorber luz, convirtiéndolos en lentes de sol convencionales.⁵ La integración de estos materiales requiere de un material de soporte (matriz polimérica) y de un compuesto fotoactivo (fotocromico).

Los polimeros a estudiar nos fueron enviados desde el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) de Saltillo, Coahuila para ser analizar sus propiedades físicas en nuestros laboratorios de Óptica Aplicada. Dichos polimeros fueron estudiados en su forma sólida y fueron depositados en forma de película en substratos de vidrio mediante la técnica de spin - coating (centrifugado).

El objetivo principal de este proyecto de tesis es el estudio de las propiedades fotocromicas de los polimeros espiropiranos proporcionados por el CIQA a través de métodos espectroscópicos.

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron polimeros que tienen como material de soporte derivados de poli(metilmacrilato) (PMMA). Debido a que el poli(metilmacrilato), por si mismo, no induce cambios permanentes en el índice de refracción al ser irradiado por una fuente externa de luz, es necesario doparlo con algún compuesto que sea activo a un láser y sea estable en esas condiciones, es decir, que sea fotocromico. Como compuesto fotocromico, los polimeros a estudiar en este proyecto contienen monómeros fotoactivos espiropiranos derivados de N - (2-metacrioxietil) - 6 - nitro - espirobenzopiranindolina.⁴

En este trabajo se estudiaron tres polimeros diferentes llamados por el CIQA Mic-1, Sol-1, Mas1, los cuales tienen el mismo monómero fotocromico y la misma matriz polimérica y fueron polimerizados mediante la misma técnica:

polimerización radicalica clásica por transferencia de átomos. La diferencia entre cada uno de ellos fueron las técnicas de polimerización utilizadas para elaborarlas las cuales fueron por microemulsión, por solución y en masa, respectivamente, las cuales sí implican una novedad en el campo de la Química Aplicada.

El resto de esta Tesis está organizada como sigue:

En el Capítulo 2 se revisa brevemente el concepto de polímero, los tipos de polímeros que hay, el concepto de fotocromismo y cómo lo experimentan molecularmente los polímeros de la familia de los espiropiranos. También se hace una breve descripción de las características de los polímeros estudiados en el proyecto así como una explicación de cómo fueron sintetizados y de los resultados que se esperan obtener. En el Capítulo 3 se describen los experimentos de transmitancia describiendo el montaje experimental montado en el laboratorio y los resultados obtenidos. En el Capítulo 4 se modifica el montaje anterior agregando al sistema dos bombas, una de luz ultravioleta para la coloración y una de luz roja para la decoloración y se discuten los resultados. En el Capítulo 5 se describe cómo se realizó el montaje experimental para las mediciones en tiempo real y se discuten las características cinéticas de las películas. Finalmente, el espacio dedicado para el Capítulo 6 consiste en las conclusiones, el análisis de los resultados así como también las perspectivas para trabajo a futuro en este mismo tema.

Capítulo Dos

MARCO TEÓRICO

2. 1 Polímeros

Un polímero es una sustancia compuesta por moléculas que tienen muchas secuencias de una o más especies de átomos o grupos de átomos unidos cada uno de ellos usualmente por uniones covalentes. Los polímeros, o macromoléculas, están compuestos por monómeros unidos a través de reacciones químicas y el proceso por el cual se logra este fin se llama polimerización. Esta definición de macromolécula implica que existe una estructura de esqueleto lineal que se puede representar como una cadena con dos extremos. Esto se puede apreciar en muchas macromoléculas, pero también existen muchas con estructura no lineal.⁶ (figura 2.1)

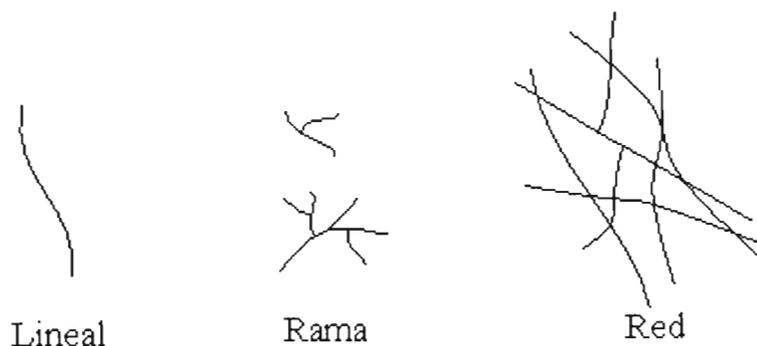


Figura 2.1 Figuras representativas de las estructuras de polímeros lineales y no lineales.

Según su estructura, los polímeros pueden ser clasificados como polímeros con estructura lineal, con estructura en rama o con estructura de red.

Los polímeros en rama tienen varias cadenas que están unidas a la cadena principal mediante ramificaciones (conocidos también como puntos de unión) y

son caracterizados por su número de uniones. Los polímeros de red tienen estructuras en tres dimensiones donde las cadenas están conectadas entre ellas por uniones o por otras cadenas.

Los polímeros también pueden ser clasificados según su origen en naturales, como las proteínas o el ADN; los semisintéticos, que se obtienen mediante la manipulación de los polímeros naturales y los sintéticos, que son polímeros que se obtienen artificialmente mediante la polimerización de monómeros. Los polímeros a estudiar en este proyecto son de origen sintético.

Otra clasificación importante de los polímeros es según sus aplicaciones: existen los elastómeros, que tienen baja elasticidad y alta extensibilidad, por lo cual pueden alargarse y deformarse volviendo a su estado original cuando dejamos de aplicar alguna fuerza externa; así como también los plásticos, acrílicos, las fibras y recubrimientos, los cuales bajo el efecto de una fuerza externa se deforman sin poder volver a su estado inicial.

Los polímeros a estudiar en este proyecto pertenecen a la clasificación de los plásticos. Un homopolímero es un polímero derivado por solo una especie de monómero, pero generalmente, esta definición se utiliza para todos los polímeros cuya estructura puede ser representada por múltiples repeticiones de una unidad que contiene uno o más tipos de monómeros.

Para ser considerada un polímero, una molécula debe tener un gran número de unidades, $N \gg 1$. Las moléculas mostradas en la figura 2.2 son artificialmente sintetizadas en laboratorios químicos o en la industria y generalmente tienen un número de unidades del orden de 10^2 a 10^4 . Los polímeros naturales pueden llegar incluso a ser mayores que los sintéticos. El polímero más largo conocido es el DNA y el número de unidades que contiene puede llegar al

orden de 10^{10} . Esta es la causa de porqué a los polímeros se les nombra también macromoléculas.⁷

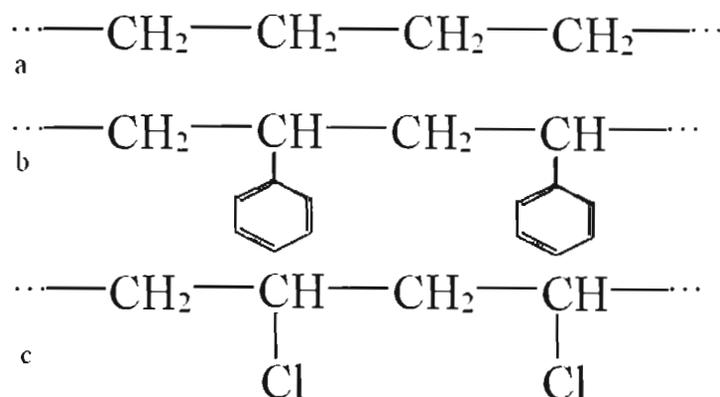


Figura 2.2 Estructuras químicas del a) polietileno; b) poliestireno y c) polivinil clorhídrico.⁷

La longitud de la cadena de polímero es especificado por el número de unidades en la cadena, el cual es llamado grado de polimerización (DG por degree of polymerization). El peso molecular de un polímero es el peso molecular de cada unidad multiplicado por el grado de polimerización. Así, por ejemplo, el poli(vinil cloruro) tiene un DP de 1000, y como cada molécula tiene un peso molecular de 63, entonces el peso molecular de todo el polímero es 63000.⁸ La estructura química de un polímero usualmente es representada por la unidad repetida encerrada en corchetes. Entonces, un hipotético homopolímero -A-A-A-A-A-A-A- es representado de la forma $[A]_n$ donde n es el número de repeticiones de esa unidad que forman una macromolécula.

En la Tabla 2.1 se aprecian las nomenclaturas de algunos de los polímeros más representativos incluyendo el utilizado en este proyecto, el poli (metil metacrilato). Se puede apreciar que para nombrar los polímeros se agrega el prefijo poli antes del nombre del monómero encerrado en paréntesis.

Monómeros	Polímeros
(1) Etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Poliétileno (PE) $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
(2) Propileno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polipropileno (PP) $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
(3) Tetrafluoroetileno $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Politetrafluoroetileno (PTFE) $\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-}$
(4) Estireno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Poliestireno (PS) $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
(5) Metil metacrilato $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Poli (metil metacrilato) (PMMA) $\text{-(CH}_2\text{-C)}_n\text{-}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

Tabla 2.1 Algunos homopolímeros comunes.⁷

Así mismo, un copolímero es un polímero formado por dos o más especies de monómeros. Existen muchas categorías de copolímeros, definidas por el tipo de uniones de las unidades a lo largo de la cadena polimérica. Existen los copolímeros estáticos, cuya distribución de los monómeros obedecen las leyes de la estática, los copolímeros aleatorios, cuya distribución de los monómeros es al azar, los copolímeros alternados, los copolímeros en bloque, los cuales son unidades repetidas de bloques de monómeros del mismo tipo y los copolímeros en red, que también son bloques de cada uno de los monómeros, pero cada bloque tiene diferente estructura química.⁶ (figura 2.3)

Los principios de nomenclatura de los copolímeros se establecen en la tabla 2.2 donde A y B son las unidades repetidas o monómeros. El copolímero a utilizar en este trabajo (PMMA-co-FC) no tiene especificada la forma de copolímero que le corresponde aunque el prefijo co también se refiere a los copolímeros en general.

COPOLÍMERO	NOMENCLATURA
No especificado	Poli(A co B)
Estático	Poli(A stat B)
Áleatorio	Poli(A rand B)
Alternante	Poli(A alt b)
Bloque	PoliA-block-PoliB
Red	PoliA-graft-PoliB

Tabla 2.2 Principios de nomenclatura para los copolímeros.⁷

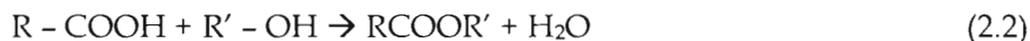
En el caso de los polímeros que se encuentran en la naturaleza (células, proteínas, ADN, etc.) , estas cadenas de biopolímeros se construyen mediante un proceso biológico llamado biosíntesis, del cual existen muchas modalidades para poder formar estas largas cadenas. En el caso de los polímeros sintéticos, éstos se crean a partir de compuesto llamados monómeros mediante dos principales métodos: polimerización por adición y policondensación.

Durante la polimerización, los monómeros son unidos sucesivamente a la cadena principal de acuerdo a la regla $A_n + A \rightarrow A_{n+1}$. Por ejemplo, el polietileno (figura 2.2a) se obtiene a través de la polimerización del etileno, $CH_2 = CH_2$. Bajo ciertas condiciones, dos moléculas de etileno forman el butileno:



“Capturando” más y más moléculas de etileno, la cadena se va volviendo más grande y eventualmente crecerá en una macromolécula de polietileno. Cabe mencionar que para lograr éste tipo de síntesis, el monómero debe tener al menos un doble enlace libre. Todo este proceso es meramente un reordenamiento de

enlaces químicos en las moléculas. La policondensación o polimerización en cadena consiste en que segmentos de cadenas poliméricas, con radicales libres en los extremos, se unen gradualmente una con otra de la forma $A_N + A_M = A_{N+M}$. La esterificación es un ejemplo de dicho proceso:



donde R y R' son dos segmentos de cadenas poliméricas. Esta cadena crecerá si la parte de la cadena RCOOR' es capaz de unirse con otra parte similar, obviamente, esto sólo puede pasar si hay grupos funcionales (COOH o OH) en un extremo. A diferencia de la polimerización, en la policondensación se producen compuestos de bajo peso molecular en el proceso (en este caso, agua).^{7,8}

2.2 Materiales fotocromáticos

Propiamente hablando, el espectro de absorción y emisión de una sustancia depende de la estructura electrónica (bandas electrónicas), dichos parámetros son afectados por el momento dipolar de la molécula en su estado basal; cuando existe un cambio en la banda electrónica de una sustancia por medio de alguna fuente externa, ya sea energética o química, ocasiona un cambio en el espectro de absorción y emisión y por consiguiente un cambio de color. Para generar un cambio de absorción reversible por medio de la radiación ultravioleta y visible, existen distintas propiedades químicas que pueden aprovecharse para obtener el fotocromismo.^{4,13}

Los materiales fotocromáticos representan una interesante opción en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos. Se consideran moléculas fotocromáticas a aquellas que pueden experimentar un cambio reversible de color en presencia de la radiación electromagnética.²

Además, estos materiales se caracterizan por la habilidad de cambiar su estructura molecular entre dos estados químicos diferentes cuando éstos absorben luz. Este proceso ocurre generalmente cuando absorben energía luminosa en los rangos del espectro ultravioleta y el visible. En la mayoría de los casos de sistemas fotocromicos, la absorción de luz en la región azul - ultravioleta da como resultado la coloración u oscurecimiento del material y se decolora al momento de dejar de irradiarlo y dejándolo en la oscuridad, o mas rápidamente al incidirle luz en el rango del visible (figura 2.4).

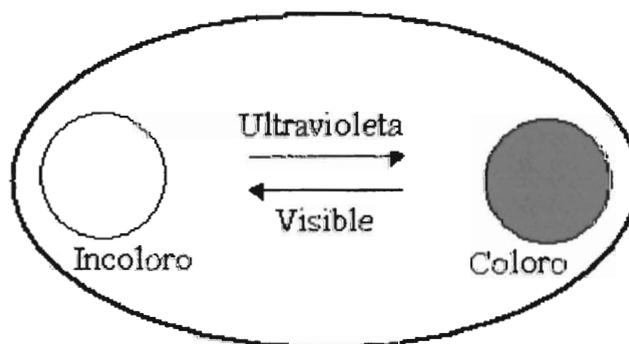


Figura 2.3. Cambio de color que experimenta un compuesto fotocromico.

En materiales fotocromicos orgánicos, este ciclo es asociado con un reordenamiento en la isomerización y con las uniones o rupturas de los enlaces químicos.² De hecho, los términos fotocromismo 'negativo' y 'positivo' son utilizados para indicar los procesos de coloración y decoloración, respectivamente; ambos procesos son reversibles por definición.

La coloración y decoloración fotoinducida de un material fotocromico es resultado de reacciones moleculares, en particular, la unión o ruptura de los enlaces químicos, isomerizaciones cis - trans y trans - cis así como procesos de transferencia de fotones, entre otras reacciones. Los compuestos fotocromicos pueden utilizarse en soluciones líquidas, estando o no unidos a una matriz

polimérica e incluso en la ausencia de un solvente en forma amorfa o cristalina. Así pues, el color y el índice de refracción del material incorporado al compuesto fotocromico pueden ser modulados eficientemente bajo la estimulación óptica externa.¹¹ Tomando en cuenta el espectro de absorción de ambos estados químicos (coloreado y decolorado) A y B. Pondremos como ejemplo el estudio que llevó a cabo el profesor H G Heller¹⁰ del estudio de un material fotocromico derivado del anhídrido dimetil succiánico conocido como fulgidos en una matriz polimérica de poli (metil metacrilato), cuyos espectros de absorción de los estados A y B se observan en la figura 2.5. Después de que fue irradiada con luz UV, la molécula en estado A cambia a su estado B y exhibe un amplio rango de absorción en la región que va de los 450 a 550 nm.

Este proceso de coloración puede ser revertido irradiando luz en el rango de absorción más alto que nos muestra el estado B. Alternativamente, esta regresión de la molécula a su estado basal puede realizarse a temperatura ambiente en la oscuridad durante algunos minutos o hasta horas. Asociado con las bandas de absorción de la figura 2.4, existe una diferencia en el índice de refracción Δn entre cada uno de los dos estados. La figura 2.5 nos muestra que el cambio en índice de refracción, Δn , está directamente relacionado con la diferencia de absorciones entre los dos estados.

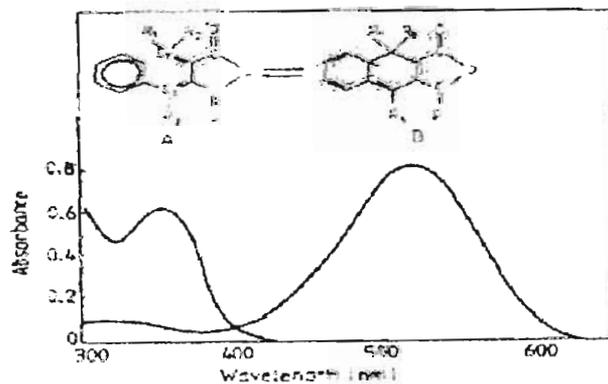


Figura 2.4 Cambio en el espectro de absorción de un fulgido fotocromico investigado por Heller.¹⁰

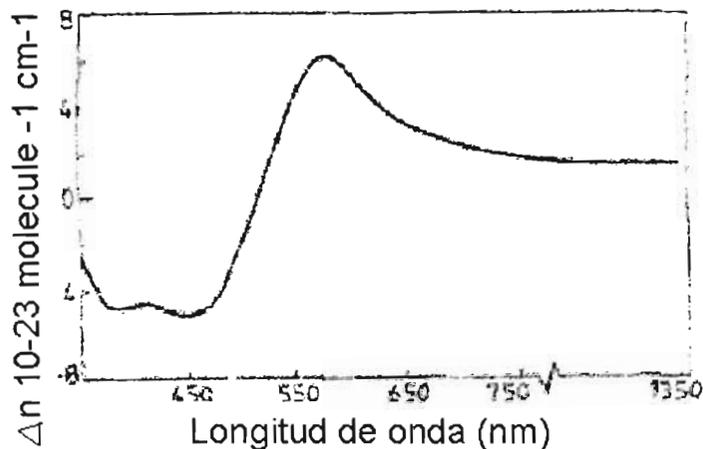


Figura 2.5 Diferencia del índice de refracción Δn entre los estados A y B de un fulgido fotocromico en una matriz de PMMA que corresponde al cambio en el espectro de absorción de la figura anterior.

2.3 Los polímeros espiroiranos

Los espiroiranos se han convertido en la clase más importante de compuestos fotocromicos en la fabricación de dispositivos sensibles a la luz. Un intenso estudio de la dinámica del fotocromismo en los materiales espiroiranos ha llevado a la apreciación de su reacción fotoquímica general.¹² Es crucial para el estudio de los polímeros espiroiranos conocer la cinética de sus transición reversible entre el estado espiroirano (SP) y el estado merocianina (MC) (figura 2.6). La transición de SP a MC ha sido estudiada y se ha determinado que ocurre en la escala de tiempo de los pico y nanosegundos. Una vez irradiada con luz UV, la forma de anillo 'cerrada' se abre y el polímero tendrá la forma de molécula merocianina, al aplicar

luz visible, la forma MC se reacomoda y regresa hacia la forma SP, es decir, de la forma de anillo 'cerrado'.

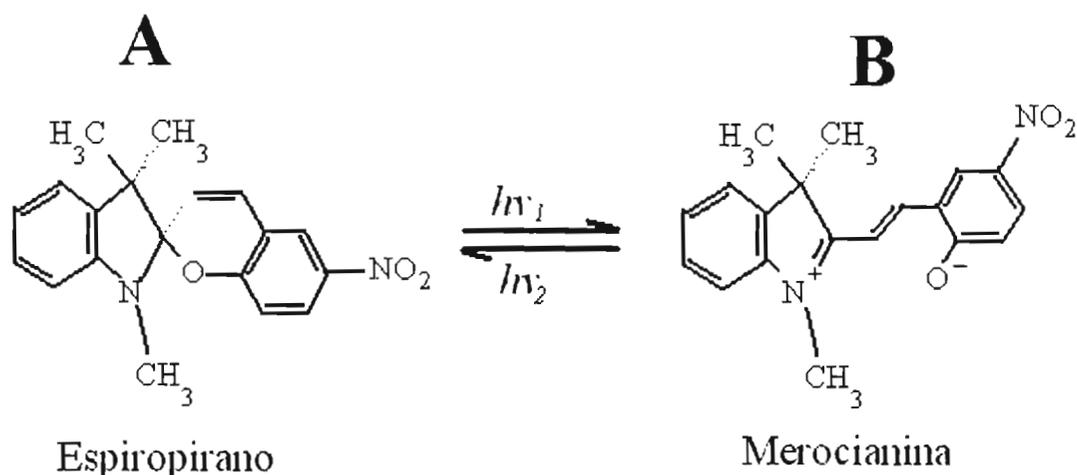


Figura 2.6 Cambio en la estructura molecular en un polímero espiropirano.²

Es importante hacer notar que tanto la coloración como la decoloración dependen de la polaridad del solvente.³ Estudios previos han encontrado que la reacción fotocromica de los compuestos espiropiranos es caracterizada por la disociación del enlace C-O, que ha sido estudiada gracias al advenimiento de la espectroscopia utilizando láseres de pulsos ultracortos que trabajan en el rango de los femtosegundos. El estado inicial incoloro A sufre una ruptura del enlace C-O del anillo pirano bajo radiación ultravioleta y que conlleva a la formación del estado final B, que absorbe alrededor de 600 nm. A pesar de que las estructuras de transición A y B están bien definidas, aún no se ha podido encontrar una teoría general de la mecánica de la reacción fotocromica. Este mecanismo es comúnmente explicado en términos de un isómero intermedio X (figura 2.7)¹². El isómero X representa la configuración de la molécula con una ruptura en la unión C-O. Este estado intermedio existe en ambos procesos fotocromicos (figura 2.8): en la

coloración A \rightarrow B y en la reversión de la coloración B \rightarrow A (también llamado fotoblanqueado).¹

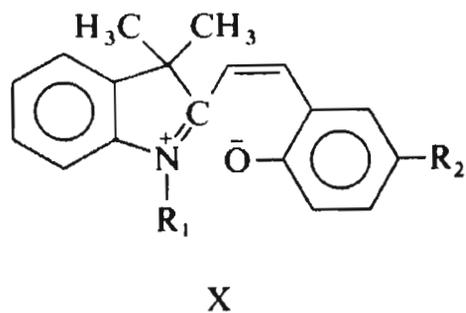


Figura 2.7 Isómero intermedio X que se presenta en la transición fotocromica de un polímero espiropirano.¹

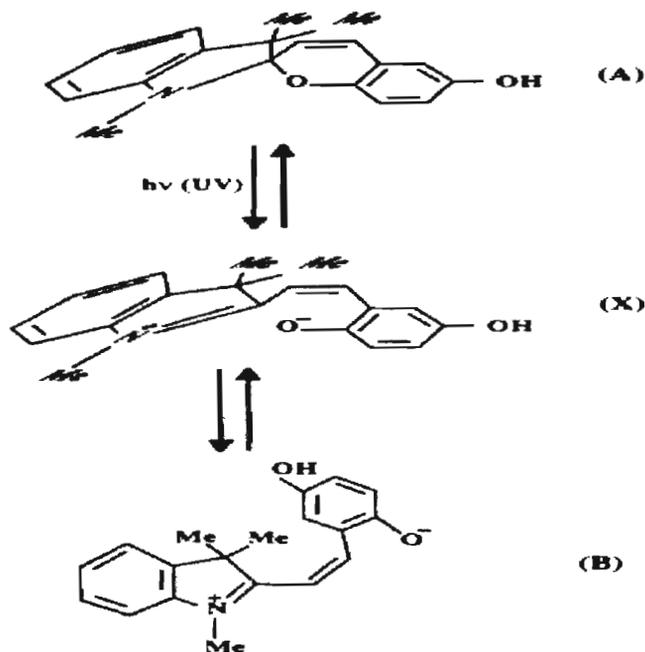


Figura 2.8 Proceso molecular final entre dos estados fotocromicos en los polímeros espiropiranos.¹

Muchos estudios hechos para conocer la cinética de polímeros de la familia de los espiropiranos han llegado a la conclusión de que la cinética de transformación de una molécula SP a una MC obedece a un decaimiento en primer orden, es decir, que es lineal, lo cual se demostrará en la sección de resultados.¹⁴

2.4 Síntesis de los polímeros a estudiar

Los polímeros a estudiar en este proyecto son resultado de la copolimerización de monómeros fotoactivos derivados de N-(2-metacrioxietil)-6-nitro-espirobenzopiranindolina (por lo cual, son espiropiranos) y metilmetacrilato (PMMA) por medio del método de polimerización radicalica clásica por transferencia de átomos (ATPR), dichos polímeros fueron sintetizados y polimerizados en el Centro de Investigación en Química Aplicada de Saltillo, Coahuila y nos fueron enviados a los laboratorios del IICO para el estudio de sus propiedades fotoactivas.^{4,9}

También en el CIQA, se realizó un estudio espectroscópico previo depositando los polímeros en cuarzo en forma sólida mediante la técnica de 'spin-coating' y se observó que desarrollan un color azul al ser irradiados con luz UV y su mayor absorción se pudo observar en los 580 nm (figura 2.10).

Al parecer, uno de los métodos más simples para obtener materiales fotoactivos, es a través de la copolimerización radicalica de monómeros vinílicos o acrílicos (como es el caso del PMMA) con monómeros fotocromicos (figura 2.9). A este tipo de monómeros fotocromicos con substitución del grupo metacriolo en la posición 1' de la espirobenzopiranindolina se les conoce como monómeros T.

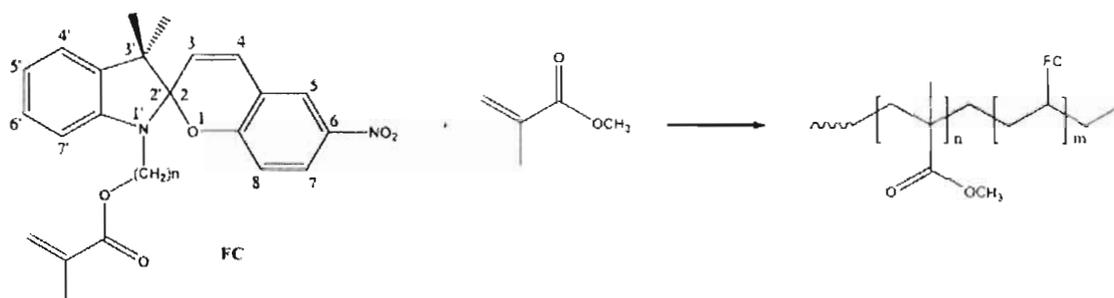


Figura 2.9 Copolimerización de polímeros fotoactivos a partir del PMMA.⁴

Con respecto a la preparación de los materiales fotoactivos por copolimerización radicalica clásica, es necesario aclarar que es un método que no permite el adecuado control en algunos parámetros como pesos moleculares, etc; por lo que los polímeros fueron preparados en el CIQA por un método muy novedoso llamado polimerización radicalica clásica por transferencia de átomos (ATRP por sus siglas en inglés). La polimerización ATRP es considerada un proceso de polimerización radicalica 'viviente', en donde el radical, que es presentado a partir de un halogenuro orgánico en presencia de un complejo metálico reacciona sobre un compuesto insaturado y origina un nuevo intermediario. El catalizador metálico sufre una reacción óxido - reducción reversible que involucra un solo electrón, produciendo una especie radicalica que reacciona con el monómero en una secuencia finita, por lo que es posible lograr un control sobre el proceso.

La cantidad del material fotoactivo presente en el copolímero PMMA-co-PFC se cuantificó por espectroscopia ultravioleta en el CIQA, donde fueron elaborados. En esta técnica, las transiciones que se llevan a cabo dependen de la polaridad y viscosidad del disolvente en donde se realiza la determinación. Las propiedades fotoquímicas de los copolímeros se evaluaron al irradiar una solución que contiene una muestra de PMMA-co-PFC, observándose que la coloración es azul-violeta intenso. En la figura 2.10 se puede apreciar el espectro UV-visible

antes y después de la irradiación. Esta coloración puede darse con el polímero tanto en solución como en forma sólida. Utilizando el método de 'spin-coating' se prepararon películas delgadas de los copolímeros. Para esto fue necesario primero disolver el copolímero en cloroformo o tetrahidrofurano y luego la película se soportó en una placa de cuarzo.

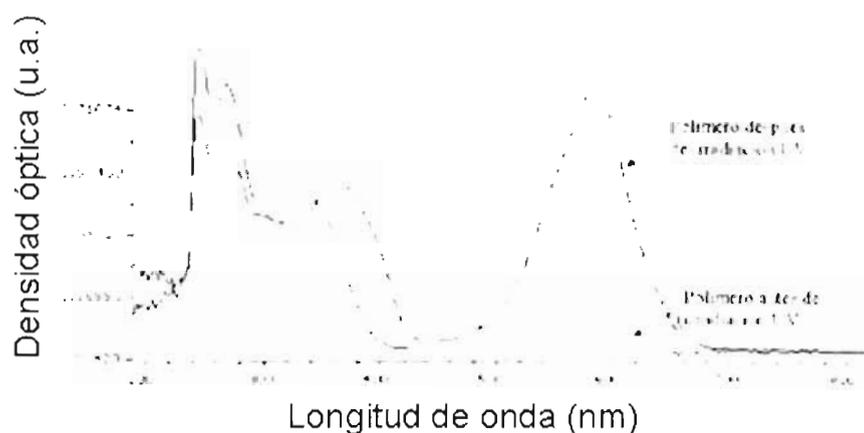


Figura 2.10. Espectro ultravioleta del copolímero PMMA-co-PFC antes y después de irradiar con luz ultravioleta realizado por el CIQA.[†]

Los tres copolímeros que nos enviaron el CIQA contienen la misma matriz polimérica y el mismo compuesto fotoactivo (es decir, son PMMA-co-PFC) y los tres fueron elaborados mediante la polimerización ATRP; sin embargo uno fue elaborado en solución al ser diluido con dimetoxietano (SOL-1), otro fue elaborado sin disolvente, es decir, en polimerización en masa (MAS-1) y el más novedoso, el MIC-1 fue preparado por medio de la copolimerización en microemulsión; este copolímero se obtiene con la misma composición que el copolímero en solución, sin embargo el tamaño de la película es de 20 nm en promedio y contiene un contenido de sólidos del 25%, algo sorprendente para este tipo de polimerizaciones.

Es trabajo del equipo de Óptica Aplicada del IICO conocer las diferencias de las propiedades fotoactivas para cada muestra y así conocer que características y bondades tienen cada tipo de polimerización.

2.5 Algunas aplicaciones en óptica integrada

Los cambios reversibles de absorción fotoinducidos en cualquier transformación fotocromática van acompañados de significantes modificaciones en el índice de refracción de los materiales. La fotorregulación de ambos parámetros puede ser explotada para el control de la transmisión de energía electromagnética a través de materiales fotocromáticos en base a efectos dispersivos y absorbentes. La coloración de cualquier solución fotocromática, por ejemplo, puede ser explotada para absorber y atenuar un haz que se propague a través de ésta, ofreciendo así una oportunidad de controlar luz con luz. ¹¹

La aplicación más básica para este tipo de materiales es la de un switch óptico digital (figura 2.11). Cuando la entrada está en un '0' lógico, se entiende que la luz que está excitando el polímero es la ultravioleta, la cual hace que éste pase a su estado coloreado y pase menos intensidad de luz al fotodetector, pues es el estado en el que el material absorbe más luz. Contrariamente, cuando se tiene un '1' lógico, el polímero pasa a un estado no coloreado, por lo cual la luz incidente pasará en mayor cantidad al fotodetector. La información captada por el detector puede ser manipulada como un interruptor en un dispositivo optoelectrónico; este mecanismo tiene el mismo funcionamiento que la de una compuerta NOT. De hecho, grupos de estos interruptores ópticos pueden operar en configuraciones en serie o en paralelo con entradas de pulsos ultravioleta discretas e implementar una gran variedad de operaciones lógicas. ¹¹

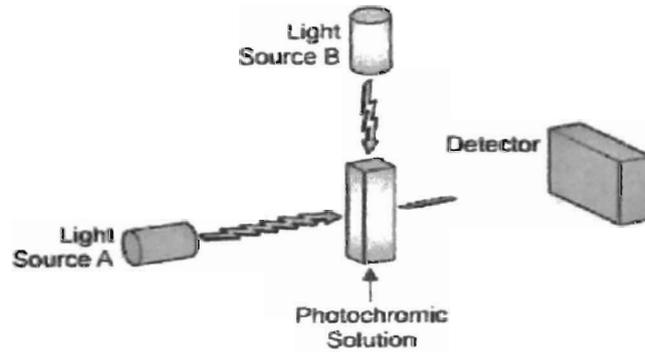


Figura 2.11 Diagrama básico de un conmutador (switch) óptico.¹¹

Un interferómetro Mach-Zender (figura 2.12) opera en base a los mismos mecanismos. En este dispositivo en particular, un haz monocromático se separa en dos haces equivalentes que se recombinan después de pasar por dos brazos diferentes. Cuando los dos brazos tienen el mismo índice de refracción, los dos haces constitutivos coinciden en fase e interfieren constructivamente. Una modificación en el índice de refracción fotoinducida al acoplar una película de polímero en un brazo provoca un desfase en los haces guiados resultando una interferencia destructiva. Entonces, el control en el índice de refracción en un brazo del dispositivo conlleva a la manipulación de la intensidad transmitida fuera del dispositivo.¹¹

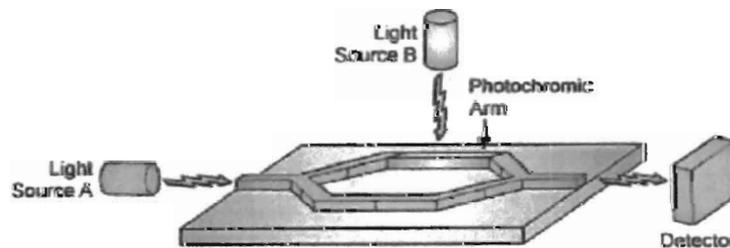


Figura 2.12 Diagrama de un interferómetro Mach-Zender con una película de polímero fotoquímica en uno de sus brazos.¹¹

2.6 Otras aplicaciones

El fotocromismo y sus diferentes características son definidas de acuerdo a las aplicaciones a las cuales están orientadas. Se pueden definir dos tipos generales de aplicaciones.¹⁹

1. Aplicaciones directamente dependientes al cambio de color usado por las diferencias de las estructuras electrónica y molecular A y B, y por su correspondiente cambio en el espectro de absorción, como por ejemplo:

- Tintas de seguridad utilizadas en billetes
- Materiales ópticos con transmitancia variable, como lentes oftalmológicas o filtros para cámaras.
- Anteojos fotocromicos.
- Almacenamiento óptico de imágenes
- Ropa, juguetes
- Sistemas de autenticación
- Cosméticos.

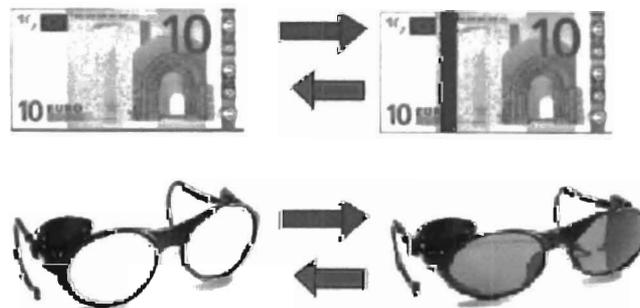


Figura 2.13. Algunas aplicaciones en el mercado del uso de los polímeros fotocromicos.⁵

2. Aplicaciones dependientes a los cambios en las propiedades físicas y químicas.

Ejemplos de tales propiedades son la conductividad, el índice de refracción, momento eléctrico, constante dieléctrica, disociación de iones, transiciones de fase, solubilidad y viscosidad. Ciertos cambios físicos que ocurren cuando la entidad fotocromática es atacada químicamente tienen también un gran interés. Algunos ejemplos de aplicaciones potenciales tomando en cuenta los cambios físicos o químicos son:

- En sistemas optoelectrónicos (modulación de semiconductores con pigmentos fotocromáticos).
- Sistemas holográficos reversibles.
- Almacenamiento de información óptica.¹¹
- Interruptores ópticos.¹¹
- Interruptores fotoquímicos.
- Dispositivos de óptica no lineal.

2.7 Utilización de los polímeros fotocromáticos en el método de M-lines

Alternamente con el estudio de la cinética de estos polímeros, se sentaron las bases para estimar sus índices de refracción mediante el método conocido como m-lines utilizando rejillas de difracción creadas en este Instituto en el Laboratorio de Procesamiento con Láser. La fabricación de estas rejillas se realizó mediante el método fotolitográfico y el grabado de las franjas de interferencia se hizo mediante el método holográfico, siendo la novedad de este proyecto el poder controlar el ancho de canal de las rejillas de una manera fácil, estos métodos son explicados en el apéndice A.

La justificación de la creación de estas rejillas es que se tenía como objetivo acoplar las películas de polímero en las rejillas y así, mediante el método de m-lines, estimar el índice de refracción de las películas. Una vez ya terminadas las rejillas de difracción, se procede a trabajar con el método M -lines, que consiste básicamente en acoplar una luz láser a la capa de un polímero (figura 2.14).

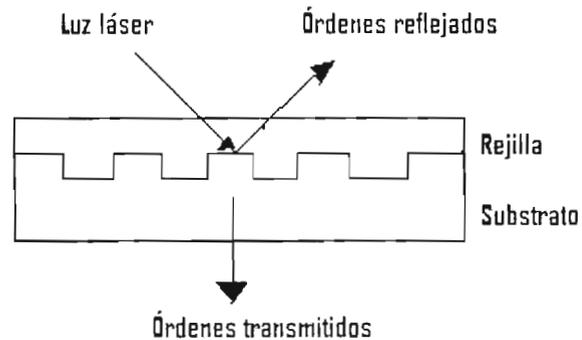


Fig 2.14. Acoplamiento del polímero espiropirano con las rejillas de difracción realizadas en el proyecto.

Mediante el montaje experimental de la siguiente figura 7 la birrefringencia de la película de polímero es fotoinducida por el haz de bombeo polarizado alternativamente en las direcciones del plano de la muestra x,y. Se le hace incidir un láser He-Ne de 632.8 nm que sirve como sonda, que es el haz que se transmitirá a través de la rejilla.

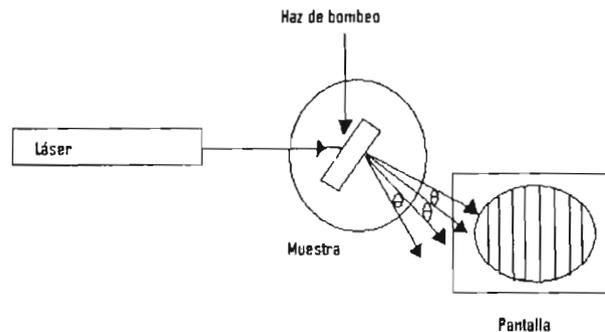


Figura 2.15. Montaje experimental utilizado en el método de m-lines.

En la figura 7 se puede observar que la luz transmitida por la muestra se observa en formas de líneas negras en la pantalla, una para cada orden de difracción.

Al determinar los ángulos de difracción θ_1 , θ_2 y θ_3 a los que se encuentran cada una de las líneas negras en la pantalla (utilizando un software ya existente) se puede determinar el índice de refracción de la capa de polímero y su Δn cuando es iluminado con una longitud de onda dentro de su banda de absorción. Cada orden de difracción producirá una franja oscura (m-line), al momento de bombear el polímero con otra longitud de onda (de acuerdo a sus propiedades ópticas particulares), éstas franjas se moverán y podremos calcular el cambio en el índice de refracción.

La medición de la posición angular entre cada orden θ nos permite calcular los índices efectivos mediante la ecuación 2 donde Λ es el periodo de las rejillas, p es el orden de difracción, l es la longitud de onda del haz incidente, θ_i es el ángulo del haz incidente y n_{eff} es el índice efectivo (2.3)

$$\text{sen}(\theta_m) = p \frac{\lambda_s}{\Lambda} = n_{eff}^m. \quad (2.3)$$

Con la fórmula 2 podemos calcular los parámetros para tener un índice efectivo en el rango entre 1.5 y 2, puesto que estos valores ya han sido obtenidos en diversos estudios con polímeros espiropiranos.^{17,18}

Por razones físicas en el laboratorio se necesita tener ese índice efectivo para el segundo orden de difracción, puesto que en los órdenes superiores no se podrían observar las m-lines puesto que la intensidad de la luz disminuye en cuanto aumenta el orden de difracción y por la fórmula el primer orden no puede alcanzar el índice deseado.

Para obtener ese n_{eff} para el segundo orden se necesitan rejillas con periodo entre 0.5 a 0.7 μm con un ángulo incidencia de 30° . Las rejillas de difracción que se elaboraron en esta tesis para poder utilizarlas en este proyecto no corresponden con las dimensiones que se requieren, puesto que la rejilla de difracción fabricada con periodo menor es de 5.5 μm y por falta de tiempo aún no se ha trabajado en fabricar unas con periodo menor.¹⁵

Capítulo Tres

EXPERIMENTOS DE TRANSMITANCIA

3.1 Depósito de las películas

El CIQA ha enviado a este Instituto para su investigación tres diferentes tipos de polímeros PMMA-co-PFC, cuyas diferencias entre ellos ya se explicaron en el capítulo anterior. Se nos entregó una muestra llamada MIC-1, polimerizado en forma de microemulsión; el SOL-1, polimerizado en forma de solución y el MAS-1, polimerizado en forma de masa. Los copolímeros PMMA-co-PFC se nos entregaron en forma de polvo y se diluyeron en Tricloroetano; 1,1-2 mediante la relación de la ecuación 3.1 depositando la mezcla en tubos de ensayo. Puesto que la densidad de los tres polímeros es 1.19 gr/mol, se realiza la misma operación para los tres. Puesto que tenemos 1 gr de materia polimérica se procede a calcular la cantidad de solvente, sabiendo que la densidad del solvente (tricloroetano; 1,1-2) es de 1.44 gr/mol.

$$1gr * \frac{1ml}{1.19gr} = 0.84ml * \frac{1.44gr}{ml} = 1.21gr \quad (3.1)$$

Una vez mezclados el polvo polimérico y el solvente, se agitó la mezcla durante 8 horas utilizando un agitador magnético. El substrato de vidrio debe ser sometido a un proceso de desengrasado poniéndolo a hervir en agua con 5% de concentración de jabón líquido común. Para el proceso de depósito en substratos de vidrio, se utilizó la técnica de 'spin-coating' utilizando una máquina de centrifugado para obtener un depósito uniforme de polímero sobre el vidrio. Una vez realizando el depósito, la muestra se hornea durante 30 minutos a 90°C para que el polímero se

solidifique.¹³ Los grosores de las películas de polímeros fueron medidos con un perfilómetro. El espesor promedio de las películas poliméricas estudiadas en este trabajo es de 4 μm con un margen de error de $\pm 0.5 \mu\text{m}$.

3.2 Transmitancia

La transmitancia óptica se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de una muestra. Su expresión matemática es:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

donde I_0 es la intensidad del rayo incidente e I es la intensidad de la luz que viene de la muestra (figura 3.1).

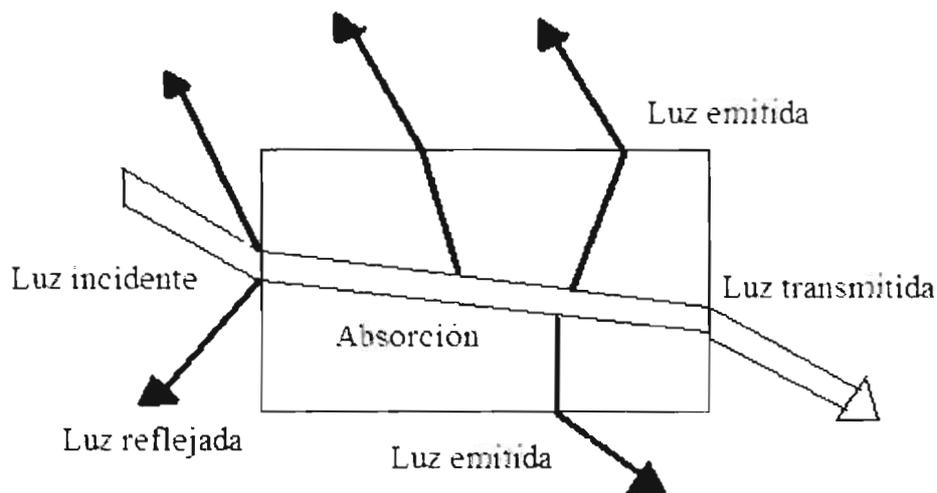


Figura 3.1. Intensidad reflejada y transmitida (I_0) a través del polímero al momento de incidirle un haz incidente I .

La transmitancia de una muestra está normalmente dada porcentualmente, definida como:

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

La transmitancia se relaciona con la absorción (o densidad óptica) *D.O.* como

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.4)$$

$$A = 2 - \log_{10} T\% \quad (3.5)$$

donde T% es el porcentaje de transmitancia y T es transmitancia en "tanto por ciento".

Conocer este parámetro es muy importante puesto que nos permite saber qué porcentaje de la luz está siendo absorbida por la muestra y qué otro porcentaje de luz está siendo transmitida, lo cual con un simple cálculo mostrado en la ecuación 3.1 podemos conocer el espectro de absorción ó densidad óptica de nuestro polímero en cualquier estado que se encuentre, ya sea en su forma coloreada, incolora y en el proceso de transición de un estado a otro. Cabe mencionar que el espectro de absorción nos llevará a conocer el cambio en el índice de refracción que sufre el polímero, pero éste no es objetivo del presente trabajo.

3.3 Montaje experimental

En la figura 3.2 se ve el esquema que se utilizó para las mediciones de transmitancia de los polímeros en su estado basal, es decir, su estado no coloreado

sin el efecto de alguna fuente externa. Como fuente de luz (sonda) se utilizó una lámpara de Xenón cuyo espectro de emisión se presenta en la gráfica de la figura 3.5, por lo que el sistema sólo será confiable en el rango de los 480 nm hasta los 750 nm aproximadamente, ya que en el rango de frecuencias anterior a éste, la emisión de la lámpara es casi nula y en el rango posterior, la emisión de la lámpara presenta una cantidad considerable de ruido. Como la lámpara de Xenón emite su haz en forma divergente, se necesita colocar una lente para que el haz converja en un punto a una distancia de aproximadamente 10 cms, que es donde se tiene colocado un monocromador Scientich.

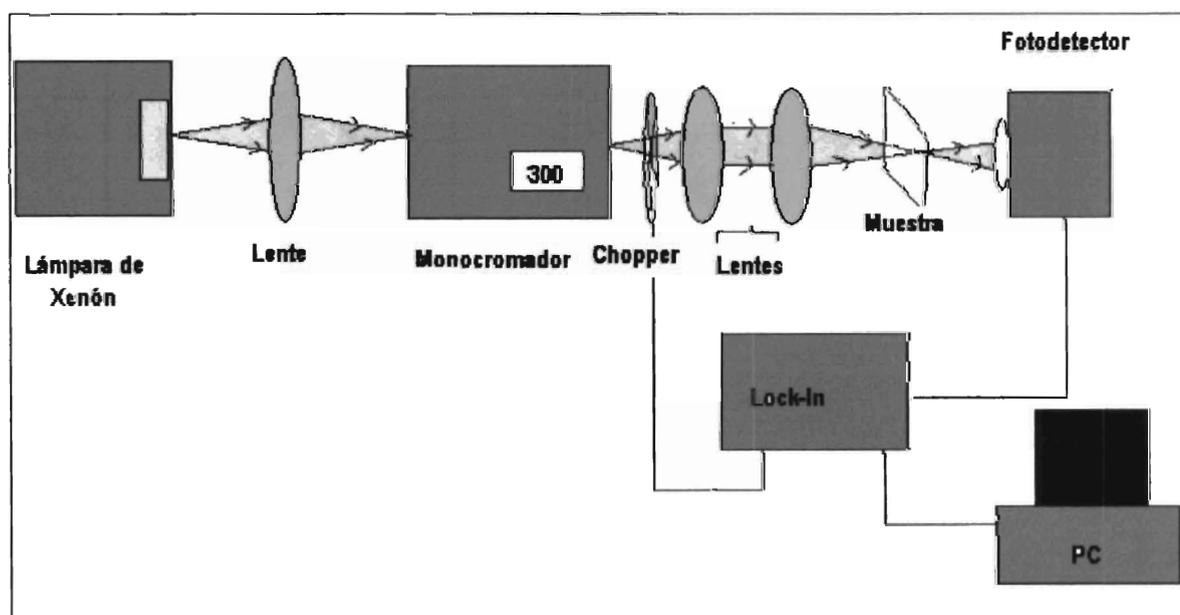


Figura 3.2. Montaje experimental utilizado para medir la Transmitancia de los polímeros.

El monocromador es un dispositivo capaz de descomponer un haz de luz policromático (que tiene diferentes frecuencias) en un haz de luz monocromático seleccionando una longitud de onda a la vez. (figura 3.3). El haz que llega a la rendija de entrada es conducido por espejos hasta la rejilla de difracción, donde se separa espacialmente el rango de longitudes de onda que forman el haz. El abanico espacial que forman estas longitudes de onda es conducido por espejos hasta la

rendija de salida, donde solo una longitud de onda se selecciona a la vez. El monocromador es controlado por un motor a pasos que a su vez el usuario puede manejar con una interfase programada en LabView. Cada vez que se magnetiza una fase del motor a pasos, la rejilla de difracción rota 1.8° sobre su propio eje, aumentando o disminuyendo 0.5 nm el valor de la longitud de onda que se obtiene a la salida.²¹ Este sistema que consiste en el monocromador, el motor a pasos y el programa de interfase en LabView nos permitirá hacer un barrido en longitudes de onda y así poder medir nuestros polímeros en el rango del espectro electromagnético que nos interesa estudiar.

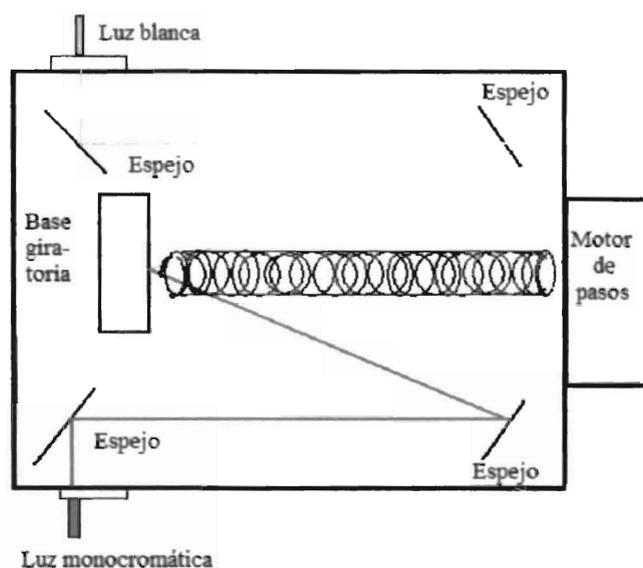


Figura 3.3 Esquema del monocromador.

El haz monocromático que sale del monocromador es interrumpido mecánicamente y de manera periódica por un Chopper ó recortador, a una frecuencia de 100 Hz . El 'chopper' es un dispositivo con aspas giratorias que interrumpe el paso de la luz con el fin de que ésta llegue de manera intermitente al detector que a su vez va conectado a un amplificador Lock-In. Este amplificador Lock-In es el encargado de recibir la señal, amplificarla y filtrarla, pues solamente mostrará la intensidad de luz que haya captado el fotodetector que tenga la

frecuencia de referencia del 'chopper'. El Lock-In entonces, recibe dos señales, la del fotodetector de Silicio la cual es la señal de entrada y la señal de referencia del 'chopper' (figura 3.4).

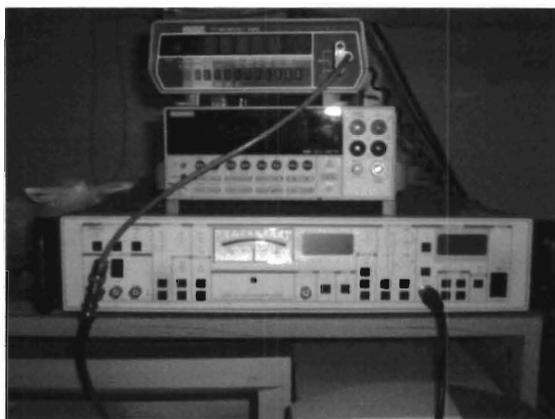


Figura 3.4. Amplificador Lock-In utilizado en el sistema

El haz sonda, a su salida del monocromador, es recortado por el 'chopper', después pasa por una serie de lentes cuya función es enfocar el haz en la muestra (la cual está sostenida en un portamuestras), convirtiéndose este haz en el haz incidente I_0 de la ecuación 3.3. El haz que sale de la otra cara de la película, será el haz transmitido I . Este haz es convertido a señal eléctrica por un fotodetector de Silicio, el cual a su vez está conectado al amplificador Lock-In. El Lock-In es el encargado de medir las intensidades de las señales eléctricas provenientes del sistema y el encargado de procesarlas es un programa elaborado en LabView, utilizando una PC convencional. Este Instrumento Virtual elaborado con el paquete de simulación LabView nos permite conocer el espectro de la amplitud de la señal transmitida por el polímero en función de la longitud de onda del haz incidente a la muestra, además también nos permite controlar el barrido de longitudes de onda del monocromador (figura 3.5).

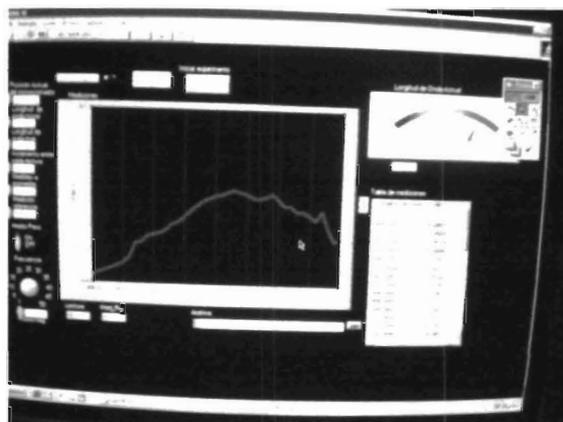


Figura 3.5. Adquisición de datos a través de un programa en LabView

También se cuenta con otro programa que nos permite observar los cambios en el espectro de absorción de los polímeros en tiempo real, el cual se utilizó para obtener diferentes resultados tales como la cinética de los cambios en el espectro de absorción de los polímeros.

Ya habiendo capturado el programa en LabView las intensidades transmitidas de las muestras en cada longitud de onda, éstas son salvadas en la PC con el paquete Microsoft Office Excel y son procesadas con el paquete Origin. Una vez teniendo los datos de longitud de onda (en nm) contra intensidad transmitida (en mV), éstos se dividen entre la intensidad de la onda incidente (tomada también como señal eléctrica) para obtener las gráficas de transmitancia (u.a.) en función de la longitud de onda (nm) a través de la ecuación 3.1. Una vez teniendo el espectro de transmitancia, se puede obtener numéricamente el valor del espectro de absorción óptica mediante la ecuación 3.3, tomando en cuenta que donde se encuentre alto este valor será la región del espectro en donde el polímero absorbe mayormente y donde se encuentre un valor de cero, quiere decir que en esta región el polímero es totalmente transparente.

3.4 Mediciones con el sistema comercial Cary-Varian

Con el fin de comprobar los resultados de Transmitancia que se midieron con el montaje experimental del Laboratorio (sección 3.3), éstos se compararon con los resultados obtenidos al utilizar un espectrofotómetro UV - Vis - NIR Varian Cary 5E.

En la figura 3.6, inicialmente se tomó la medición de la línea base (a partir de la cual se normalizan las mediciones de transmitancia subsecuentes) interponiendo en el caminos óptico H2 un substrato de vidrio.

Cuando se realizó la medición de la transmitancia de las películas depositadas, en el camino óptico H2 se colocó el substrato de muestra.

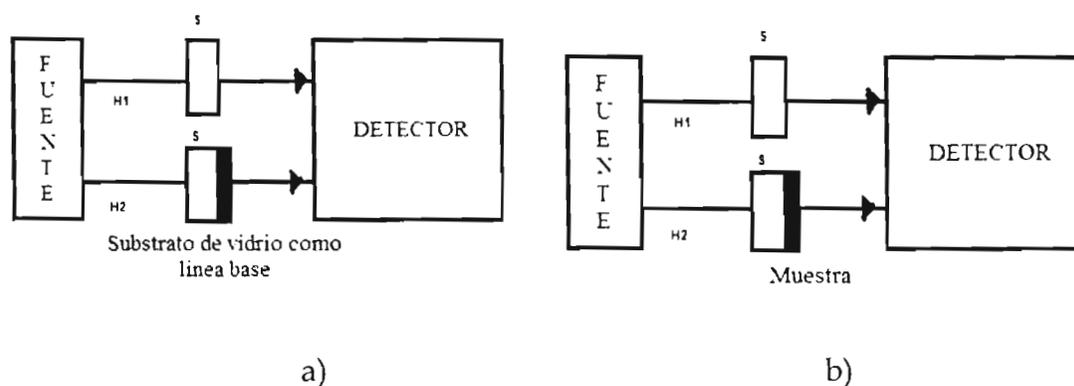


Figura 3.6. Obtención de la línea base (a) y medición del espectro de transmitancia (b).

3.5 Resultados

Estos resultados fueron obtenidos mediante el montaje de la figura 3.4 y su objetivo es cerciorarnos de que el fenómeno del fotocromismo existe en nuestros polímeros.

Se pudo observar que los polímeros, al ser irradiados con luz UV (menor a 400 nm), cambian de un color transparente con un poco de amarillo a azul intenso (figura 3.7)



Figura 3.7. Apariencia física de los polímeros, antes (izquierda) y después (derecha) de irradiarlos con luz ultravioleta.

Primeramente, para calibrar el sistema y cerciorarnos de que nuestras mediciones sean correctas, se compararon con los resultados de transmitancia medidos con el Espectrómetro Varian Cary, (figura 3.6).

Con los resultados arrojados por el Varian Cary se pudo comprobar, como era de esperarse, que los tres polímeros tienen el mismo espectro de absorción, solamente con algunos nanómetros de diferencia, pero todos ellos transmiten en el visible y absorben desde los 300 nm a 400 nm aproximadamente. Aunque el Varian Cary tiene como límite inferior los 200 nm, no podemos conocer que ocurre en este rango puesto que nuestro substrato, que es el vidrio (línea roja), se comporta

transparente en la región del visible y absorbe desde los 300 nm hacia longitudes de onda más bajas (figura 3.8).

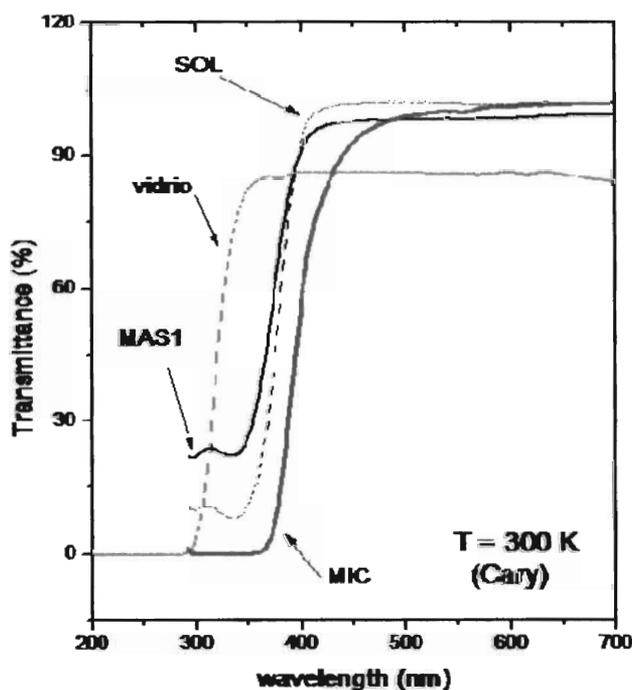


Figura 3.8. Espectros de transmittancia de los tres polímeros medidos con el espectrómetro Varian Cary.

Con nuestro sistema de la figura 3.4, se volvieron a medir los espectros de transmittancia para las mismas muestras de polímeros, utilizando como sonda una lámpara de Xenón y sin efecto de ninguna otra fuente de luz. Los resultados que arrojaron se muestran en la figura 3.8 tomando en cuenta su espectro de absorción óptica, calculados mediante la ecuación 3.23

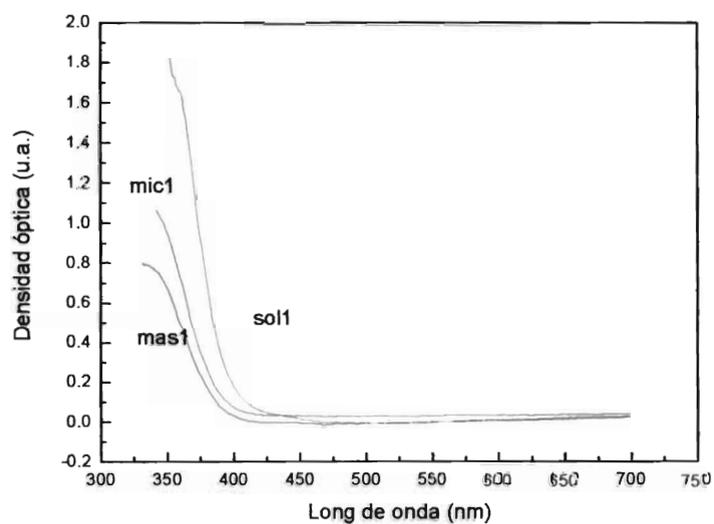


Figura 3.8. Densidad óptica de los tres polímeros estudiados.

Comparando las tres mediciones obtenidas con el Varian Cary con las tres mediciones obtenidas por nuestro sistema, se pudo verificar las similitudes de los resultados, lo que nos indica la confiabilidad de nuestro sistema (figuras 3.9 a 3.11).

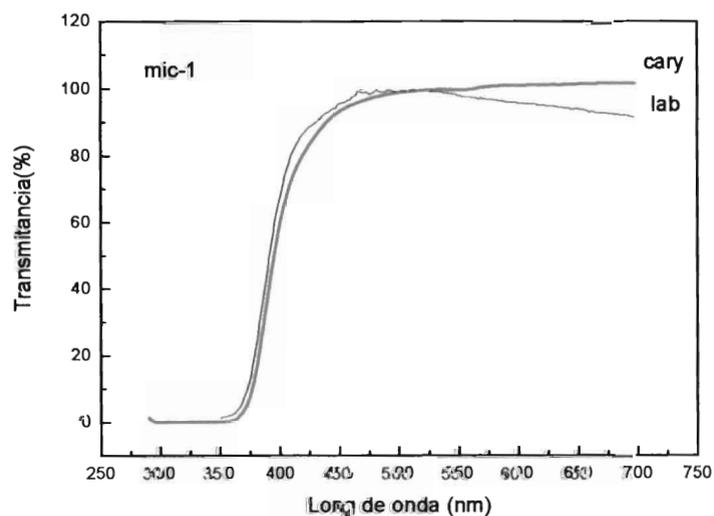


Figura 3.9. Comparación de los resultados de transmittancia del polímero MIC-1

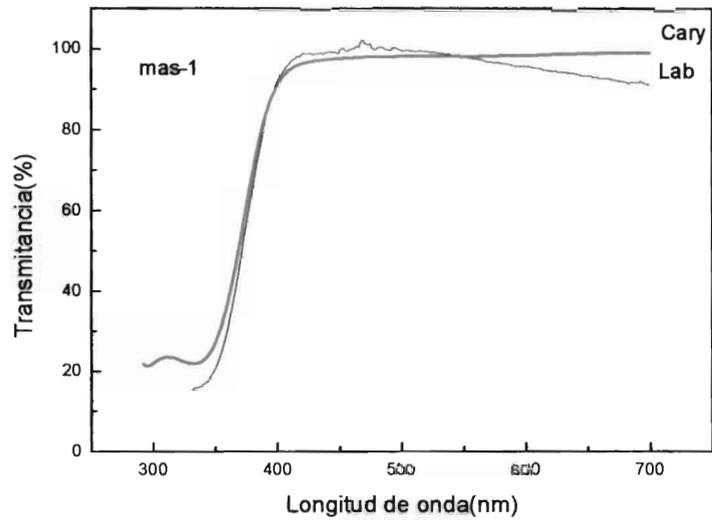


Figura 3.10. Comparación de los resultados de transmitancia del polímero MAS-1

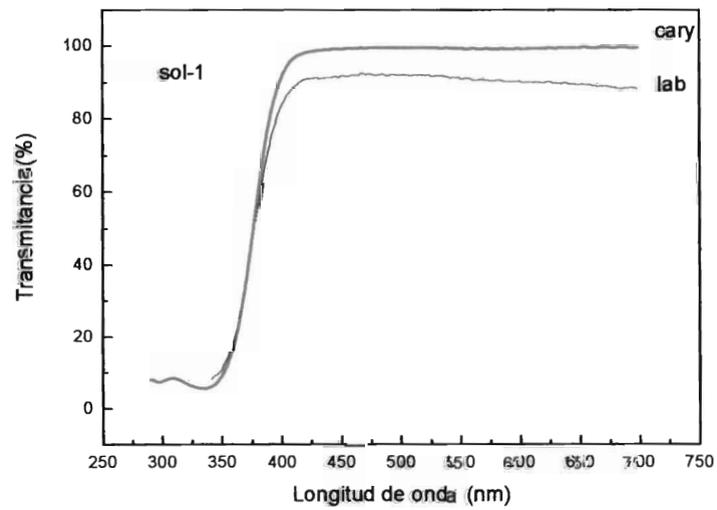


Figura 3.11. Comparación de los resultados de transmitancia del polímero SOL-1

Capítulo Cuatro

EXPERIMENTOS DE SONDA Y DOS BOMBEO

4.1 Montaje experimental

Teniendo como base el sistema de medición de transmitancia de la figura 3.2, se montó el sistema para las mediciones de sonda - un bombeo y de sonda - dos bombeos (figura 4.1).

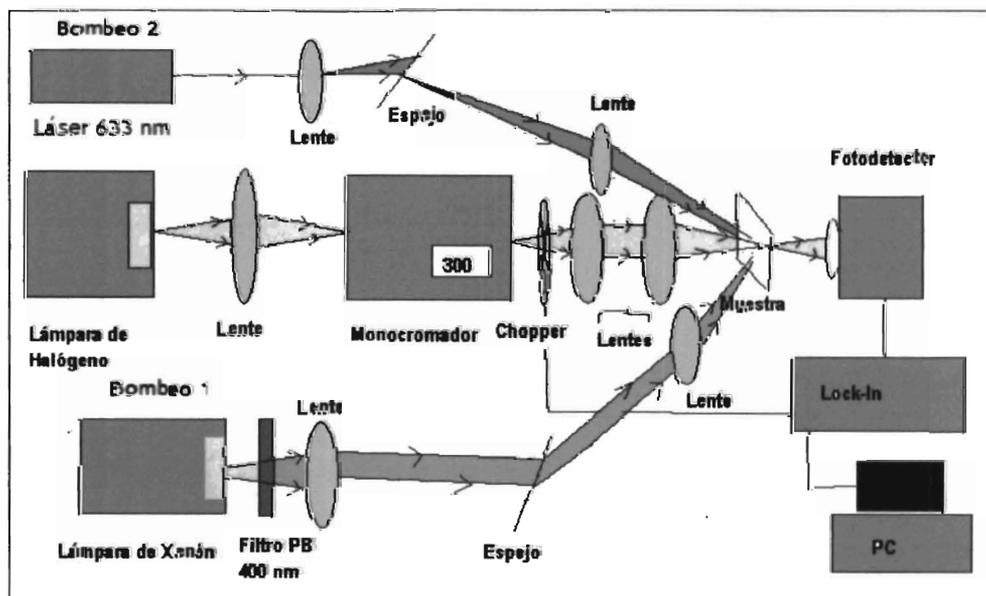


Figura 4.1. Montaje experimental utilizado para las mediciones de sonda-bomba y sonda-dos bombeos.

Teniendo en cuenta los resultados de la absorción de los polímeros estudiados, se procedió a irradiar las muestras con luz que corresponda al espectro donde éstas absorban en mayor cantidad. En los espectros de densidad óptica de los polímeros se pudo observar que éstos absorben en la región del ultravioleta, por lo que se les tuvo que irradiar con una fuente que emitiera luz en esta frecuencia, por lo cual se utilizó la lámpara de Xenón (figura 4.3) utilizada en el montaje anterior. Para suplir la sonda se utilizó una lámpara de halógeno que comienza a emitir un poco mas adelante en el espectro, en los 450 nm aproximadamente (figura 4.2).

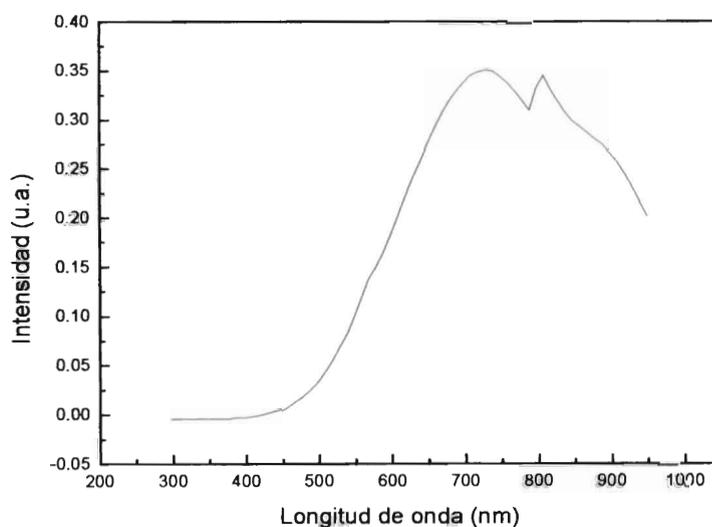


Figura 4.2. Espectro de la lámpara de Halógeno

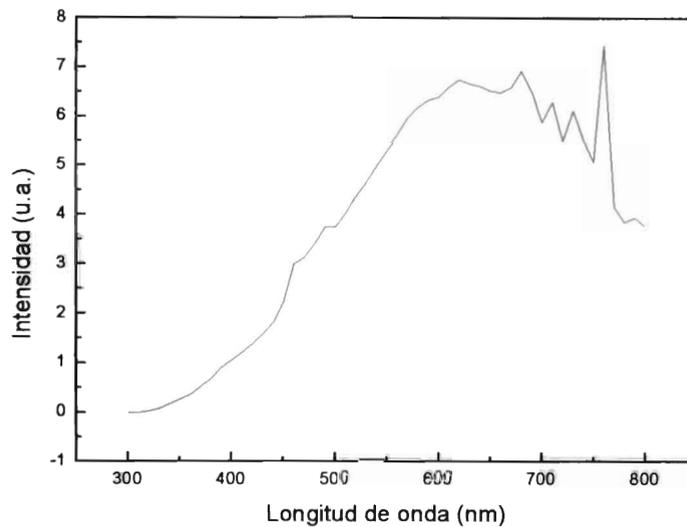


Figura 4.3. Espectro de la lámpara de arco de Xenón

Se utilizaron una serie de espejos para enfocar el haz bomba (lámpara de Xenón) en la muestra sin que existiera algún efecto de esta luz en el fotodetector, puesto que no debe influir en las mediciones. El efecto que ocasionó este bombeo fue un cambio en el espectro de absorción del polímero así como el cambio en su coloración. Se pudo observar que la región del espectro de absorción se corrió hacia la región del visible con un pico de absorción máximo alrededor de los 580 nm. Por tal motivo, se procedió a volver a bombear el polímero, pero ahora con una fuente de luz que emitiera en el nuevo rango de absorción, para tal efecto utilizamos un haz de luz roja ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Después de que el polímero absorbe la luz en esta longitud de onda, éste regresa a su estado base cuando no se le ha incidido ningún haz para excitarlo. Es así como se comprobó el efecto reversible del fotocromismo.

Cabe mencionar que cuando se está incidiendo al polímero con el segundo bombeo mediante un obturador manual se evita que le incida la luz de la primera bomba, ya que cada una debe incidirse a la muestra de forma independiente.²⁰

Este montaje se utilizó para también llevar a cabo mediciones en tiempo real. Se tomó como referencia una sola longitud de onda (se decidió medir en el pico de absorción máxima, es decir, 580 nm) para ver la variación de transmitancia en función del tiempo. Para esto, el monocromador quedó fijo en una sola longitud de onda y no fue necesario controlarlo mediante el motor a pasos.

4.2 Transmitancia y densidad óptica de los polímeros al ser irradiados con luz UV

Bajo las mismas potencias de UV y con el mismo tiempo de exposición, podemos observar que el polímero con una mayor variación de la transmitancia es el MIC-1, seguido por el MAS-1 y después por el SOL-1. Para efectos prácticos el pico máximo de absorción para las tres películas se tomó el mismo, los 580 nanómetros (Figuras 4.4 y 4.5)

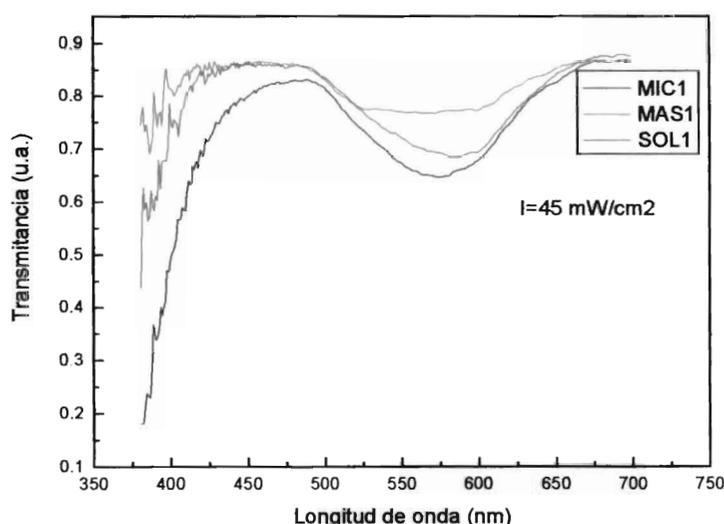


Figura 4.4. Transmitancia de los tres polímeros

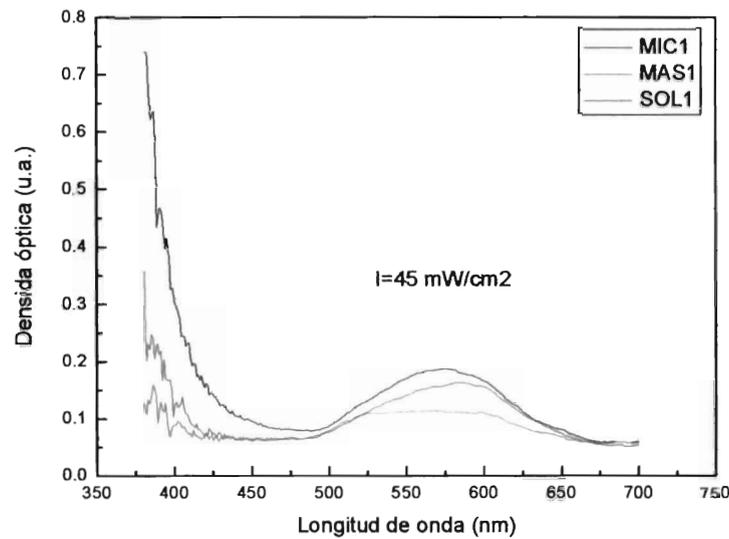


Figura 4.5. Densidad óptica de los tres polímeros

4.3 Resultados

Con el montaje experimental de la figura 4.1 se pudieron obtener resultados que indican el efecto de fotocromismo en los polímeros, así como su reversibilidad, es decir, el efecto de memoria que experimentan. La transmitancia de los polímeros fue capturada por un fotodetector de Silicio, fue amplificada y filtrada por un Lock-In y fue procesada en una PC mediante un programa elaborado en LabView.

Los polímeros fueron irradiados con luz UV mediante una lámpara de Xenón, cuya luz se filtró con un filtro óptico pasabajos de 400 nm. Después se cambió la sonda a una lámpara de Tungsteno, la cual tiene la desventaja de emitir luz desde los 430 nm aproximadamente, por lo cual no será posible observar que es lo que ocurra antes de esas longitudes de onda por los efectos de los bombeos, por lo cual nos limitaremos a estudiar lo que ocurre en el espectro visible, donde según todos los artículos que tratan acerca de polímeros fotocromáticos y según nuestros experimentos, ocurre el fenómeno que nos interesa.

Las figuras 4.6 y 4.7 nos muestran los espectros de absorción de los polímeros SOL-1 y MAS-1, pudiendo observar que ambos responden a la luz UV, cambiando su espectro, ya que empiezan a absorber en la región del visible con un pico aproximado de 580 nm, tal y como nos indicaban los resultados obtenidos en el CIQA, lugar donde se sintetizaron estos materiales (fig 2.10).

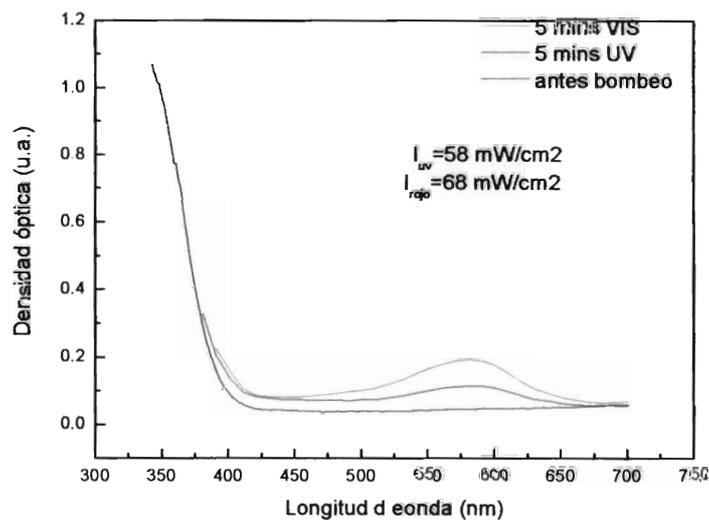


Figura 4.6. Polímero SOL-1 bajo el efecto de la luz UV y un láser rojo.

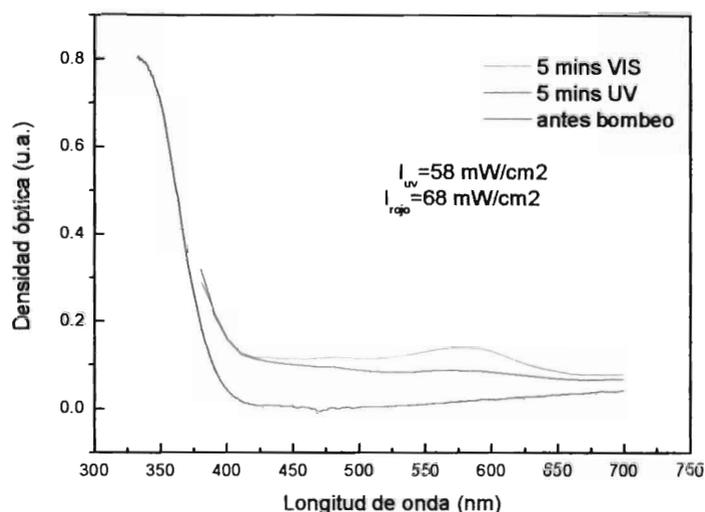


Figura 4.7. Polímero MAS-1 bajo el efecto de la luz UV y un láser rojo.

Utilizando el mismo sistema, pero programando el monocromador fijándolo en una sola longitud de onda (580 nm, pico máximo de absorción), se pudieron observar los cambios en el espectro de transmitancia. Cuando se le incidió al polímero luz UV, se puede observar como la transmitancia va bajando en forma de exponencial decreciente, lo cual nos indica que en el proceso de coloreado del material se va haciendo cada vez más opaco (lo cual también se puede apreciar físicamente) aumentando así su absorción del haz sonda. Del mismo modo, al incidírseles luz dentro del nuevo espectro de absorción (láser rojo), los polímeros recuperan casi totalmente su estado base (figuras 4.8 y 4.9)

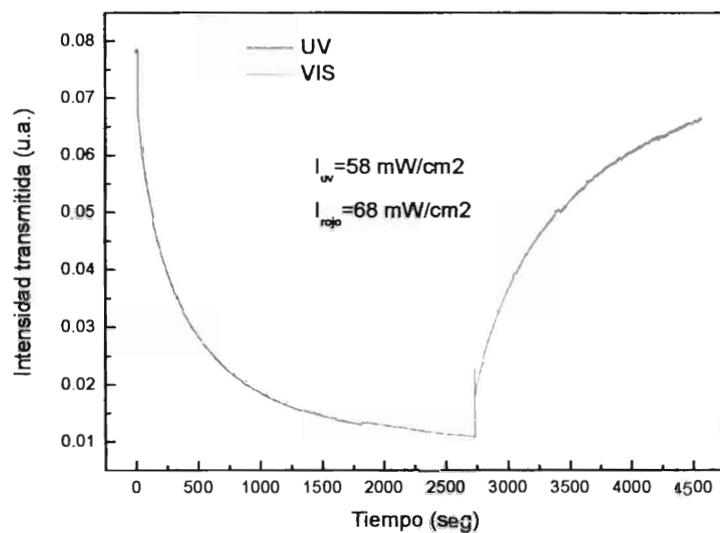


Figura 4.8. Polímero SOL-1 bajo el efecto de luz UV y del láser rojo en 580 nm.

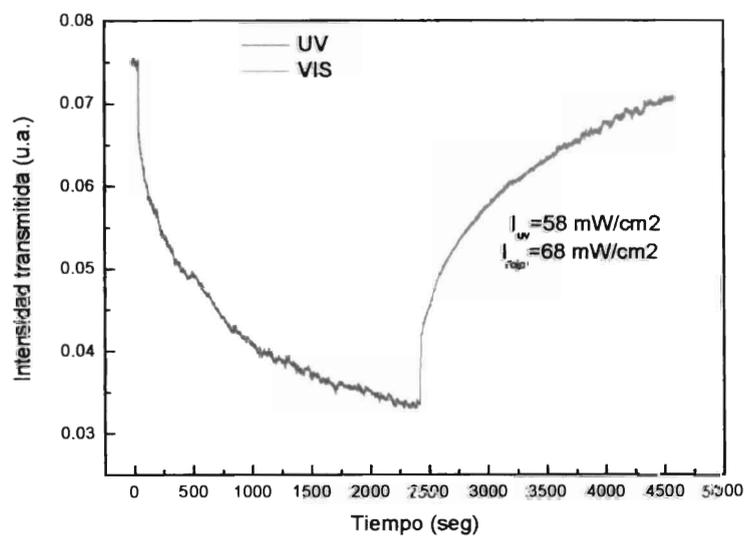


Figura 4.9. Polímero MAS-1 bajo el efecto de luz UV y del láser rojo en 580 nm.

Capítulo Cinco

EXPERIMENTOS EN TIEMPO REAL

5.1 Montaje experimental

Las mediciones en tiempo real también se realizaron utilizando el método descrito en la figura 5.2. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Ocean Optics como receptor y procesador de la información. (Figura 5.1)



Figura 5.1. Espectrofotómetro Ocean Optics 4000 utilizado en las mediciones en tiempo real.

Para este montaje ya no se utilizó el monocromador como en el montaje descrito en el capítulo 3, puesto que el espectrofotómetro realiza las mediciones en tiempo real en todo el espectro de frecuencias a la vez (200 a 1000 nm). Como físicamente no se quitó el monocromador, éste se posicionó en los 0 nm, dejando pasar todas las frecuencias de la sonda (figura 3.13).

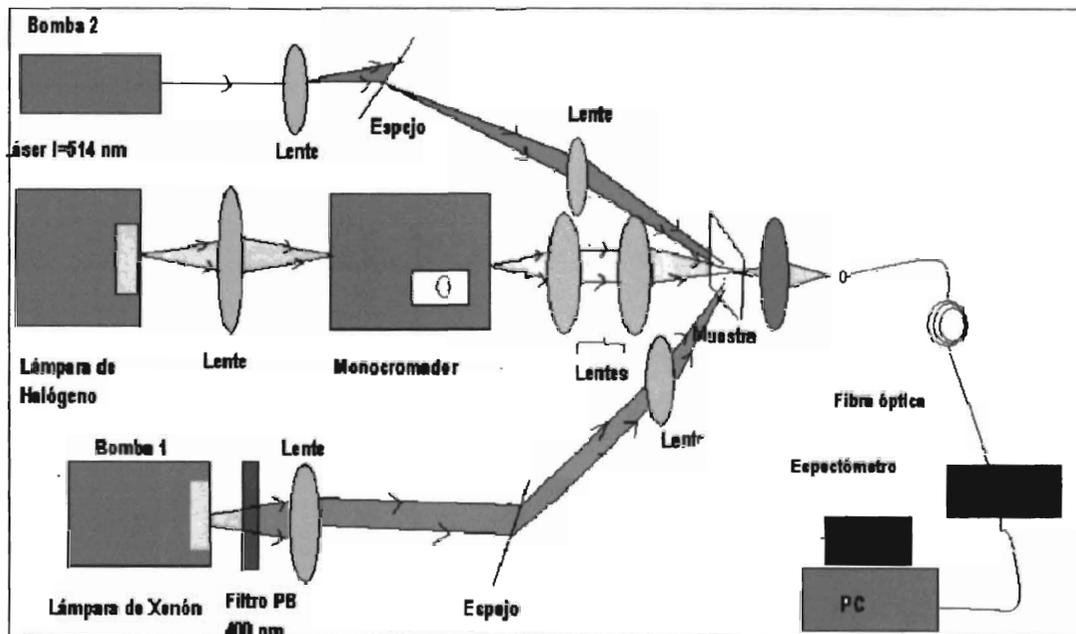


Figura 5.2. Montaje experimental para las mediciones en tiempo real.

También se retiró el fotodetector, ya que el encargado de recibir las señales y convertirlas a señales eléctricas es el mismo espectrofotómetro. La luz transmitida a través de la muestra es acoplada a una fibra óptica cuya salida está conectada al espectrofotómetro. Puesto que este dispositivo realiza las mismas funciones que el Lock-In y el software en LabView, éstos últimos fueron retirados del montaje.

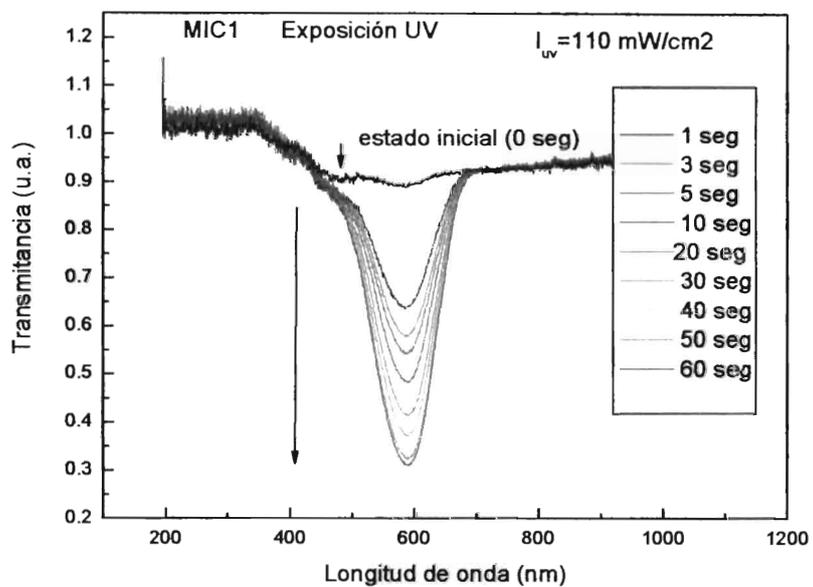
A través del montaje experimental de la figura 5.2 se procedió a medir la cinética de coloración y decoloración de los polímeros en tiempo real. A diferencia de los montajes anteriores, ahora ya no se aplica el barrido en el monocromador, puesto que el espectrofotómetro Ocean Optics puede capturar todo el espectro de la lámpara (puesto que puede medir de 200 a 1100 nm), así el monocromador se programa a 0 nm para que puede pasar todo el espectro de luz por las rendijas de ese dispositivo. Después de que el haz sonda se transmite a través de la muestra, utilizando una lente convergente, éste se enfoca hacia una fibra óptica, cuyo otro extremo va conectado al espectrofotómetro. El espectrofotómetro va conectado a

su vez a una computadora la cual procesa los datos a través del software del Ocean Optics y los datos son procesados con el paquete Origin.

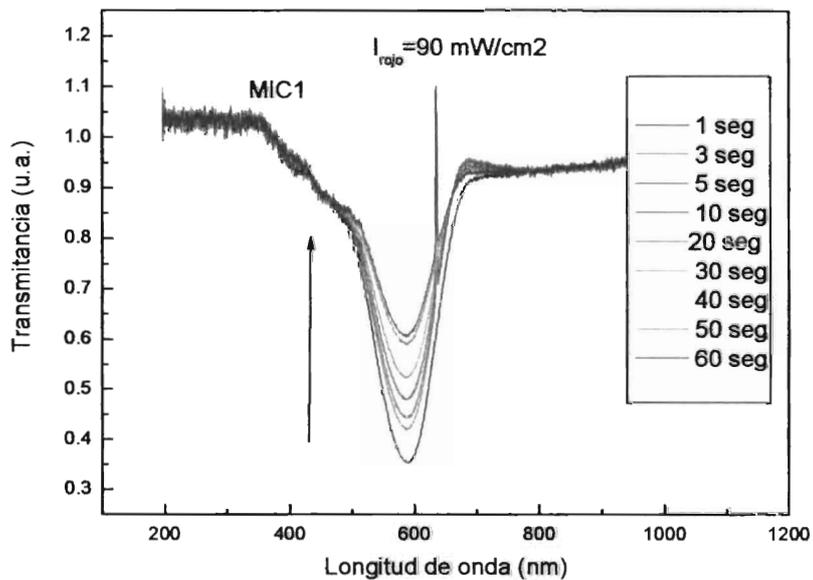
5.2 Obtención de la transmitancia y densidad óptica

En las gráficas de la figura 5.3 se puede observar como la transmitancia de los polímeros decrece, es decir, éstos absorben, cuando se les incide luz ultravioleta. Al momento de que la curva se estabiliza; es decir, cuando ya alcanza un nivel en el cual no decrece más, se les hace incidir el láser rojo para que regresen a su estado base (decoloración). Así mismo, procesando estas curvas mediante la ecuación 3.3, se obtuvieron las gráficas de densidad óptica para observar las transiciones de coloración y decoloración. (figura 5.4).

Para poder cuantificar el proceso de la cinética, se tomaron en cuenta los tiempos de exposición de cada fuente de luz sobre los polímeros, así como la potencia con la que fueron irradiados, analizando que tan rápido o que tan lento ocurren los procesos de coloración y decoloración. Para tal efecto, se procede a calcular los tiempos característicos de las curvas de coloración y decoloración tomando el valor de la transmitancia en el pico máximo de absorción para cada intervalo de tiempo tomado; éstos valores de transmitancia se grafican contra el tiempo en el cual fueron adquiridos los datos, tomando como 0 segundos el polímero sin efecto de ninguna fuente externa y el segundo 1 como la transmitancia del polímero después de 1 segundo de haber sido irradiado por la fuente.

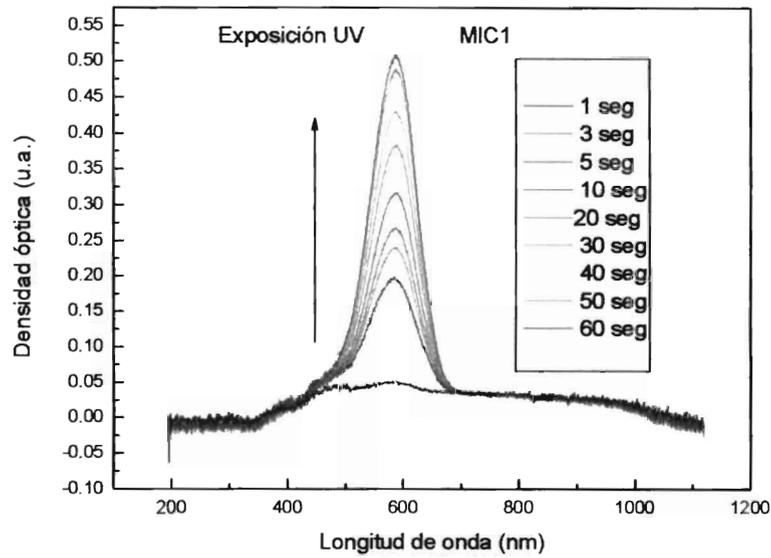


a)

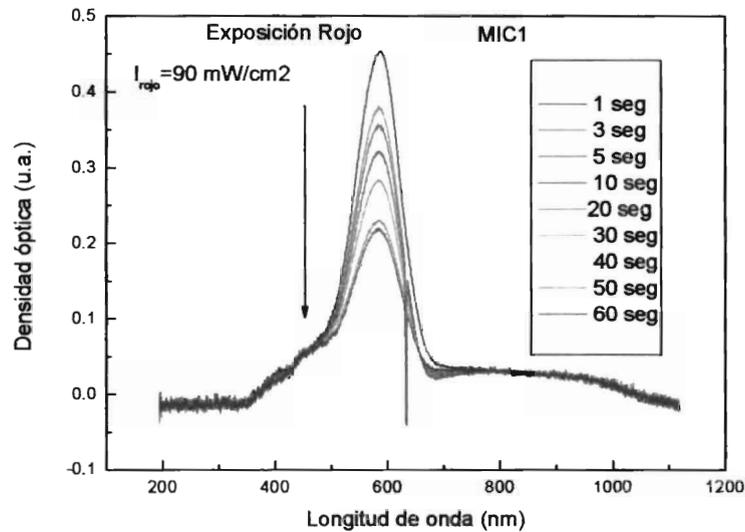


b)

Figura 5.3. Curvas de transmitancia del polímero MIC-1 al ser irradiado con luz UV (a) y posteriormente por un láser que emite en el rojo (b). Se pueden observar los procesos de transición gradualmente en el tiempo.



a)

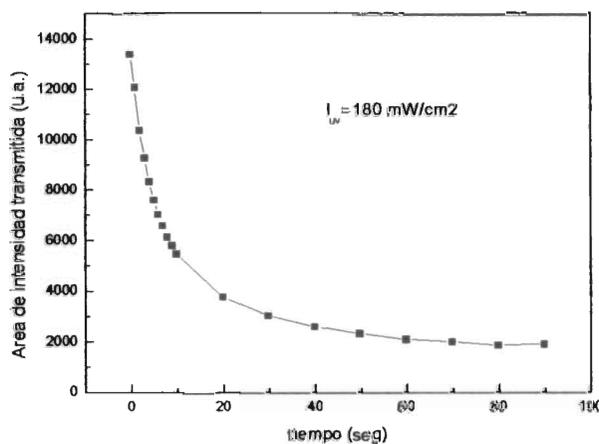


b)

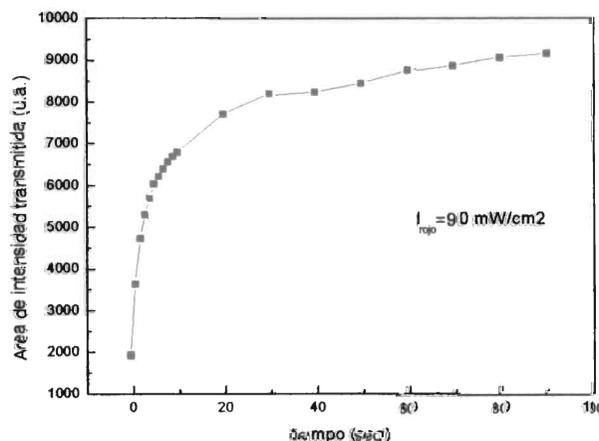
Figura 5.4. Curvas de densidad óptica del polímero MIC-1 al ser irradiado con luz UV (a) y posteriormente por un láser que emite en el rojo (b). Se pueden observar los procesos de transición gradualmente en el tiempo. $I_{\text{uv}}=110 \text{ mW/cm}^2$.

5.3 Comparación de la cinética de los tres polímeros bajo las mismas condiciones de bombeo.

Mediante este procedimiento, se pudieron hacer las comparaciones de las figuras 5.5, 5.6 y 5.7, que corresponden a los tres polímeros irradiados con luz UV y con luz roja con la misma potencia y así comparar sus tiempos característicos de coloración y decoloración.

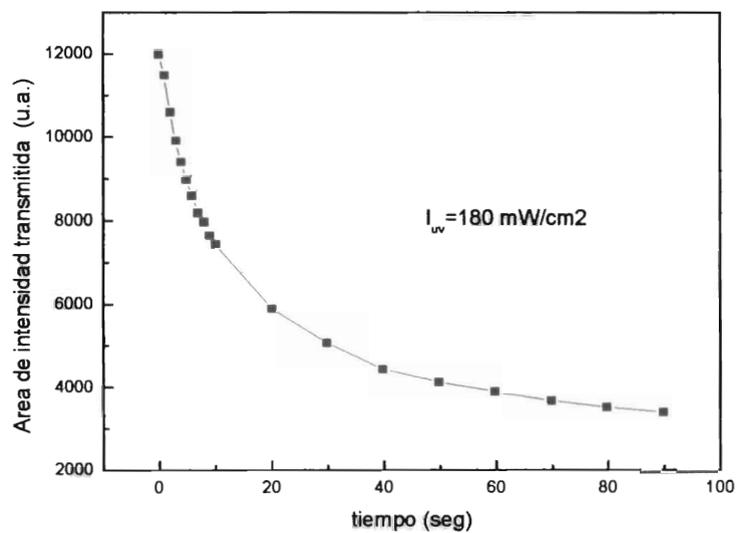


a)

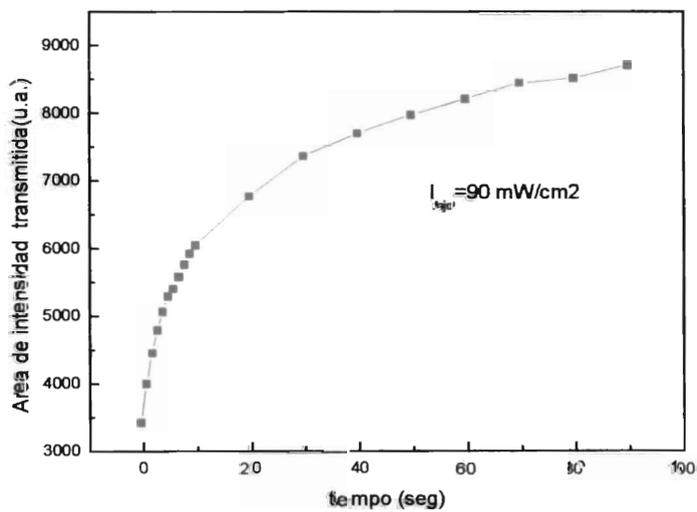


b)

Figura 5.5 Tiempos característicos del polímero MIC-1 irradiado con luz UV (a) y después con luz roja (b)

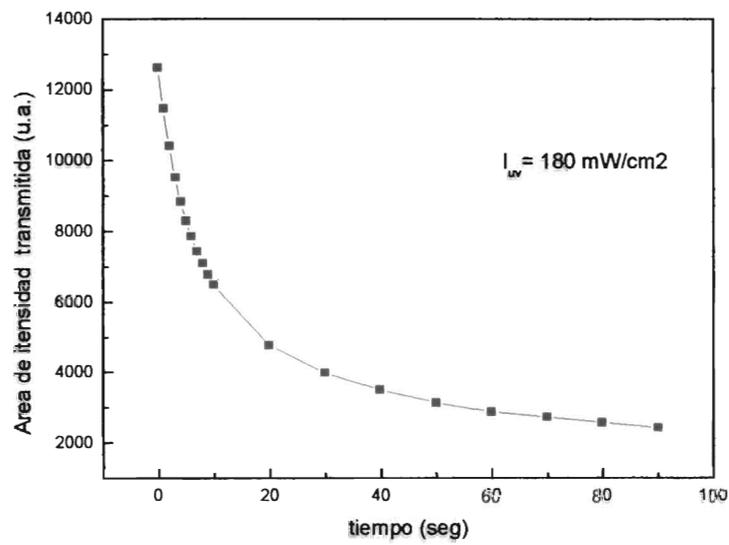


a)

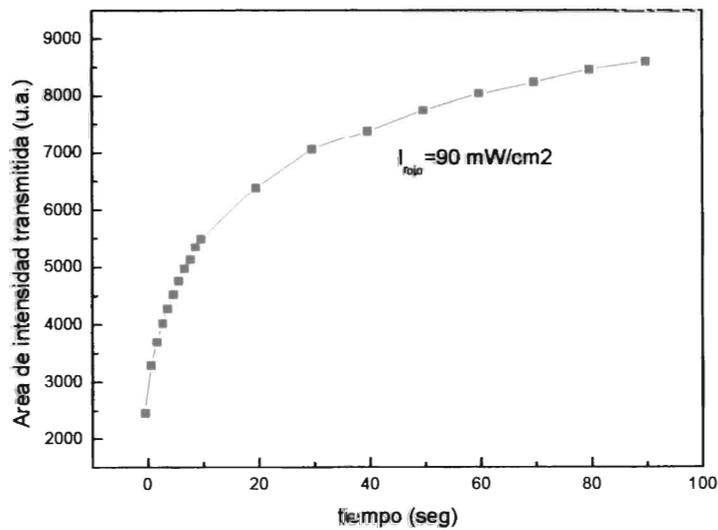


b)

Figura 5.6. Tiempos característicos del polímero MAS-1 irradiado con luz UV (a) y después con luz roja (b)



a)



b)

Figura 5.7. Tiempos característicos del polímero SOL-1 irradiado con luz UV y después con luz roja

En base a las gráficas de las figuras 5.5, 5.6 y 5.7, los tiempos característicos de coloración y decoloración de los polímeros medidos a igual potencia en ambos bombeos se enlistan en la tabla 5.1.

Polímero	τ_{col} (seg)	τ_{decol} (seg)
MAS-1	12.5 \pm 0.865	15.5 \pm 0.982
MIC-1	7.4 \pm 0.715	6.5 \pm 0.877
SOL-1	9.8 \pm 0.514	16.4 \pm 0.614

Tabla 5.1. Tiempos característicos de coloración y decoloración de los tres polímeros.

5.4 Reproducibilidad de los experimentos

El siguiente experimento fue realizado con el polímero SOL-1.

En la figura 5.8 se hicieron cinco mediciones en la misma muestra de polímero con las mismas potencias de exposición pero en diferente área. Tal experimento se hizo, primeramente, para demostrar la uniformidad de la película, es decir, que en cada parte de la muestra ocurriera, bajo los mismos parámetros, el mismo efecto; y segundo, para cerciorarnos de la reproducibilidad de nuestros experimentos.

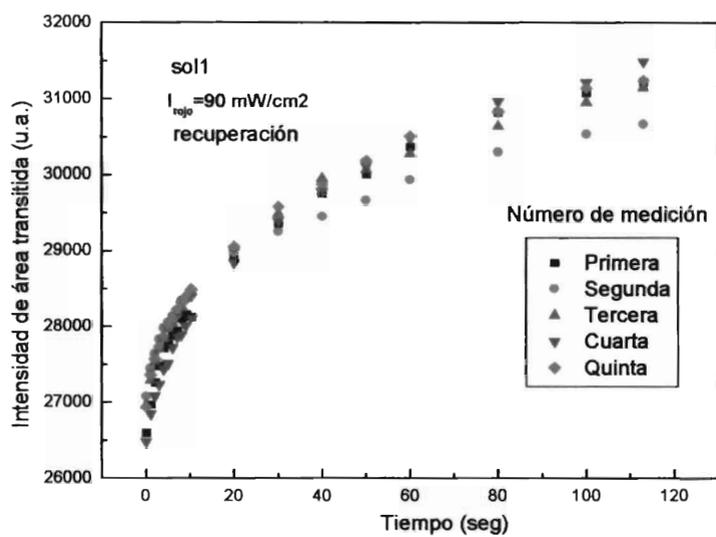
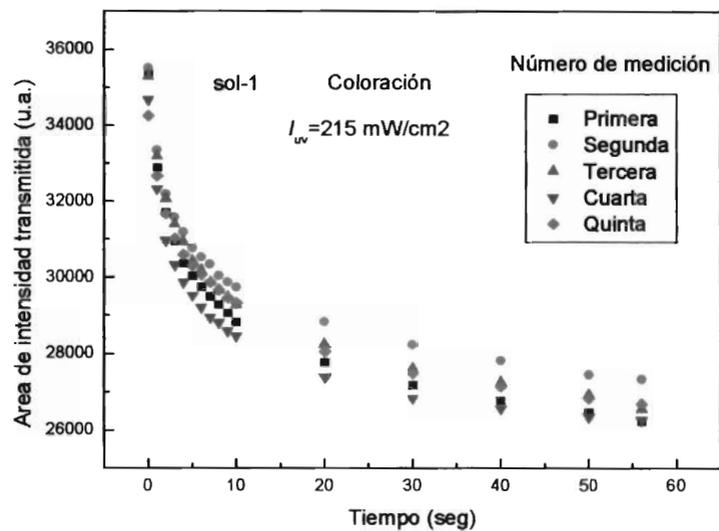


Figura 5.8. Cinco mediciones en el mismo polímero SOL-1

Los tiempos característicos promedio de coloración y decoloración fueron: 6.2 ± 0.32 segundos de coloración y 33 ± 2.04 segundos de decoloración.

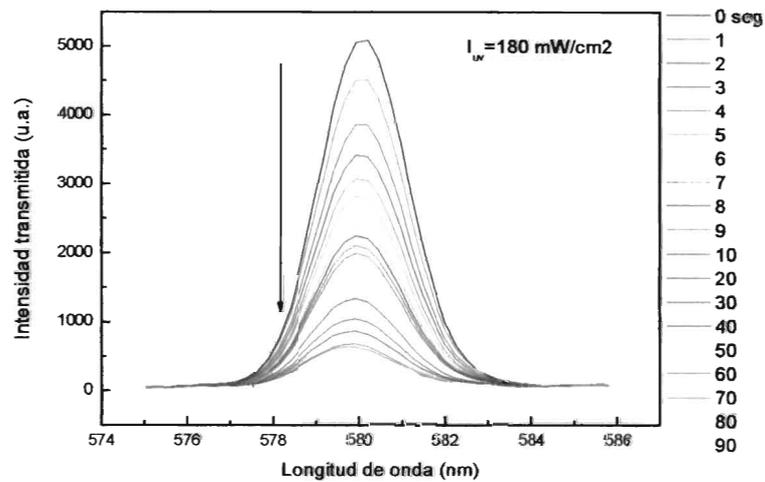
5.5 Relación entre los tiempos característicos de coloración y decoloración de los polímeros.

Al obtener tiempos característicos muy similares para diferentes superficies en donde incide el haz dentro de la muestra del mismo polímero (cada área es aproximadamente de 3 mm²), se procede entonces a medir en la misma área del polímero a diferentes potencias y así encontrar la relación que existe entre las potencias de irradiancia y los tiempos característicos de las curvas de transiciones.

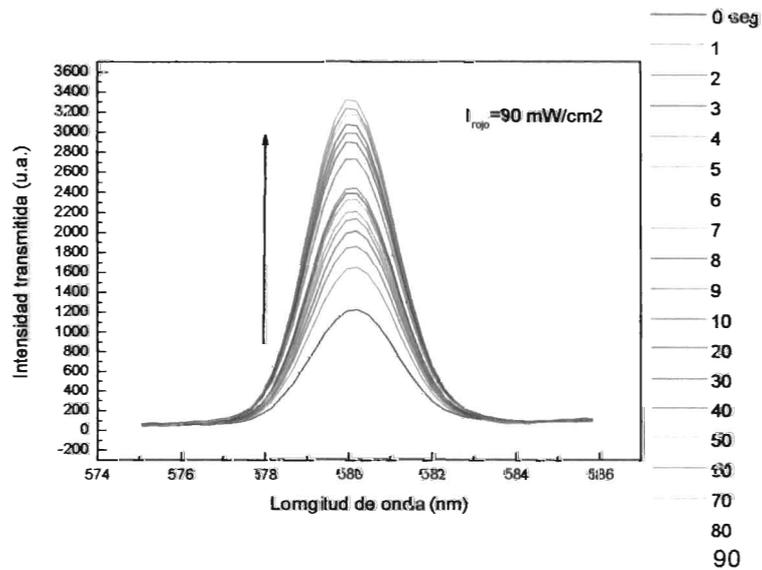
Para este tipo de experimentos, se llevó a cabo un nuevo procedimiento para obtener las curvas de las transiciones. En esta ocasión, se obtuvieron las gráficas de intensidad transmitida con el objetivo de calcular el área bajo la curva de las gráficas para determinados tiempos de exposición y así obtener datos mas precisos que los anteriormente obtenidos utilizando los picos máximos de absorción, los cuales, debido a las oscilaciones de la lámpara de sonda, no eran demasiado precisos. Las gráficas de intensidad transmitida corresponden al espectro que se transmite a través de las muestras sin tomar en cuenta el espectro de la intensidad incidente en el polímero; esto se hizo para simplificar las mediciones, puesto que para calcular los cambios en el espectro en las transiciones que presenta el polímero no es necesario normalizar con la luz incidente, puesto que ésta intensidad inicial permanece constante para todas las mediciones.

También para hacer una simplificación del procesamiento de las señales, se monocromatizó la señal incidente a la muestra en los 580 nanómetros, que es el pico máximo de absorción promedio de los polímeros. Los cambios en la cinética en este punto corresponderán también a los cambios en la cinética que sufriría el espectro de transmitancia completo. La gráficas de las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 corresponden a las transiciones en los polímeros durante minuto y medio de

coloración y minuto y medio de decoloración bajo la misma potencia en las fuentes de irradiación.

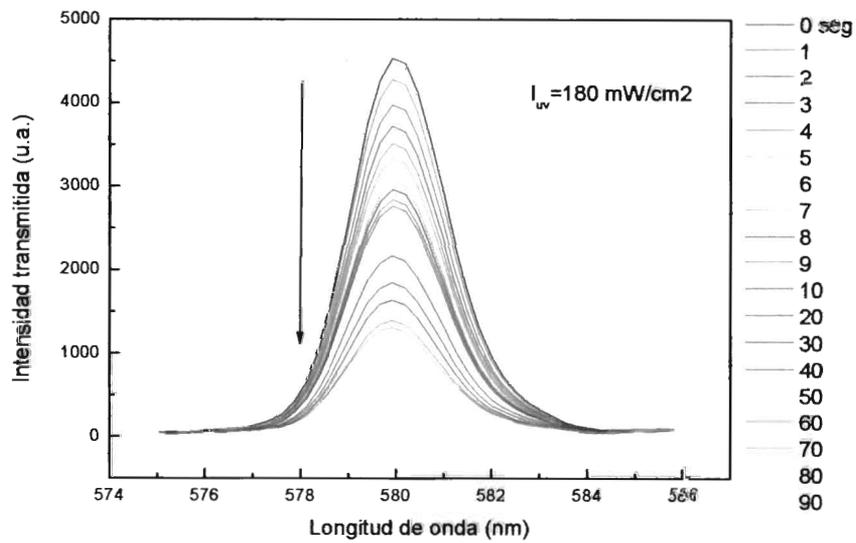


a)

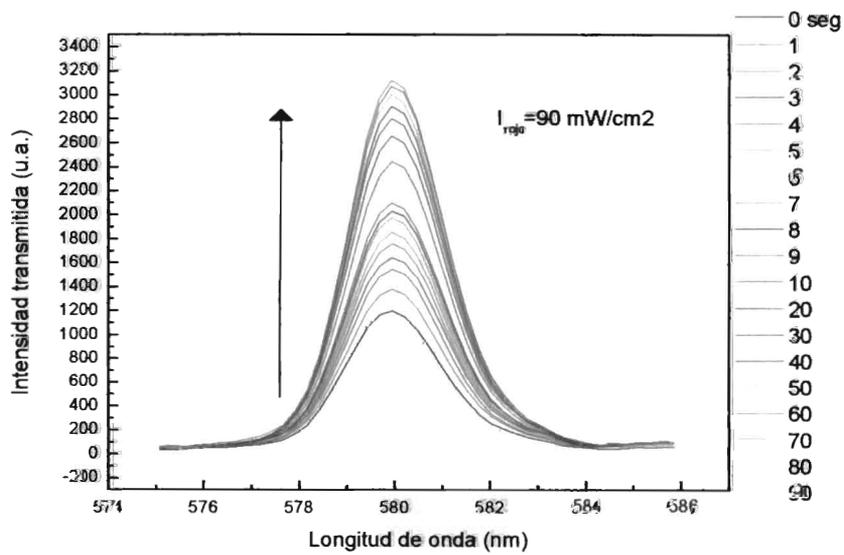


b)

Figura 5.9. Intensidad transmitida de las transiciones de coloración (a) y decoloración (b) para el polímero MIC1 para de esa forma, cuantificar los cambios en el espectro midiendo el área bajo la curva.

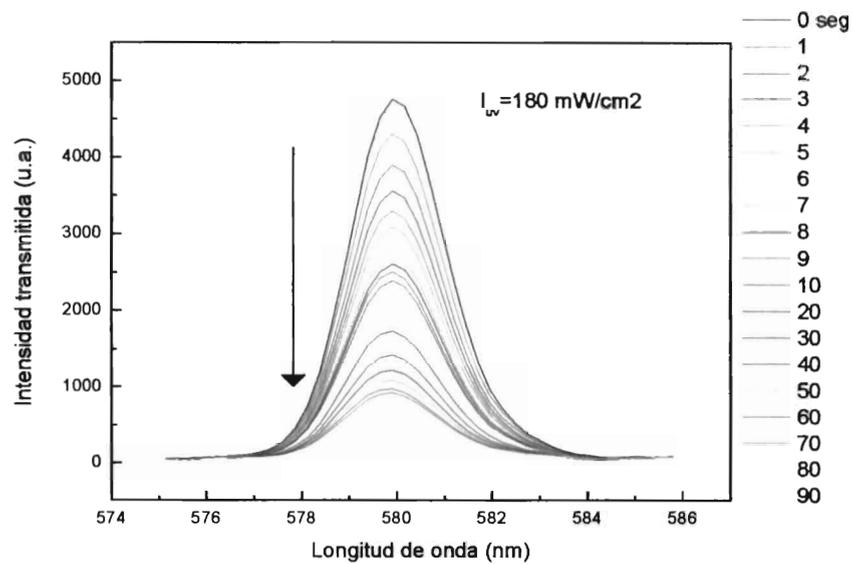


a)

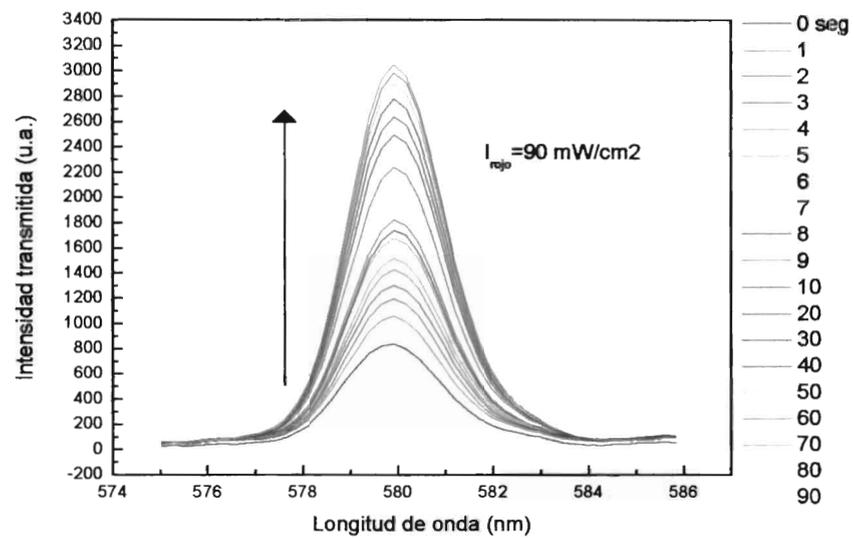


b)

Figura 5.10. Intensidad transmitida de las transiciones de coloración (a) y decoloración (b) para el polímero MAS para de esa forma, cuantificar los cambios en el espectro midiendo el área bajo la curva.



a)

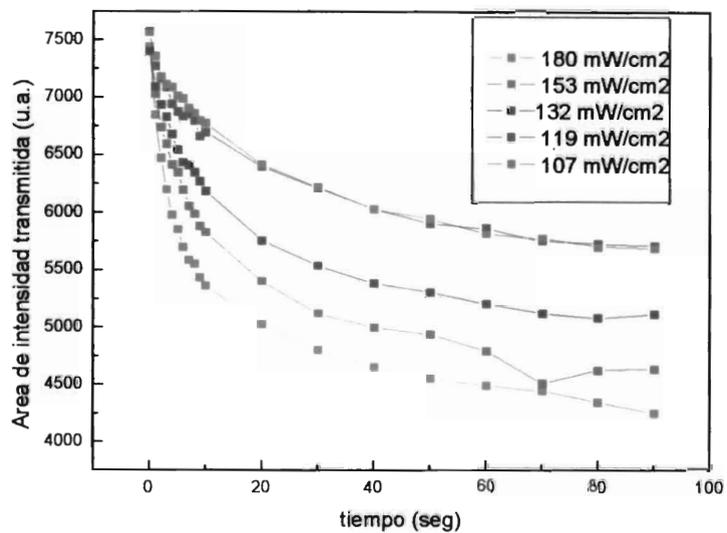


b)

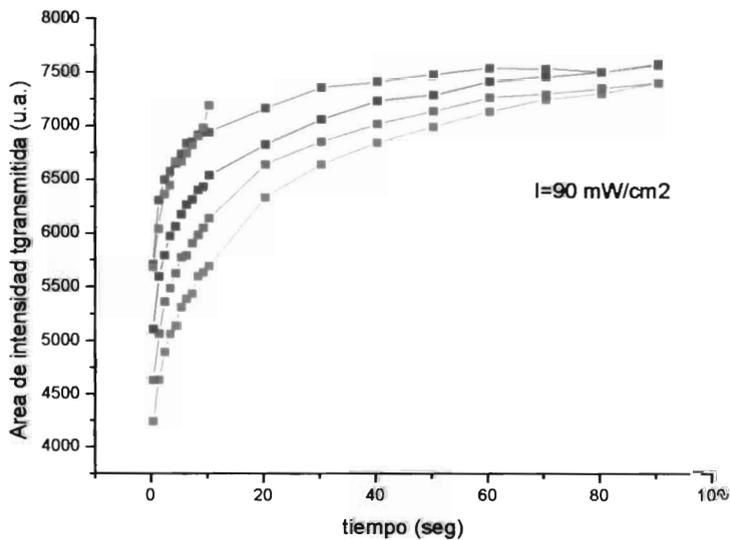
Figura 5.11. Intensidad transmitida de las transiciones de coloración (a) y decoloración (b) para el polímero SOL 1 para de esa forma, cuantificar los cambios en el espectro midiendo el área bajo la curva.

De las gráficas anteriores, se procedió a medir el área bajo la curva para cada intervalo de tiempo indicado mediante la opción "Integrate" del paquete Origin 7.0. Así es como se calcularon las curvas de las transiciones con respecto al tiempo de exposición de los bombeos. Para las curvas de las figuras 5.9 a 5.11 se tomó en cuenta la intensidad transmitida de la capa de polímero (esto no es transmitancia, puesto que no se normaliza respecto a la intensidad incidente, ya que no es necesario para las mediciones de la cinética) con respecto a la longitud de onda. Para las curvas de las figuras 5.12, 5.14 y 5.16 tenemos como amplitud el área bajo la curva de la intensidad transmitida, ahora con respecto del tiempo.

En estas gráficas puede observarse como para los tres polímeros tanto las transiciones de coloración como decoloración presentan una tendencia exponencial y mientras la potencia de exposición de la luz UV disminuye, las curvas de coloración se hacen mas lentas y a su vez, las de decoloración se hacen mas rápidas. La relación de los tiempos característicos de coloración y decoloración para los tres polímeros se muestra en las figuras 5.13, 5.15 y 5.17; la relación es en todos los casos lineal.



a)



b)

Figura 5.12. Gráfica que compara las transiciones de coloración (a) y decoloración (b) del polímero MIC-1 a diferentes potencias y en la misma área de la muestra.

τ_{col} (seg)	τ_{decol} (seg)
7.5 \pm 0.68	17 \pm 1.045
12 \pm 0.987	12.8 \pm 0.965
13.8 \pm 0.893	11.4 \pm 0.886
18.5 \pm 1.19	7.5 \pm 0.652
21.7 \pm 1.33	4.4 \pm 0.566

Tabla 5.1. Relación entre la coloración y decoloración del polímero MIC-1 a diferentes potencias de UV.

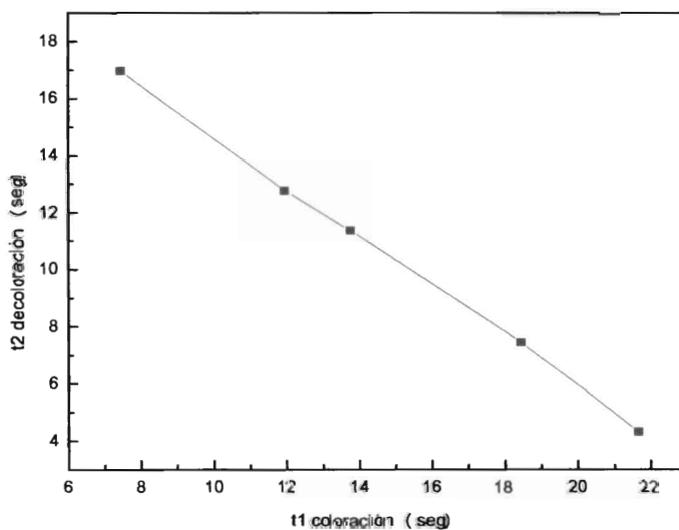
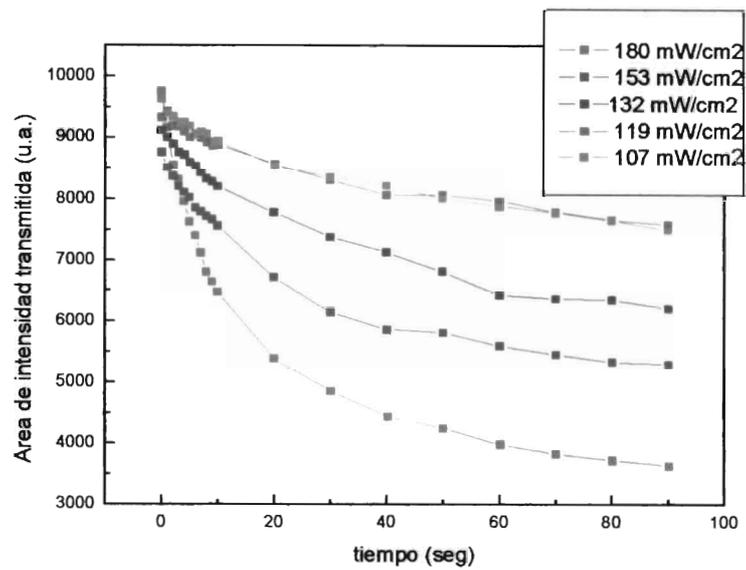
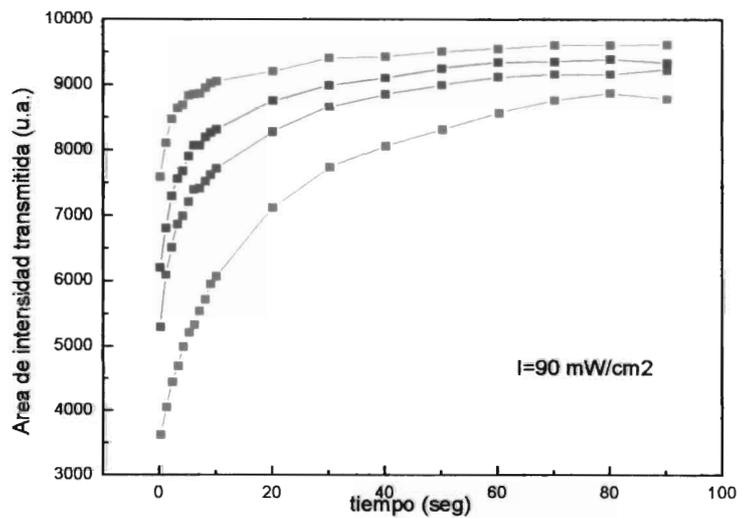


Figura 5.13. Gráfica de la relación entre tiempos característicos, de coloración y decoloración para el polímero MIC-1.



a)



b)

Figura 5.14. Gráfica que compara las transiciones de coloración (a) y decoloración (b) del polímero MAS-1 a diferentes potencias y en la misma área de la muestra.

τ_{col} (seg)	τ_{decol} (seg)
12.9±1.15	16.7±0.923
21.8±1.34	11.5±0.712
33.8±1.95	7.5±0.57
37.5±2.17	6.12±0.472

Tabla 5.2. Relación entre tiempos característicos de coloración y decoloración del polímero MAS-1 a diferentes potencias de UV.

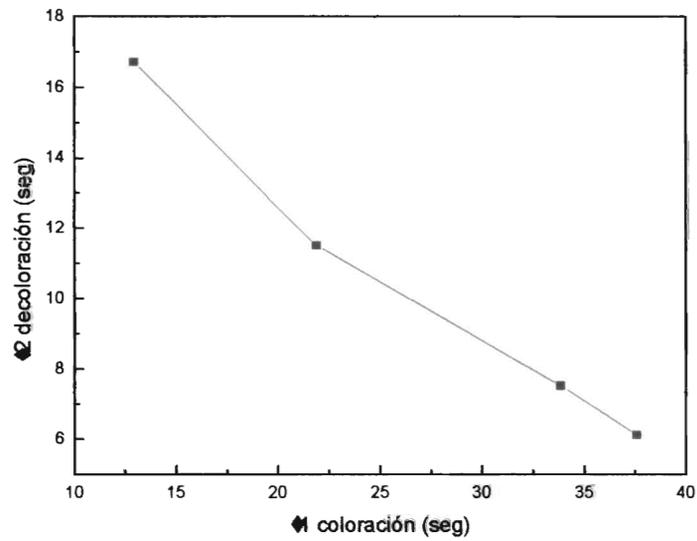
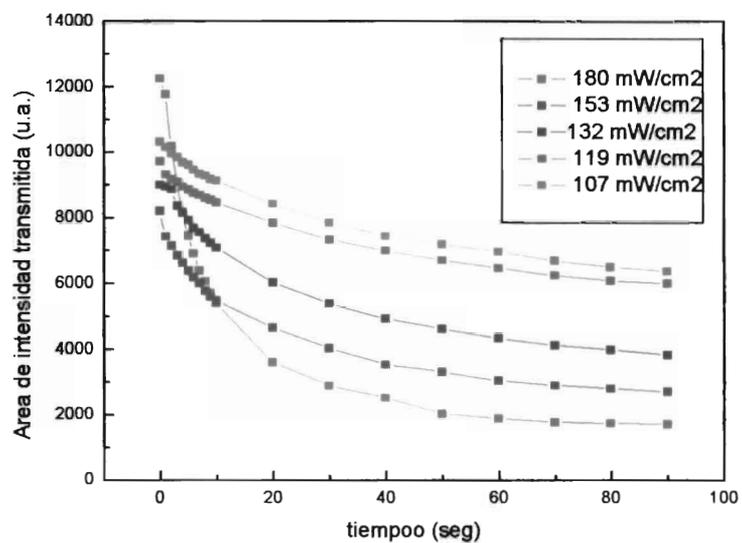
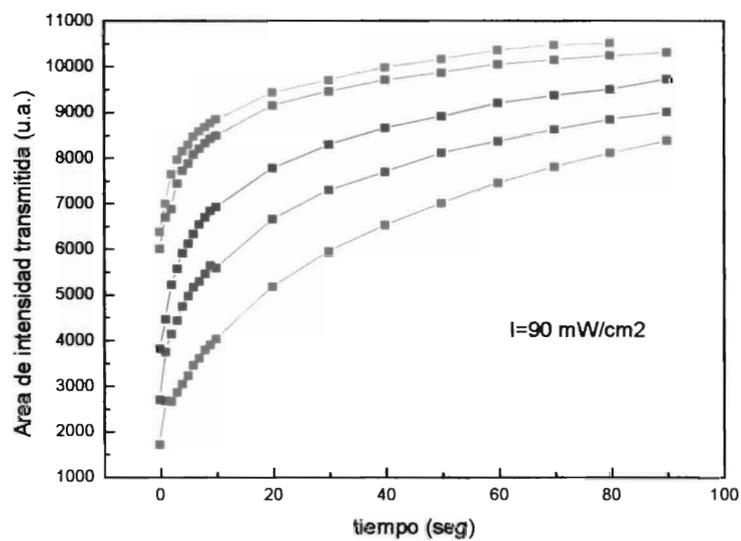


Figura 5.15. Gráfica de las relaciones entre tiempos característicos, de coloración y decoloración para el polímero MAS-1.



a)



b)

Figura 5.16. Gráfica que compara las transiciones de coloración (a) y decoloración (b) del polímero SOL-1 a diferentes potencias y en la misma área de la muestra.

5.6 Recuperación térmica

Asimismo, para el polímero SOL-1 pudimos comprobar el efecto de memoria térmica, el cual consiste en irradiar con luz UV la muestra para provocar la coloración y después de eso se deja la muestra en la oscuridad para que ésta regrese a su estado base sin la ayuda de ninguna fuente externa. El polímero llega a su estado inicial mediante recuperación térmica aproximadamente 24 horas después de haber sido expuesto con la luz UV.

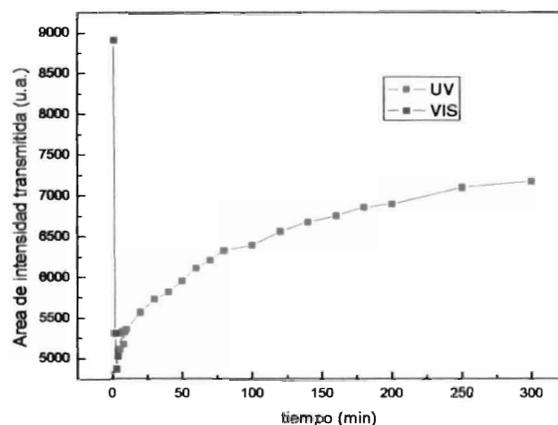
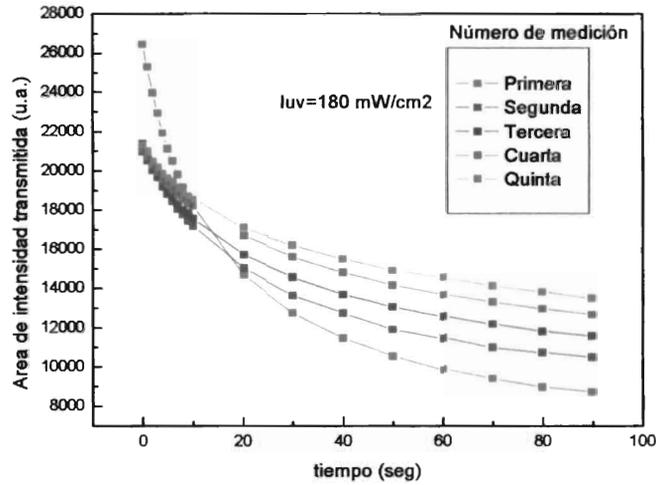


Figura 5.18. Recuperación del polímero MIC-1 térmicamente después de 5 horas de medición.

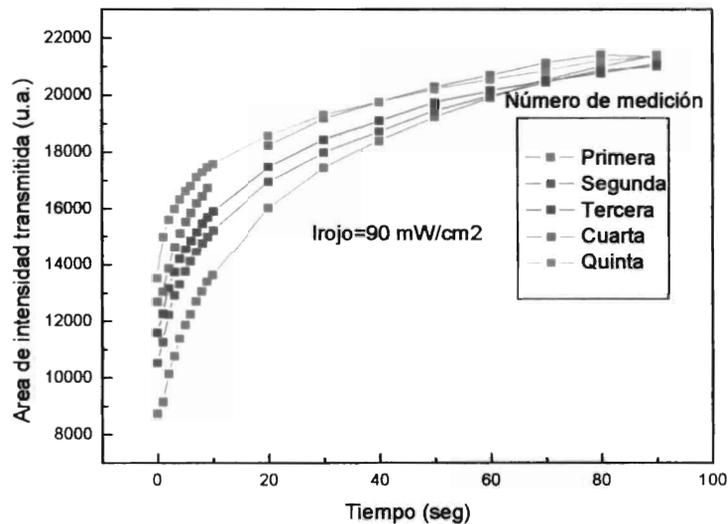
5.7 Fenómeno de desgaste

Para la misma película de polímero, se realizaron mediciones con el fin de comprobar que existe cierto desgaste. Se coloreó y decoloró óptimamente la misma área de la película sin variar la potencia de las fuentes de bombeo en cinco ocasiones consecutivas alternando cada uno de los bombeos. Para la película MAS-1 podemos observar las gráficas de la cinética de ambas transiciones (figura 5.19) en las cuales también existe un cambio en los tiempos característicos de coloración haciéndose más lentos cada vez, pero ya no tan pronunciado como cuando se le disminuía considerablemente la potencia de exposición. Esto nos llevó a suponer que existe un desgaste en el área donde ya había sido expuesto el polímero con luz UV, puesto que pese a ser la misma potencia de exposición de UV, cada vez que se

repite el proceso, se muestra un tiempo de coloración más bajo que el anterior. Así mismo, la relación entre los tiempos característicos mostrada en la sub-sección anterior permanece, puesto que el tiempo de decoloración aumenta conforme el tiempo de coloración disminuye (fig 5.19 para el MAS-1) y ésta relación es lineal (figura 5.20 para el MAS-1 y figura 5.23 para el MIC-1).



a)



b)

Figura 5.19. Cinética de coloración (a) y decoloración (b) del polímero MAS-1 bajo las mismas potencias en los bombeos en la misma área de irradiación.

τ_1 (seg)	τ_2 (seg)
Coloración	Decoloración
16.2+0.867	22.3+1.289
22.5+1.021	18.6+1.04
24.5+1.287	17.7+0.94
27.9+1.289	15.8+0.754
29.2+1.536	15.1+0.491

Tabla 5.3. Relación entre los tiempos de coloración y decoloración del polímero MAS-1 al irradiar una misma área con las mismas potencias de luz UV y visible de manera alterna.

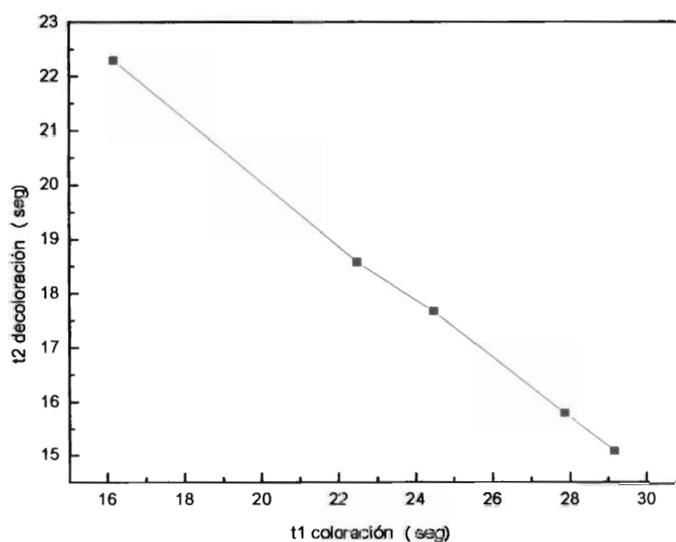


Figura 5.20. Relación entre los tiempos característicos de las transiciones de coloración y decoloración para el polímero MAS-1

En la gráfica de la figura 5.21 se muestra de una manera mas visual el efecto de desgaste, cada ciclo consecutivo, excepto el segundo con respecto al primero, a

pesar de que llega al mismo punto de coloración, no llega al mismo punto en la decoloración, esto quiere decir que cada ciclo ya no recupera el valor inicial de coloración y a este fenómeno le llamamos "desgaste" (también esto se puede ver en la figura 5.19(a) cómo la coloración no llega cada bombeo al mismo ciclo y cómo la decoloración si llega.

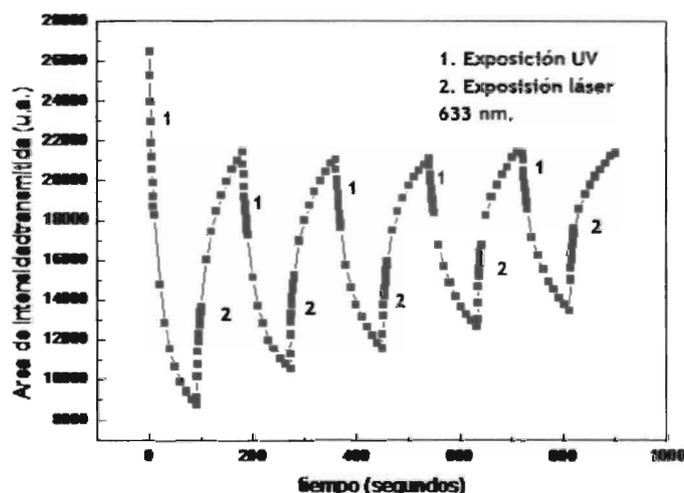


Figura 5.21. Polímero MAS-1 expuesto a bombeos de coloración y decoloración cinco veces consecutivas. Se puede apreciar el efecto de desgaste en la película.

Se procedió a extrapolar el pico máximo de decoloración, el cual siempre es estable, extrapolarando también una línea trazada con el pico mínimo de coloración, el cual va disminuyendo linealmente conforme se vuelve a irradiar la muestra con luz UV debido al desgaste que sufre la molécula. Cuando inciden ambas curvas, se supone es cuando el polímero ya no cambia mucho debido a la fuente de coloración y por lo mismo el efecto de fotocromismo desaparecerá conforme se aumente el número de ciclos de bombeo. Para este caso, se estimaron 12.6 ciclos de coloración y decoloración con exposiciones de 90 seg y 90 seg.

Se hizo el mismo experimento para la película de polímero MIC-1 exponiendo a la misma potencia del polímero anterior durante 90 segundos de coloración y 90 segundos de recuperación y se obtuvo que al polímero se le puede exponer durante poco mas de 9 veces antes de que el área expuesta se muestre con desgaste.

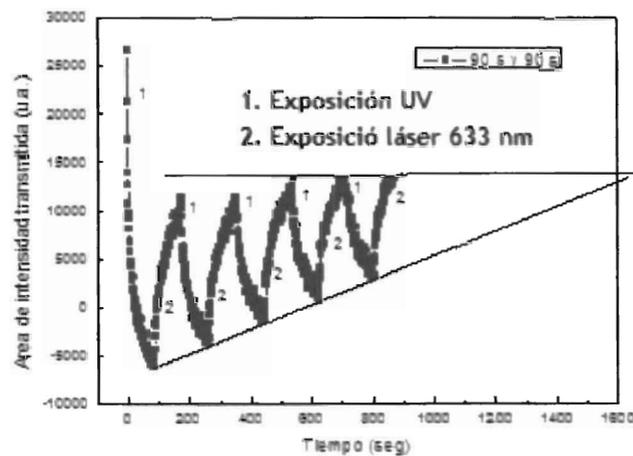


Figura 5.22. Desgaste del polímero MIC-1 con 90 segundos de exposición con ambas bombas.

Así mismo, se pudo comprobar que la relación entre los tiempos característicos de coloración y decoloración muestran una relación lineal.

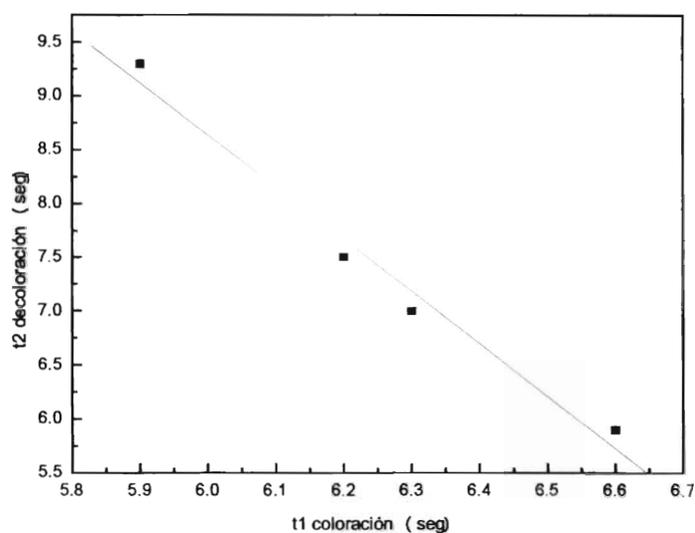
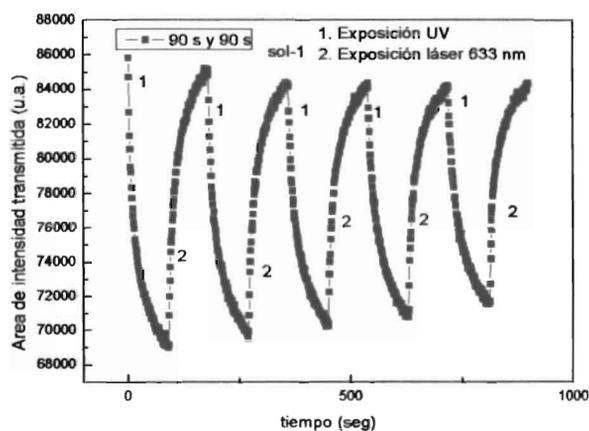
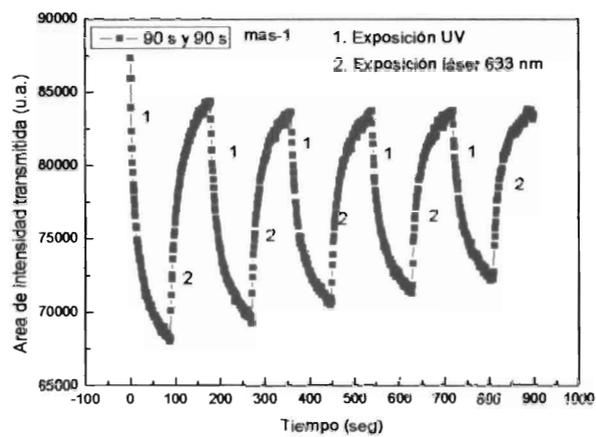


Figura 5.23. Relación entre los tiempos característicos de coloración y decoloración durante el desgaste del polímero MIC-1

Para las películas de SOL-1 y MAS-1, se utilizaron diferentes potencias de los haces de bombeo, pero iguales para ambas muestras, se hicieron mediciones con periodos de 50, 90 y 150 segundos de coloración así como de decoloración, para observar cómo el “desgaste” de las películas es mayor cuando la exposición a los bombeos se incrementa.

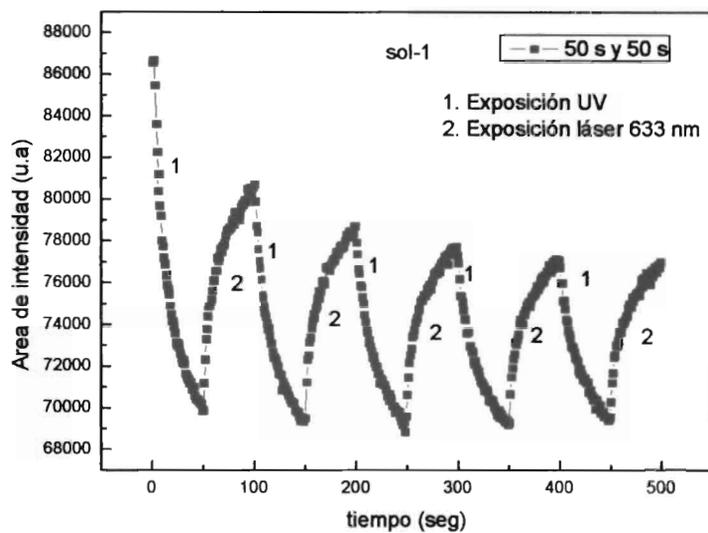


a)

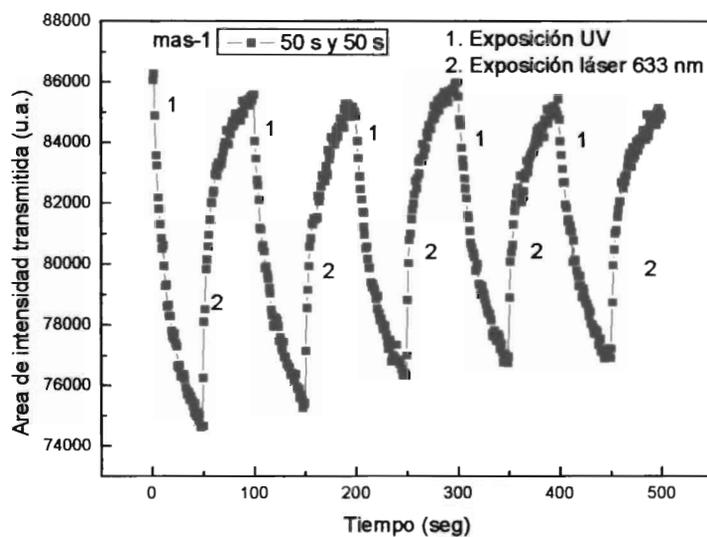


b)

Figura 5.24. Desgaste de los polímeros MAS-1 (a) y SOL-1 (b) a la misma irradiancia (180 mW/cm² de exposición UV y 90 mW/cm² de irradiancia con el láser de He-Ne) durante exposiciones de 90 segundos de coloración y 90 segundos de decoloración.

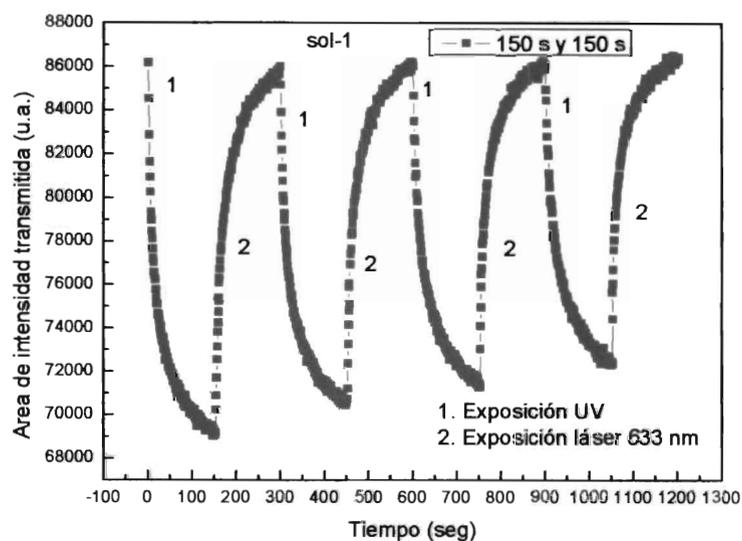


a)

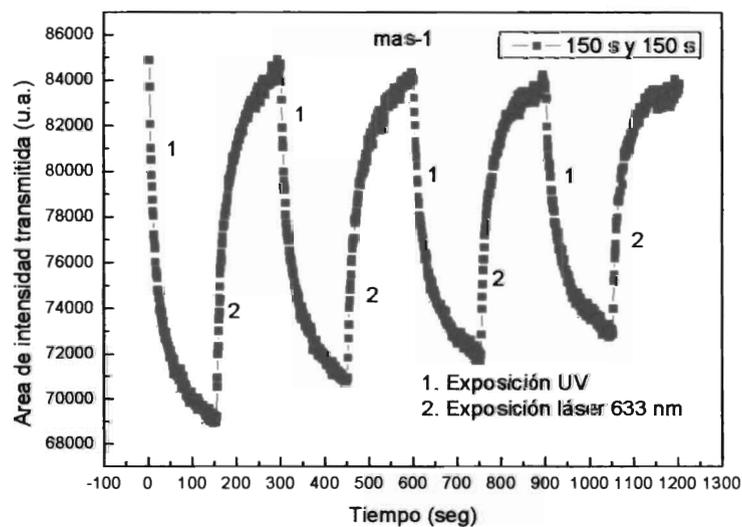


b)

Figura 5.25. Desgaste de los polímeros MAS-1 (a) y SOL-1 (b) a la misma irradiancia (180 mW/cm^2 de exposición UV y 90 mW/cm^2 de irradiancia con el láser de He-Ne) durante exposiciones de 50 segundos de coloración y 50 segundos de decoloración.



a)



b)

Figura 5.26. Desgaste de los polímeros MAS-1 (a) y SOL-1 (b) a la misma irradiancia (180 mW/cm^2 de exposición UV y 90 mW/cm^2 de irradiancia con el láser de He-Ne) durante exposiciones de 150 segundos de coloración y 150 segundos de decoloración.

Para los ciclos de 50 segundos, no es posible apreciar un desgaste que nos permita saber cuantos ciclos de duración nos puede soportar la película, pero para los ciclos de 90 y 150 segundos de exposición de las bombas, se obtuvieron los siguientes resultados:

tiempo	Sol-1	Mas-1	Mic-1
90 seg	26.9 ciclos	17.7 ciclos	15.3 ciclos
150 seg	17.8 ciclos	16.2 ciclos	9.8 ciclos

Tabla 5.4. Número de ciclos al ser expuestos los polímeros durante 90 segundos de coloración y 90 segundos de decoloración y para 150 segundos de coloración y 150 segundos de decoloración.

Este resultado nos demuestra como a mayor tiempo de exposición de los ciclos de bombeo, el polímero se degrada más rápido.

Capítulo Seis

CONCLUSIONES.

- Se implementó un sistema óptico para llevar a cabo mediciones de Transmitancia que se utilizó en este proyecto para medir las propiedades ópticas de polímeros fotocromicos. Utilizando como haz incidente una lámpara de Xenón es posible observar esta propiedad en la región del espectro visible y en parte del ultravioleta. Estos resultados fueron corroborados con mediciones de Transmitancia realizadas a las mismas muestras con el Espectrofotómetro Varian Cary 5E.
- Los espectros de Transmitancia nos muestran que los tres polímeros medidos son prácticamente iguales; éstos son transparentes en toda la región del visible y absorben en la región de ultravioleta con una frecuencia de corte aproximada a los 400 nanómetros. Esto nos lleva a la determinación de que dichos materiales deben ser irradiados en esa zona del espectro (la UV), que es donde absorben los fotones irradiados para provocar el fenómeno a estudiar en este proyecto, el fotocromismo.
- Se implementó un sistema denominado Sonda y dos Bombeos, el cual consiste primeramente en un haz incidente o sonda que es el que se transmite a través de las películas y es captado por un fotodetector de Silicio para su futuro procesamiento. Así mismo, como ya se mencionó en el punto anterior, se irradió la muestra con luz UV para provocar el fotocromismo utilizando la luz de una lámpara de Xenón filtrada con un filtro óptico pasabajos con frecuencia de corte de 400 nanómetros. Como segunda bomba se utilizó un láser de He-Ne que emite un haz con una longitud de onda de

633 nanómetros, con el objetivo de que el polímero recuperara su estado inicial ó base.

- Al irradiar estos polímeros con luz UV, éstos presentaron un pico de absorción máximo en 580 nanómetros y al irradiarlos en la misma área con el láser de He-Ne en color rojo ($\lambda=633$ nm), recuperan su estado base. Éste mecanismo es el que se conoce como el efecto de memoria reversible ó fotocromismo.
- Se implementó un sistema que además de mostrar el aspecto fenomenológico del fotocromismo nos permitiera cuantificar las transiciones que ocurren en los polímeros, tomando en cuenta parámetros importantes como los tiempos de exposición de las muestras a los bombeos, la potencia de los haces de bombeo y los tiempos característicos de coloración y decoloración de los polímeros. Las variaciones de estos parámetros nos permitieron hacer una comparación para saber que polímero podría tener mayor explotación comercial que los otros y sus diferencias en cuanto a la cinética de las transiciones.
- En este sistema se utilizó un espectrofotómetro Ocean Optics HR4000 que adquirió y procesó la información a lo largo de todo el espectro electromagnético que nos interesa y en tiempo real.
- Para simplificar la obtención de resultados, en este sistema se sustituyó la manera de procesar los datos de las señales, puesto que para los experimentos de cinética ya no se midieron los espectros de transmitancia del haz transmitido, si no que sólo se tomaron en cuenta los cambios en la intensidad transmitida a través de la película (sin contar con la previa normalización con respecto al haz incidente) y solamente se hizo incidir a las películas poliméricas luz monocromática en el pico máximo de absorción de los polímeros, es decir, en 580 nm. La cinética se midió conforme al cambio en el área bajo la curva de estos espectros con respecto al tiempo que duraron los bombeos.

- Puesto que el principal interés de esta Tesis es el cálculo y la comparación de las características cinéticas de los polímeros, se midieron las siguientes propiedades para cada uno de los polímeros:
 - o Transmitancia
 - o Densidad óptica
 - o Coloración y decoloración bajo una misma irradiancia de los bombeos.
 - o Obtención de tiempos característicos a partir de la cinética de coloración bajo distintas potencias de luz UV.
 - o Comparación de los tiempos característicos de coloración y decoloración bajo diferentes potencias de UV y su relación entre ellas.
 - o Recuperación técnica de los polímeros a temperatura ambiente.
 - o Estudio de la "degradación" para los tres polímeros en función de la exposición de los haces de bombeo.

En conclusión, los resultados obtenidos en este trabajo pueden resumirse como siguen:

Tanto térmica como optoelectrónicamente se comprueba el fotocromismo; esto nos llevó a la posibilidad de haber estudiado la cinética de las transiciones de forma cuantitativa.

- Los datos son reproducibles para cualquier área de la película.
- En las transiciones de coloración y decoloración, existe un cambio monótono con tiempos característicos bien definidos en los tres polímeros. De manera específica, graficando la posición del pico mas intenso en función del tiempo, se observa de manera natural que la cinética es de forma exponencial, creciente para la coloración y decreciente para la decoloración.

- Sin embargo, en algunas ocasiones las curvas de la cinética se observan ruidosas, atribuyéndose este fenómeno al ruido intrínseco del sistema. Para poder tener un mejor control en la cuantificación de los tiempos característicos, se optó por realizar la integración del área bajo la curva de las transiciones en función del tiempo, con ancho de la transición de nm.
- * Para las mediciones de coloración y decoloración a diferentes potencias de coloración mediante irradiación UV, se observa una tendencia general: a medida de que la potencia disminuye, el tiempo de coloración es mayor, lo que a su vez el tiempo de decoloración disminuye. Es decir, mientras τ_c aumenta, τ_d disminuye. Esto se pudo corroborar graficando τ_c vs τ_d , siendo esta relación lineal.
- Se investigó, además, la recuperación de los tres polímeros térmicamente, es decir, sin el efecto del bombeo del láser. Para los tres polímeros el tiempo característico promedio es de 93 minutos. Esto sugiere que también es un proceso térmicamente activado.
- Estudiando una misma área del polímero irradiado, se pudo observar que la tendencia en * la relación entre los tiempos característicos τ_d y τ_c permanece similar pese a que se irradió la misma área bajo las mismas potencias consecutivamente. Esto sugiere que, como los tiempos característicos no son iguales, como se pensó en un principio, que existe un fenómeno de "desgaste" en las películas.
- Con el objetivo de estudiar el ciclo de recuperación para coloraciones consecutivas con la misma potencia de UV, se realizaron experimentos continuos sin dejar que el polímero se recuperara totalmente. Se observó que entre mayor sea el tiempo de exposición, la cantidad de ciclos disminuye.
- También se pudo observar que pese a que los polímeros se desgastan cada vez que se les bombea, cada ciclo de decoloración regresa a su estado inicial,

pero la trayectoria ocasionada por el par de bombeos es menor que la anterior, esto ocurrido por el "desgaste" de la película.

- Cada película de polímero, de acuerdo a sus características, tiene una relación potencia - tiempo de bombeo que si se excede el polímero perderá sus propiedades fotocromáticas.

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

- Continuar con la caracterización cinética de los polímeros variando además del tiempo y la potencia de exposición, diferentes parámetros tales como: grosor de la película, diversas cantidades de solvente, temperatura, etc.
- También se pueden variar diferentes parámetros en la preparación de los materiales, y comprobar cómo cambian las características ópticas de estos materiales cuando cambian su composición química.
- Simplificar el procesamiento de la caracterización cinética elaborando un instrumento virtual en LabView que almacene y procese los datos del espectrofotómetro, calculando propiedades tales como densidad óptica entre otras utilizadas en este proyecto.
- Estimar la potencia límite de la películas antes de que se pierdan las propiedades fotocromáticas.

APÉNDICE A

FABRICACIÓN DE REJILLAS DE DIFRACCIÓN MEDIANTE FOTOLITOGRAFÍA

El propósito de este proyecto es la optimización de los parámetros involucrados en la fabricación de las rejillas de difracción grabadas en resina fotosensible sobre substratos de vidrio mediante el método fotolitográfico.

Para dicha finalidad, se usaron dos métodos diferentes para el grabado de las rejillas -franjas oscuras y claras- en la resina: el primero, mediante la exposición de rayos UV a través de una máquina alineadora y la segunda, la más complicada, exponiendo un patrón de interferencia logrado por un interferómetro holográfico.

La optimización de estos parámetros para el grabado eficaz de canales en vidrio con periodo ajustable -en el orden de los micrómetros- será muy útil para experimentos posteriores en el Instituto, puesto que estos dispositivos tienen una gran variedad de aplicaciones prácticas y experimentales.

A.1. El proceso fotolitográfico.

El proceso fotolitográfico fue el método utilizado para poder grabar los canales -franjas- en el vidrio y obtener las guías de onda deseadas. El vidrio utilizado como substrato debe ser clivado y pulido para obtener muestras de dimensiones uniformes, así como también deben ser desengrasadas dejando las muestras en agua con 5% de jabón común y dejándolas hervir para eliminar impurezas. Después de esto, los substratos se dejan 10 minutos en un chorro de agua.

El proceso fotolitográfico para la elaboración de las rejillas consiste en los siguientes pasos (figura A.1).

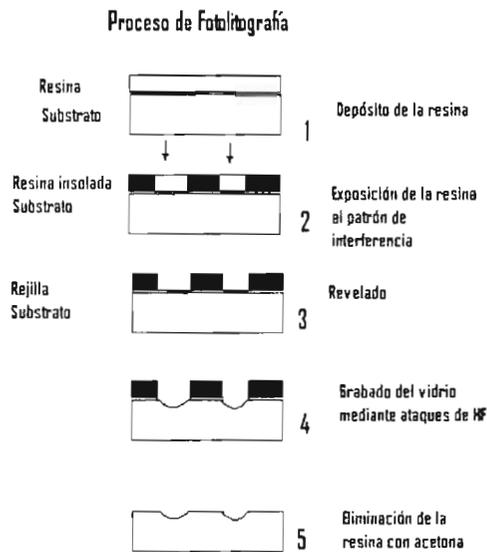


Figura A. 1. Proceso de fotolitografía

a) Depósito de la resina fotosensible, el cual se logra depositando la muestra en una máquina de centrifugado (sppiner) y depositando sobre ella gotas de resina resultando un depósito uniforme de resina sobre el sustrato. Se optimizaron los parámetros ara obtener un depósito ideal para el proyecto obteniendo un grosor de resina aproximado de $1.5 \mu\text{m}$, los cuales se lograron con 6000 rpm y 30 segundos de centrifugado, así como dejar horneando la muestra por 30 minutos a 90°C para que la resina se solidifique y se adhiera al vidrio. La resina utilizada en este proyecto es la SHIPLEY S1818.

b) Exposición de la resina. En esta etapa del proceso, se utilizaron dos métodos: mediante una máquina alineadora de rayos UV y mediante la exposición de un patrón de interferencia obtenido por un láser infiriendo en un interferómetro holográfico, ambos métodos serán explicados posteriormente.

c) Revelado. Después de que la resina ha sido grabada mediante la exposición de luz, se procede a revelar la resina para obtener el grabado de lo expuesto en la resina.

d) Ataque de las muestras. Una vez teniendo los canales en la resina, se procede a atacar la muestra con una solución de 10:1 H₂O:HF, la cual ataca el vidrio en las zonas donde ya no hay resina sobre éste, logrando así los canales deseados grabados en el vidrio.

e) La resina sobrante se elimina sumergiendo la muestra en acetona durante 3 minutos.

A.2. Exposición de rayos UV mediante una máquina alineadora.

Una forma de grabar los canales requeridos en la resina fotosensible fue la utilización de una máquina alineadora de rayos UV (figura A.2). Este aparato alinea una mascarilla colocándola exactamente sobre el sustrato. Esta mascarilla ya contiene grabados los canales y al momento de exponerlos sobre la muestra, la resina grabará el mismo periodo que el de la mascarilla alineada.

Una vez alineadas la muestra y la mascarilla, se colocan debajo de una lámpara de rayos UV y se exponen el tiempo programado. Una vez expuestas las franjas en la resina, se revelan sumergiendo la muestra en el revelador CD30 de Microposit el tiempo necesario para eliminar la resina expuesta, ya que la resina utilizada es positiva.

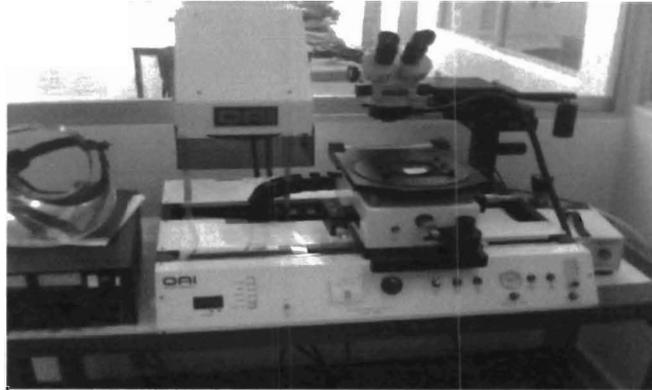


Figura A.2. La máquina alineadora

A.3. Exposición mediante el interferómetro holográfico

Utilizar un método holográfico para la fabricación de rejillas tiene la ventaja de que se puede variar el periodo o ancho de canal de las franjas de interferencia, a diferencia de las muestras obtenidas por la máquina alineadora, puesto que las mascarillas tienen periodos fijos además de que son muy costosas.

El montaje óptico utilizado es un interferómetro holográfico (figura A.3) de división de amplitud, ya que utiliza un dispositivo divisor de haz para formar los haces coherentes -pues provienen de la misma fuente- con la misma amplitud.

El montaje consiste, en primer lugar, en un objetivo de microscopio que hace que el haz diverja y un filtro espacial, cuyo trabajo es limpiar el haz de impurezas. Después, el haz ya limpio se hace pasar por una lente colimadora que hace que mantenga su diámetro constante en el espacio; para obtener tal efecto, la lente debe colocarse a la distancia focal del objetivo de microscopio. El

lente estará a una distancia focal cuando el haz saliente tenga un diámetro igual al diámetro de la lente a cualquier distancia.

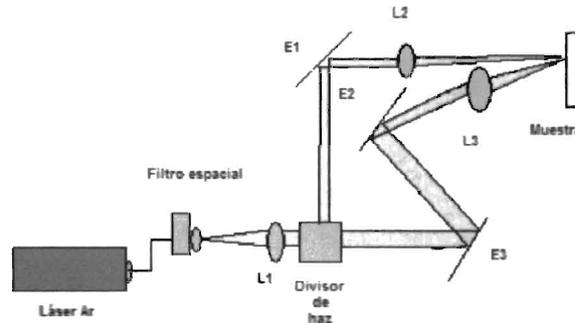


Figura A.3. Interferómetro holográfico

A partir de eso, el haz pasa por un divisor de haz (BeamSplitter) donde teóricamente cada haz resultado deberá tener la mitad de intensidad del haz incidente y, finalmente, una serie de espejos que harán que los dos haces interfieran en una pantalla y así obtener el patrón de interferencia.

El periodo o ancho de canal de las franjas por obtener se puede obtener mediante (A.1), tomando en cuenta el ángulo de incidencia entre los haces que se hacen interferir. ¹⁶

$$a \sin \theta = \lambda \quad (\text{A.1})$$

Así se pueden obtener varios periodos a utilizar para el grabado de las rejillas obteniendo diversos resultados, por ejemplo, muy pequeños para un ángulo grande ($a=1.97 \mu\text{m}$ para $\theta=13.53^\circ$) y periodos muy grandes para ángulos pequeños ($a=10.43 \mu\text{m}$ para $\theta=2.5^\circ$).

La distancia de camino óptico recorrida por ambos haces debe ser igual para que se produzca interferencia para tener una mejor visibilidad del patrón pero

se puede variar la diferencia entre caminos ópticos hasta una distancia no mayor que la longitud de coherencia del láser.

A.4 Resultados experimentales

Después de varios intentos tratando de encontrar los parámetros óptimos para la elaboración de estas guías de onda, se obtuvieron los siguientes resultados (los parámetros para el depósito de la resina ya fueron mencionados):

Para el grabado de las franjas en la alineadora se utilizó una mascarilla de un periodo de 300 μm , donde el ancho de canal de las franjas penetradas en la resina es de 17 μm (medidas con el perfilómetro). La exposición con UV para la cual se logró una perfecta penetración en la resina eliminando la parte expuesta fue de 140 segundos, así como 60 segundos de revelado. Cuando se exponía durante menos tiempo, lo que ocurría era que en parte de las franjas expuestas - la parte delgada- no se desprendía en su totalidad la resina -puesto que es positiva-, y de esa forma no era posible atacar con la solución de agua con ácido fluorhídrico, puesto que no había todavía zonas sin resina.

Al momento de lograr la penetración hasta el substrato con los tiempo de exposición y revelado antes mencionados, se atacó la muestra con HF durante 30 minutos y se obtuvo la grabación en el vidrio esperada (figura A.4)

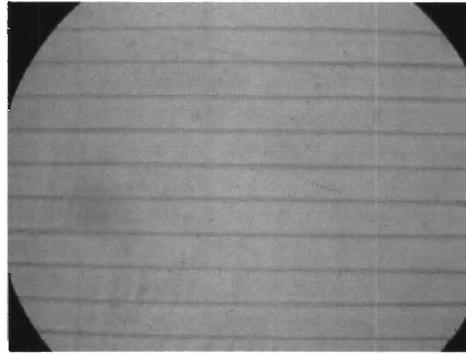


Figura A.4. Rejilla de difracción en vidrio de un periodo de 300 μm grabada con una máquina alineadora

Después de observar la muestra en un microscopio metalográfico, se procedió a medir su perfil con un perfilómetro, la cual arrojó el perfil mostrado en la figura A.5, como se puede ver, existe un periodo de 300 μm entre franjas claras –las atacadas–, las cuales tienen aproximadamente un ancho de 17 μm . La profundidad obtenida en el vidrio es de aproximadamente 1 μm a lo largo de toda la muestra. Se pudo observar que el ataque en el vidrio es mayor conforme se aumenta el tiempo de ataque de la muestra en la solución de HF.

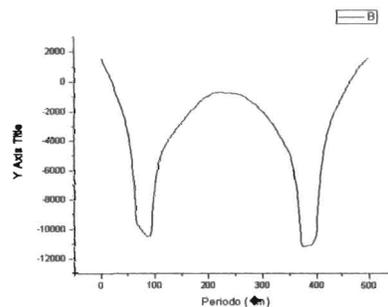


Figura A.5. Perfil de la rejilla de difracción grabada en vidrio mediante una máquina alineadora.

En lo que se refiere al grabado con resina mediante la exposición del patrón de interferencia resultante del interferómetro holográfico, se obtuvo también el

grabado en el vidrio pero con un periodo de $5.5 \mu\text{m}$, entre franjas claras, donde las franjas tanto oscuras como claras tienen el mismo ancho (figura A.6).

El ángulo de incidencia entre los haces en el interferómetro fue de 4.57° , con el cual mediante la ecuación 3 se obtuvo el periodo mencionado.

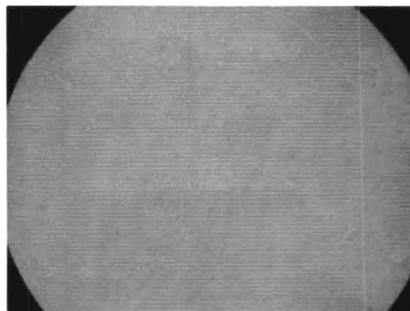


Figura A.6. Rejilla de difracción en vidrio de un periodo de $5.5 \mu\text{m}$ grabada con un patrón de interferencia.

Pese a que la resina no obtuvo la penetración requerida en las partes donde se expuso el láser –las franjas claras–, al momento de atacar la muestra 30 minutos con la solución de HF, sí se logró grabar el interferograma en el vidrio. La penetración lograda al exponer el patrón de interferencia en la resina expuesta durante 30 minutos y revelada 60 segundos obtuvo una penetración de resina en las franjas claras –donde hubo exposición de luz– de alrededor de $0.2 \mu\text{m}$, teniendo un grosor de resina para ese experimento de $2 \mu\text{m}$, es decir, con la penetración de aproximadamente el 10% de lo necesitado.

A pesar de ello, al atacar la muestra, se logró el grabado del vidrio con resultados de la figura A.7, lo cual nos indica que el periodo de los canales en el vidrio sí corresponde con lo calculado matemáticamente ($5.5 \mu\text{m}$ con las franjas claras del mismo tamaño que las oscuras). La profundidad promedio registrada en el perfilómetro de profundidad en el vidrio es de 2000 Armstrongs ($0.2 \mu\text{m}$), lo cual indica que efectivamente sí hubo ataque en el vidrio.

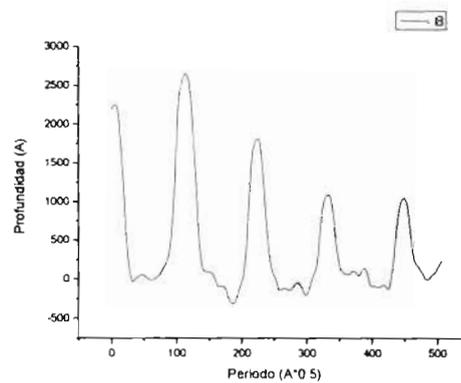


Figura A.7. Perfil de la rejilla de difracción grabada en vidrio mediante la exposición de un patrón de interferencia.

A.5. Trabajo a futuro.

En lo que se refiere al dominio del proceso fotolitográfico, de preparación de las muestras se obtuvieron los resultados deseados, así como con el proceso de grabado de las rejillas utilizando el método de la máquina alineadora, logrando rejillas de difracción en vidrio con unos canales de $1\ \mu\text{m}$ de profundidad. Si embargo, el método del interferómetro holográfico puede fallar ya que al momento de revelar la resina no existe la penetración adecuado -hasta el substrato- a pesar de que si se obtuvieron los anchos de canal en el vidrio con una profundidad de $0.2\ \mu\text{m}$.

A.6 Conclusiones

A pesar de que ya se obtuvieron las rejillas de difracción por ambos métodos, todavía resta hacer una mejor optimización de los resultados

experimentales, sobre todo en el método del interferograma, puesto que, como se explicó, todavía no existe una profundidad máxima en la resina al momento de revelar lo expuesto por el patrón de interferencia, pese a que si se haya podido grabar el vidrio al momento de atacar con HF. La optimización de estos parámetros fue muy compleja pues los tiempos de preparación de muestra, de horneado y de exposición son muy grandes, así como los de ataque del vidrio.

REFERENCIAS.

- (1) Jing Zhang, Benjamin Schwartz, Jason King and Charles Harris. "Ultrafast Studies of Photochromic Spiroyrans in Solution". J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, pp. 10921 - 10927
- (2) A. E. J. Wilson "Applications of photochromic polymer films" Phys. Technol. Vol. 15, 1984 pp. 282 - 238
- (3) www.chemlab.calpoly.edu
- (4) G. De los Santos, Luis E. Elizalde, B. Castro, Aida García y D. Medellín. "Preparación de copolímeros fotoactivos por polimerización radicalica por transferencia de átomos" Rev. Soc. Quím. Mex. 2004, 48, pp 332 - 337
- (5) www.allaboutvision.com/lenses/photochromatic.html
- (6) Textbook of Polymer Science. Third Edition. Fred W. Billmeyer Jr. Wiley - Interscience Publication. 1984.
- (7) Introduction to Polymers. Second Edition. R. J. Young and P. A. Lovell. Nelson Thornes. 1991.
- (8) Giants Molecules. Alexander Yu. Grosberg and Alexei R. Khokhlov. Academic Press. 1997.

- (9) Síntesis y evaluación fotocromática de compuestos epirobenzopiránicos. A. García, L. Elizalde, L. Guillén, G. de los Santos y D. Medellín. Rev. Soc. Quím. Méx. 2004, 48, 269-274
- (10) Heller G. H. and Wiebe A. F. 1971. Photochromism, Optical and Photographic Applications (New York:Focal)
- (11) Optical Processing with Photochromic Switches. Francisco M. Raymo and Massimiliano Tomasulo. Chem. Eur. J. 2006, 12, 3186-3193

- (12) Picosecond Flash Photolysis of Photochromic Spiroyrans. S.A. Krysanov and M.V. Alfimov. *Laser Chemical* 1984, Vol. 4, 129-138.
- (13) M. Takeshita, M. Hayashi, S. Kadata and T. Yamato *ChemComm* 2004; www.rsc.org/chemcomm
- (14) Effect of complexation with Lanthanide Metal Ions on the Photochromism of (1,3,3-Trimethyl-5'-Hydroxyl-6'-Formyl-Indoline-Spiro2,2'-(2H)chromene) in Different Media. M.S.Attishia, M.Khalil, M.S.A.Abdel-Mottaleb, M.B.Lukyanova, Yu. Alekseenko and Lukyanov. *International Journal of Photoenergy*. Volume 2006, Article 1d 42846, pp. 1-9
- (15) Photochromic properties of azo dye polymer thin films: evidence of an additional reversible mechanism of molecular behaviour. A.Rodríguez, G.Vitrant, P.A.Cholet and F.Kajzar. *Revista Mexicana de Física*, 52 (2) pp 135-138.
- (16) Paola Barrios Martínez. "Fabricación de guías de onda mediante intercambios iónicos por diferentes métodos". Tesis de Maestría en Ciencias Aplicadas. IICO. UASLP. Mayo de 2005.
- (17) Amparo Rodríguez Cobos. "Étude d'un commutateur en optique intégrée sur verre commandé optiquement par l'intermédiaire d'un polymère photochromique". Thèse de docteur. Institut National Polytechnique de Genéve. 2002.
- (18) Optical control of an integrated interferometer using a photochromic polymer
A. Rodríguez, G.Vitrant, P.A.Chollet, F.Kajzar
Applied Physics Letters, Vol 79, number 4 July 2001
- (19) *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Vol 2. Jhon Crano and Robert Guglielmetti.
- (20) *Espectroscopia de polímeros fotocromáticos*. Tesis de Maestría en Ciencias Aplicadas. Víctor Manuel Herrera Ambriz. UASLP. 2006
- (21) Diseño y construcción de una interfase para automatizar el manejo de un monocromador Scientich 9010 en experimentos de espectroscopia. Tesis de

Licenciado en Electrónica en Sistemas Digitales. Joel Molina Zendejas. UASLP
1996.