

Los azopolímeros: materiales inteligentes con respuesta a la luz

Ernesto Rivera,* Tonatiuh García, Roberto Salazar y Jorge Diricio

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria. México 04510, D.F. México. riverage@iim.unam.mx; fax: (5255) 56 16 12 01

Resumen: La fotoisomerización *trans-cis-trans* de los azobencenos es bien conocida y da lugar a tres movimientos diferentes en los materiales poliméricos a los cuales están incorporados. El primer movimiento fotoinducido es la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo es el fotoalineamiento de dichos grupos al ser irradiados con luz polarizada linealmente, el cual tiene lugar a nivel de microdominios. El tercer movimiento fotoinducido se da a nivel macroscópico e involucra grandes cantidades de material polimérico, lo cual provoca deformaciones en la superficie de una película de azopolímero. En la presente revisión se discuten brevemente la síntesis y caracterización de algunos polímeros a base de azobenceno, los movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos y las repercusiones de éstos en la morfología de dichos materiales. Además, se explican algunas de sus aplicaciones en óptica y fotónica.

Palabras clave: Azobenceno, azopolímeros, fotoisomerización, óptica.

Abstract: The *trans-cis-trans* photoisomerization of azobenzenes is very well known and give rise to three different motions in those materials where they are incorporated. The first photoinduced motion is the *trans-cis* photoisomerization of the azobenzene groups which occurs at molecular level. The second one is the photoalignment of these groups when they are irradiated with linear polarized light, which takes place at the micro-domains level. The third photoinduced motion occurs at a macroscopic level and involve large amounts of polymeric material, which produces deformations on the surface of an azopolymer film. In the present review, the synthesis and characterization of some azobenzene polymers is discussed, as well as the photoinduced motions which take place on them, and the consequences of these in the morphology of such materials. Besides, some of their optic and photonic applications are explained.

Keywords. Azobenzene, Azopolymer, photoisomerization, optics.

Introducción

Los azobencenos son compuestos muy conocidos y han sido estudiados durante varios años. Al principio, su uso fue exclusivamente como colorantes; así, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van de naranja a rojo púrpura. La fotoisomerización del azobenceno, se conoce desde los años 50 y ha sido ampliamente revisada en la literatura [1]. Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas que han sido previamente discutidas en la literatura [2].

A mediados de los 80, Todorov y col. [3] descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan en presencia de luz polarizada linealmente y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia en una película. Años más tarde, los laboratorios Ringdorf y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos que contienen unidades de azobenceno. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas [4]. Contemporáneamente, Ichimura y colaboradores en Japón [5] para explicar este comportamiento propusieron el concepto de "comandante de superficies", donde el azobenceno fungía como el comandante y las películas líquido-cristalinas Langmuir-Blodgett como los soldados que se alineaban con el *trans* o con el *cis*-azobenceno; el intercambio entre ambos isómeros "switching" era promovido por iluminación.

En 1991 Natansohn y col. en Canadá entre algunos otros grupos de investigación se involucraron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos 15 años, la actividad de investigación, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones útiles de los primeros trabajos efectuados: una de Natansohn [6] que abarca toda la literatura hasta 1992, una del grupo de Tripathy [7] que revisa las investigaciones hechas en relieves grabados de superficie y una más reciente que aborda el fotoalineamiento en polímeros cristales-líquidos [8]. La mejor revisión disponible que cubre ambos aspectos, birrefringencia fotoinducida y relieves grabados fotoinducidos en superficies fue publicada por Belaire y Nakatani [9]. No obstante, la revisión más reciente sobre este tópico en específico es la de Natansohn y Rochon [10].

Clasificación de los azobencenos de acuerdo con su comportamiento fotoquímico.

Rau clasificó a los azobencenos en tres categorías en base a su comportamiento fotoquímico [1]. Los azobencenos no sustituidos o de bajo momento dipolar pertenecen al primer grupo, llamado simplemente "azobencenos". Los azocompuestos que pertenecen a este grupo se consideran como moléculas foto-crómicas ya que presentan dos isómeros *trans* y *cis* (Fig. 1), cada uno de los cuales presenta dos bandas bien diferenciadas en su espectro de absorción debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ respectivamente [1]. La banda $\pi-\pi^*$ es más intensa para

el isómero *trans* mientras que la banda $n-\pi^*$ es más intensa para el isómero *cis*. La superposición de ambas bandas para este tipo de azobencenos tiende a ser muy pobre. El tiempo de vida media del isómero *cis* es muy largo (minutos a horas, Fig. 1b). La segunda categoría se denomina “aminoazobencenos” y los azocompuestos que pertenecen a esta clase muestran una superposición apreciable de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El tiempo de vida media del isómero *cis* para los “aminoazobencenos” es mucho más corto, del orden de minutos. Finalmente, la tercera categoría se conoce con el nombre de “pseudostilbenos” y pertenecen a ella, azobencenos que contienen grupos electrodonadores y electroattractores. Para los “pseudostilbenos”, las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y están totalmente superpuestas, a tal grado que sólo se aprecia una banda en su espectro de absorción, Fig. 1b. Además, el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo de segundos a picosegundos [1].

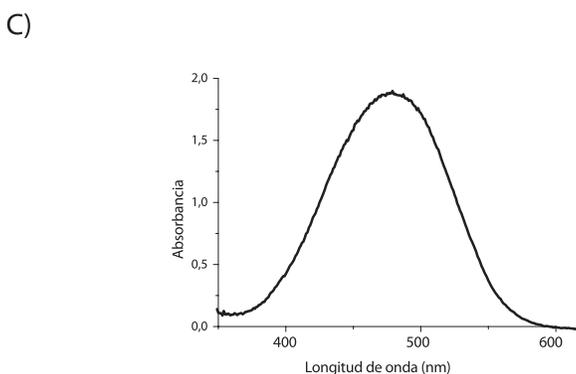
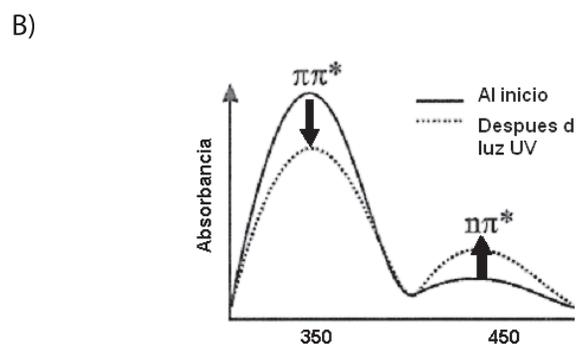
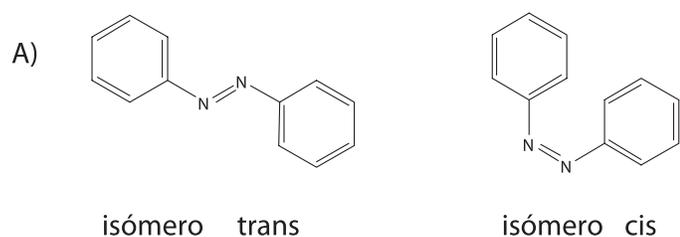


Fig. 1. A) Isómeros del azobenceno. B) Espectro UV-Vis de un azobenceno. C) Espectro UV-Vis de un “pseudostilbeno”.

Síntesis de azopolímeros

Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal y otros teniendo como grupo pendiente [10]. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal flexible, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad facilita los movimientos fotoinducidos. La cadena principal flexible más utilizada es un poliacrilato o polimetacrilato. Existen varias unidades de azobenceno que poseen grupos donador-aceptor, algunas de las cuales se muestran en la figura 2 con sus respectivos momentos dipolares calculados con el método semi-empírico AM1. El grupo azobenceno más utilizado es el amino-nitro sustituido ya que presenta un alto momento dipolar y a diferencia del grupo tricrianovinilo, el grupo nitro no es susceptible a polimerizar. El primer polímero sintetizado de este tipo (pDR1) incluía unidades de rojo disperso-1 por ser éste un compuesto comercial (Fig. 3).

Posteriormente, se encontró que remplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así, se desarrolló la serie de polímeros pnMAN [11], cuya estructura general

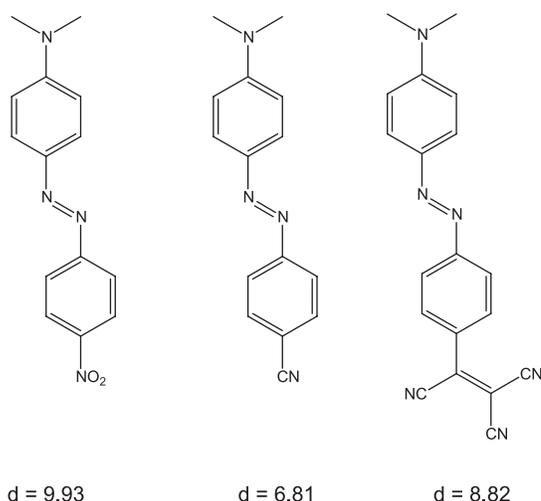


Fig. 2. Algunos compuestos modelo de azobenceno con sus respectivos momentos dipolares, calculados por el método semi-empírico AM1.

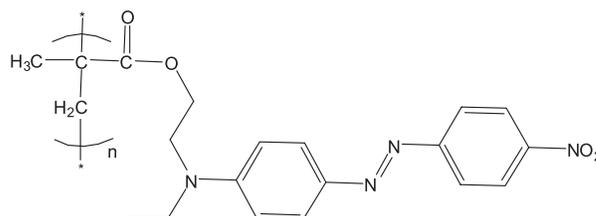


Fig. 3. Estructura de un polímero que contiene unidades de rojo disperso-1 (pDR1).

se muestra en la figura 4. Donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituido. La síntesis de p2MAN se ilustra a continuación (Fig. 5).

El monómero 2MAN se puede sintetizar a partir de N-metil anilina **1**, ésta se hace reaccionar con 2-iodoetanol en presencia de Na_2CO_3 y DMF para dar el 2-(N-metil-N-

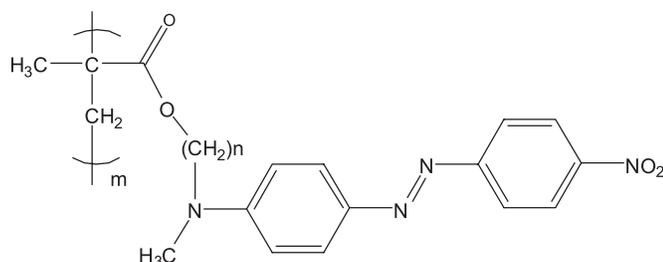


Fig. 4. Estructura general de los polímeros de la serie pnMAN.

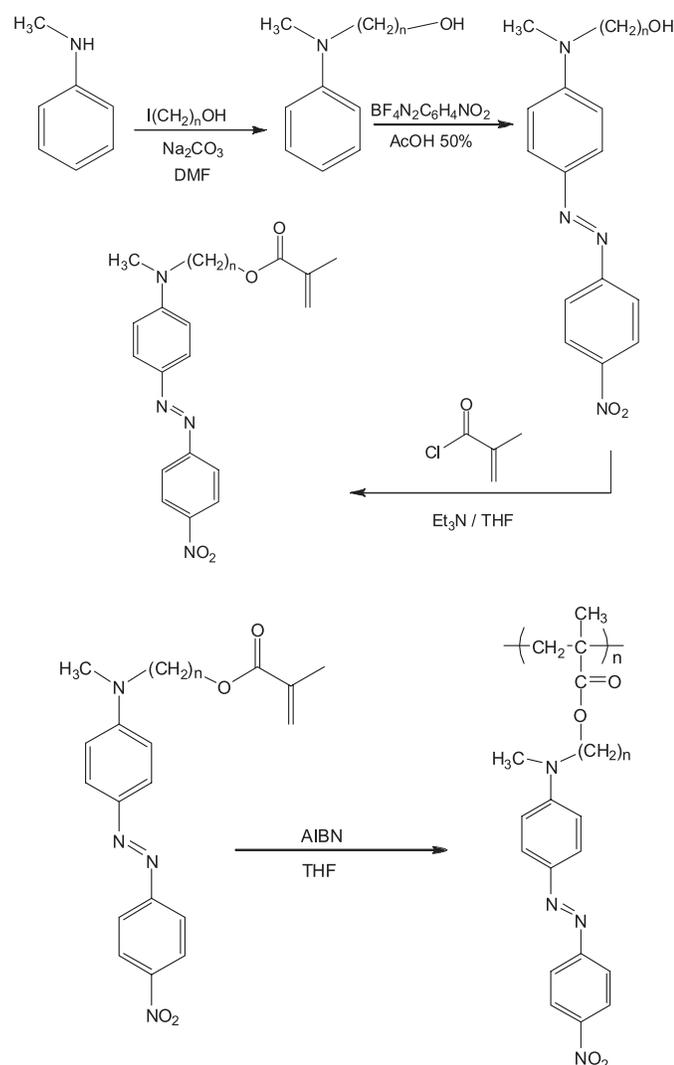


Fig. 5. Síntesis del monomero 2MAN y del polímero p2MAN.

fenil)etanol (**2**). Este compuesto se puede diazoar en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzodiazonio en ácido acético al 50% para dar el 4'-nitro-1-(N-metil-N-(2-hidroxi)etil)azobenceno correspondiente (**3**). Finalmente **3** se puede hacer reaccionar con cloruro de metacrilato en presencia de trietilamina en THF para producir el monómero deseado 2MAN (**4**). Dicho monómero puede polimerizarse utilizando AIBN como iniciador en THF anhidro como disolvente para dar el polímero p2MAN.

Movimientos fotoinducidos

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz polarizada linealmente dan origen a tres movimientos fotoinducidos [10]. El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continua de los grupos azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados, el cual se da a nivel de microdominios. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades. Estos movimientos fotoinducidos se explican a continuación.

Primer movimiento fotoinducido: la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromico, es decir, que cambia de color al ser irradiado con luz, ya que tiene dos isómeros *trans* y *cis* (Fig. 6) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción a 313 nm debida a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo ($\text{N}=\text{N}$), y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición $n-\pi^*$ del mismo (Fig. 7a) [1]. En principio, se podría emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio en el color no es notable dada la absorptividad más baja del isómero *cis*; segundo, ya que el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* que es más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (Fig. 7b). La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las absorbancias de ambos isómeros *trans* y *cis* se sobreponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos

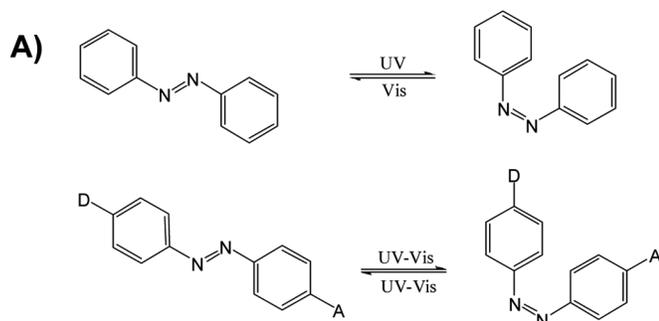


Fig. 6. Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse reversible y continuamente *trans-cis* por tanto tiempo como sean iluminados con luz polarizada linealmente en el rango del UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es rapidísima, del orden de los picosegundos. La ilustración esquemática de la fotoisomerización del azobenceno se muestra en la figura 6.

Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento.

En una película amorfa de azopolímero con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz polarizada linealmente se activa la fotoisomerización reversible *trans-cis* de los grupos azobenceno que tienen un componente de su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. En otras palabras, si los grupos azobenceno están orientados perpendicularmente a la polarización de la luz no se fotoisomerizarán. Por el contrario, los grupos azobenceno que no estén orientados perpendicularmente sí se fotoisomerizarán *trans-cis* de manera reversible y continua, y por consiguiente se moverán ligeramente en el proceso cambiando su posición paulatinamente, y si al final del ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz se volverán inertes a ésta dejando de moverse. La concentración de grupos azobenceno que caen perpendiculares a la polarización de la luz crecerá gradualmente y eventualmente alcanzará un valor estacionario (Fig. 8a). Por lo tanto al final, el número de cromóforos azobenceno alineados perpendiculares al eje de polarización de la luz habrá aumentado [10,12-13].

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles [14,15]. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz polarizada linealmente se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopia de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos formados (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) presentan una apariencia similar a una estrella (Fig. 8b). El aspecto más interesante de este fenómeno es que

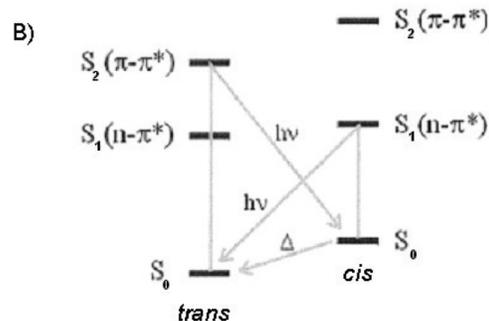
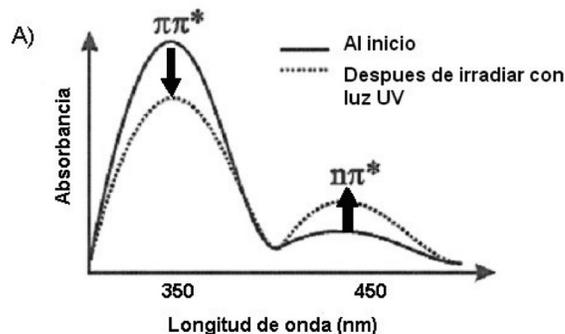


Fig. 7. a) Espectro UV-vis típico de un polímero con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar. b) Diagramas de energía para las diferentes transiciones electrónicas.

al iluminar la muestra fotoalineada con luz polarizada circularmente los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz polarizada circularmente desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia [13]. Este proceso se puede monitorear midiendo el ciclo de birrefringencia a medida que el fotoalineamiento se lleva a cabo, lo cual se ilustra en la figura 9. En un inicio se tiene una película con los grupos azobencenos distribuidos al azar que no presenta birrefringencia alguna (A). Al encender la fuente de luz polarizada linealmente los grupos azobencenos comienzan a moverse y a fotoalinearse hasta alcanzar un valor estacionario donde prácticamente todos los cromóforos azobenceno están fotoalineados y la muestra presenta un valor máximo de birrefringencia (B). Al apagar la fuente de luz linear polarizada, algunos grupos azobenceno se relajan y se desalinean perdiéndose alrededor de un 15 a 20% de la birrefringencia (C). Finalmente, se enciende una fuente de luz polarizada circularmente y los azobencenos comienzan a moverse borrándose el fotoalineamiento y disminuyendo la birrefringencia hasta extinguirla (D). Este ciclo se puede repetir numerosas veces antes de que el fotoblanqueo comience a ocurrir [14]. El equipo empleado para medir la birrefringencia se ilustra en la figura 10. El dispositivo usa como fuente de excitación un láser de Ar ionizado que opera a 488 nm y como detector un láser de HeNe que opera a 632 nm. El fotoalineamiento

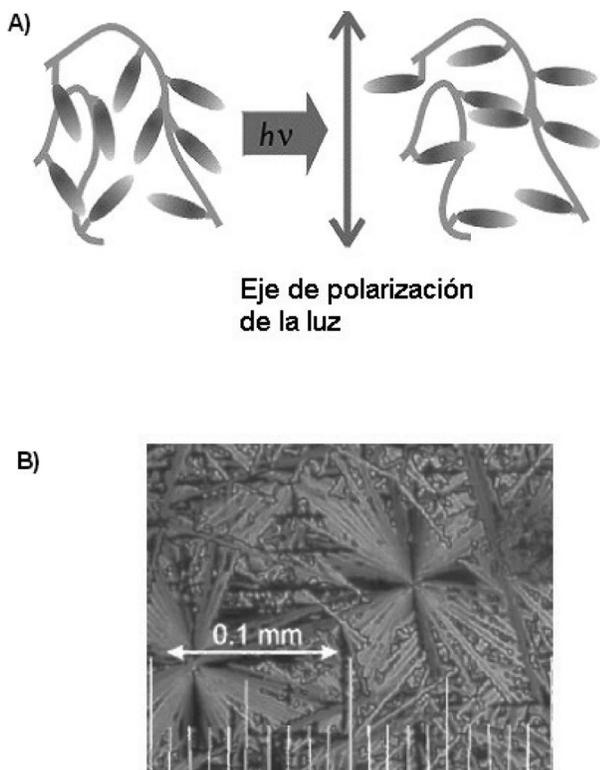


Fig. 8. a) Orientación de los grupos azobenceno de alto momento dipolar en un fragmento de azopolímero, antes y después de ser irradiado con luz lineal polarizada. b) Fotografía de los dominios esmécticos en una película del polímero p4MAN después de ser irradiado con luz lineal polarizada. Imagen obtenida por microscopia de luz polarizada.

miento también puede borrarse térmicamente, calentando la película de azopolímero por encima de la T_g .

Tercer movimiento fotoinducido: movimiento de cantidades masivas de material polimérico

Otro tipo de movimiento mucho más sorprendente a nivel masivo, ocurre al mismo tiempo que la fotoisomerización tiene lugar [15-16]. Si la intensidad del láser de luz es modulada, y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir, en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, un movimiento masivo de material polimérico puede acompañar a la fotoisomerización. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran varias cadenas poliméricas. Para explicar este fenómeno, podríamos hacer una analogía entre un azopolímero y un tren. En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, actúan como las locomotoras mientras que el resto del polímero actúa como los vagones que se mueven en concierto arrastrados por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo

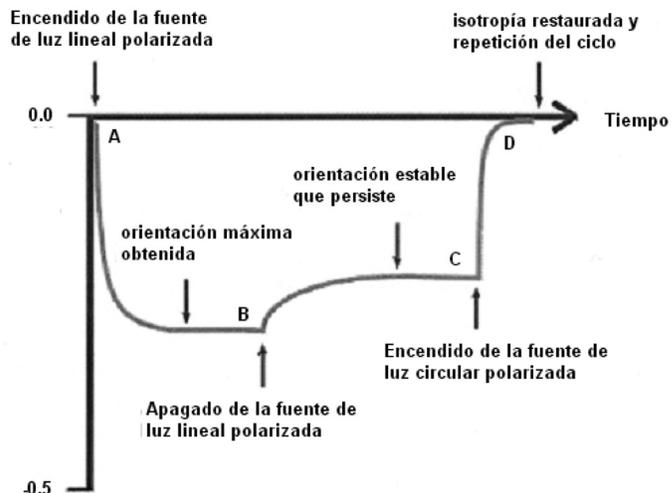


Fig. 9. Medida de la birrefringencia en un azopolímero p4MAN.

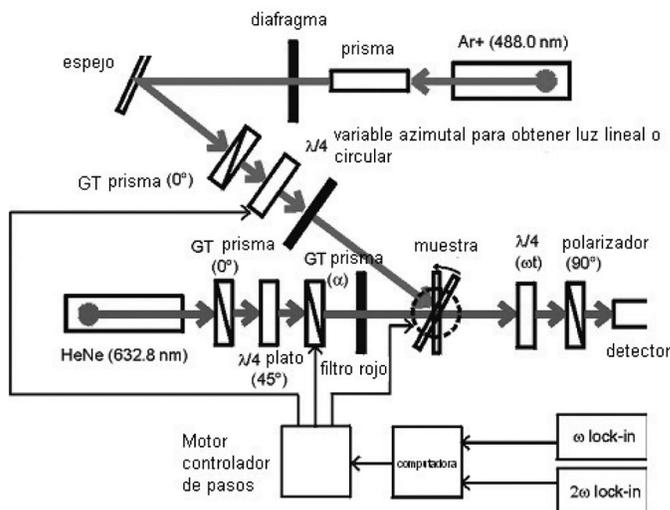


Fig. 10. Equipo para medir birrefringencia.

de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos [15], lo que da origen relieves grabados de superficie fotoinducidos (Fig. 11).

Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz polarizada circularmente, pero son borrables térmicamente al calentar la película por encima de la T_g . Además, es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales aún ahí. La microscopia de fuerza atómica (MFA) mostró que la corrugación obtenida con luz láser en películas de polímero de T_g alta era profunda, del orden de cientos de nanómetros, incluso al nivel de micrones [17-21].

Los estudios de relieves fotoinducidos están a la vanguardia a nivel mundial, por un lado porque el mecanismo de formación y control no está del todo esclarecido, y por otro por las múltiples aplicaciones posibles. En colaboración,

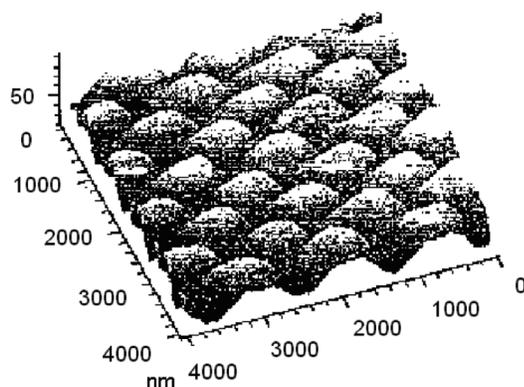


Fig. 11. Relieve grabado de superficie.

los grupos de Pietsch en Alemania y Natansohn en Canadá emplearon la técnica SAXs (small angle X-rays scattering) para monitorear la desaparición de los relieves grabados en una superficie sujetando una muestra de azopolímero a un barrido de temperatura. Sorprendentemente, se encontró que cuando la luz se usa *in situ* junto con calor, el relieve grabado de superficie comienza a desaparecer, lo cual se confirmó por microscopia de fuerza atómica (MFA); en consecuencia un grabado de densidad de volumen o grabado enterrado se forma por debajo de la superficie donde el relieve grabado de superficie estaba presente. El grabado de densidad tiene una eficiencia de difracción similar, pero no es visible por análisis de superficie. Esto significa que por debajo de la superficie de la película de polímero, una fase densa se forma y alterna con una fase menos densa [22]. Esta periodicidad de la estructura enterrada es idéntica a la periodicidad de la deformación de superficie inducida por luz. Es interesante señalar que dicho grabado de densidad puede ser obtenido en una película de polímero de rojo disperso (pDR1) pero no se forma en una película similar de polímero sin la sustitución donador-aceptor en el grupo azobenceno. La explicación sugerida para este fenómeno es la formación de una fase liquido-cristalina (la fase densa) donde los picos de la superficie rugosa existieron antes de calentar. La figura 12 ilustra esquemáticamente la formación de un grabado de densidad.

Otras consecuencias de los movimientos fotoinducidos

Los movimientos fotoinducidos aquí presentados, dan origen a una vasta gama de fenómenos con aplicaciones ópticas y fotónicas interesantes, los cuales se discuten de manera breve y concisa.

Movimientos cooperativos

Se investigaron los niveles de birrefringencia, las velocidades para fotoinducirla, las velocidades de relajación pero

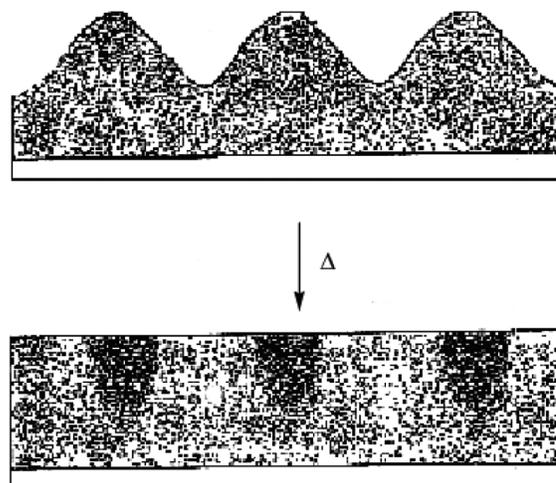


Fig. 12. Formación de un grabado de densidad o enterrado.

sobre todo la relación entre la estructura del polímero y la birrefringencia fotoinducida. Así, se estudiaron varios grupos azobenceno como cromóforos y se incorporaron a estructuras poliméricas de diferentes maneras, como grupos laterales con diferentes tipos de espaciadores de longitudes variables (serie pnMAN) o en el interior de la cadena principal. Se varió la concentración de grupos azobenceno en la película de polímero, sintetizando co-polímeros y preparando mezclas con varios co-monómeros y polímeros respectivamente [23-24]. Cabe mencionar que el resultado más significativo y sorprendente en birrefringencia fotoinducida fue la existencia de movimientos cooperativos por debajo de la T_g del polímero. Los movimientos cooperativos son bien conocidos y entendidos en sistemas ordenados. Cuando algunos de los grupos como el azobenceno en un sistema tal están sujetos a movimiento, en este caso movimiento fotoinducido, la termodinámica conduce a formar fases ordenadas que obligan a cualquier otro grupo para moverse de manera concertada. La figura 13 ilustra un par de co-monómeros estudiados en movimiento cooperativo. Para el par de arriba (Fig. 13), ambos co-monómeros contienen estructuras rígidas cilíndricas de polaridad comparable, una de ellas es un azobenceno, la otra es un éster. Co-polímeros con composiciones que varían entre 0 y 100% de unidades estructurales de azobenceno fueron sintetizados y sus movimientos fotoinducidos fueron analizados por medios ópticos [17] y espectroscópicos [24]. Ambos métodos indican claramente que el grupo azobenceno no sólo cambia su propia orientación cuando se irradia con luz polarizada, sino que también el grupo éster se mueve de manera concertada y coordinada. El movimiento cooperativo del grupo éster es muy poderoso, se puede estimar que del total de la birrefringencia fotoinducida casi el 45% es debida a este grupo. Estos co-polímeros no son semicristalinos ni líquido-cristalinos, por lo que es difícil imaginar que un factor estérico determine de este fenómeno. Ambos, el grupo éster y el grupo azobenceno son polares, y su orientación relativa con la película de copolímero asegura

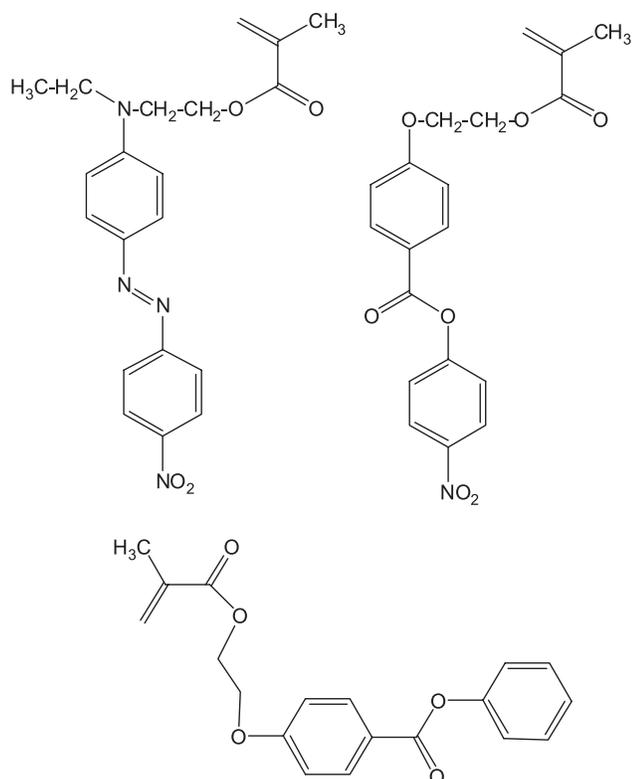


Fig. 13. Co-monomeros utilizados en movimientos cooperativos.

la neutralidad eléctrica de ésta, ya que estos se agregan de forma antiparalela (Fig. 15). Si algunos grupos se mueven (los grupos azobenceno son movidos por la luz polarizada) luego el equilibrio de la distribución dipolar se altera, y el grupo éster puede moverse para restaurar este equilibrio. Para verificar esta creencia, se remplazó el éster de la derecha por el de la parte inferior en la figura 13 y se preparó una serie de co-polímeros cubriendo una amplia gama de composiciones. Las películas de este nuevo co-polímero también fueron sujetas al proceso de birrefringencia fotoinducida, los resultados fueron verdaderamente diferentes. Aun cuando todavía había movimiento cooperativo de los grupos éster de bajo momento dipolar, este movimiento cooperativo era mínimo. Por lo tanto podemos concluir que la polaridad es la principal fuerza motriz del movimiento cooperativo en azo-co-polímeros amorfos muy por debajo de su T_g .

Fotorefractividad

Si pensamos en términos de dispositivos fotónicos, la birrefringencia fotoinducida puede producir guías de onda reversibles, mientras que los relieves fotoinducidos pueden actuar como acopladores de luz dentro y fuera de estas guías de onda fotoinscritas. Por lo tanto, en una simple película de polímero se puede inscribir un “circuito fotónico impreso” utilizando luz únicamente y otra función necesaria sería el switching. Si

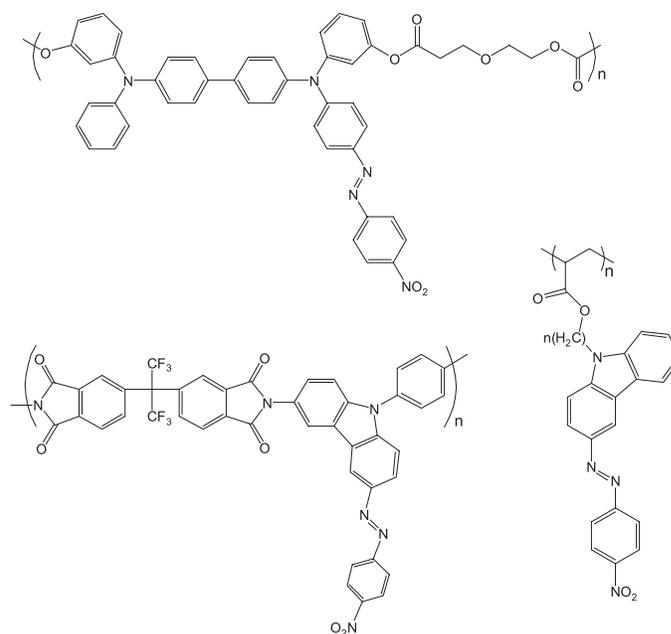


Fig. 14. Algunos polímeros fotorefractivos.

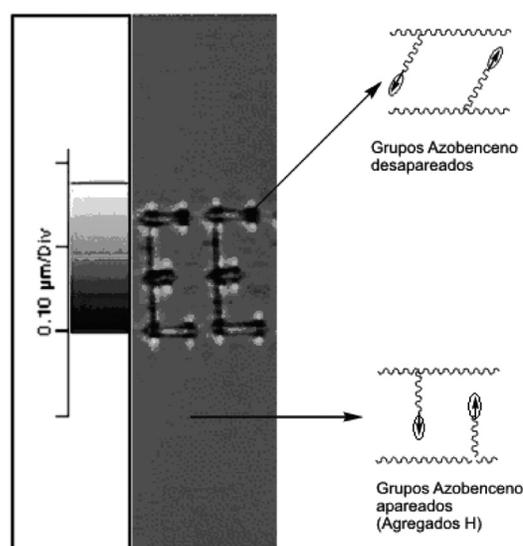


Fig. 15. Fotolitografía en una película de azopolímero.

estos polímeros fueran fotorefractivos lo cual puede verificarse por el procedimiento de dos haces acoplados [25], el switching puede darse electrónicamente. Los requisitos para fotoreactividad en un polímero son: primeramente la posibilidad de modular el índice de refracción con un campo eléctrico, segundo la fotoconducción y finalmente la presencia de atrapadores de carga. Los azopolímeros con grupos donador-aceptor cumplen con la primera condición, ya que los azopolímeros usados poseen propiedades ópticas no lineales (ONL) basadas en su estructura electrónica deslocalizada. Dichos azopolímeros se encontraban entre los primeros prospectos para ser usados

en materiales (OLN) principalmente para la generación del segundo armónico [26]. La presencia de atrapadores de carga se da por un hecho en cualquier material polimérico, por lo tanto la única condición necesaria para que estos polímeros exhiban propiedades fotoreactivas es la fotoconducción. Esto es relativamente fácil de llevar a cabo si se reemplaza el grupo amino terminal del cromóforo azobenceno por un grupo carbazol o tetrametildiaminofenil (TPD), que son grupos fotoconductores por excelencia. La Figura 14 muestra la estructura de algunos polímeros sintetizados que cumplen con todas las propiedades requeridas para la fotorefractividad. Estos polímeros pueden ser ya sea metacrilatos de cadena lateral, análogos a la serie pnMAN [27-28], poliimididas con grupos carbazol, muy estables, en la cadena principal [29] o poliésteres a base de TPD. Ninguno de estos polímeros posee propiedades fotorefractivas óptimas, no obstante los primeros polímeros mencionados en la literatura son los que contienen todos los atributos estructurales requeridos para fotorefractividad en el interior de una unidad estructural y muestran la posibilidad de combinar 3 funciones fotónicas (guías de onda, acoplamiento y switching).

Termo y fotocromismo en azopolímeros

La orientación fotoinducida en polímeros cristales líquidos fue reportada por primera vez en 1987 [4]. Dado que estos materiales tienen una tendencia intrínseca a ordenarse, los niveles de birrefringencia fotoinducida pueden ser mucho más altos que en polímeros amorfos [30]. Por supuesto, la desventaja obvia de tales materiales es que borrar la birrefringencia fotoinducida no es simple, por la misma razón es tan fácil obtener altos grados de orden. La formación de grabados de superficie en azopolímeros líquido- cristalinos también ha sido ampliamente estudiada [31].

Natansohn y col. estudiaron sistemáticamente varios polímeros cristales líquidos de la serie pnMAN (Fig. 4). Una sutil diferencia entre p2MAN y pDR1M, por ejemplo, es el sustituyente en el átomo de nitrógeno del cromóforo. El compuesto modelo contiene un grupo etilo, ya que fue preparado a partir del colorante comercial Rojo disperso-1, y el polímero líquido-cristalino equivalente así como los otros miembros de esta serie, poseen un grupo metilo. Esta diferencia permite un mejor empaque de los cromóforos mesógenos. El polímero p2MAN es líquido-cristalino, mientras que pDR1M no tiene fase termotrópica. Todos los polímeros de la serie pnMAN poseen un estado vítreo, seguido por una región esmética. Las temperaturas de transición (vítreo-esmética y esmética-isotrópica) dependen de la longitud del espaciador.

Estos polímeros muestran un comportamiento termocrómico y fotocromático [32] y ambos dependen de la longitud del espaciador, con dos tipos principales de polímeros. El primero posee un espaciador hasta nueve grupos metileno, forma películas rojizas amorfas por spin-coating. Los cambios de color a naranja son irreversibles después de calentar las películas por

encima de la T_g . Sin embargo, en la fase esmética, la película se vuelve opaca y el color es de nuevo más rojo que naranja. El segundo tipo, posee espaciadores más largos de nueve grupos metileno, forman películas naranja con spin-coating y sus colores cambian reversiblemente a rojo con calentamiento. En ambos casos, el color naranja es más estable, lo cual se atribuye a un apareamiento antiparalelo (agregación tipo H) de los azocromóforos substituidos con grupos donador-aceptor (Fig. 15). Este cambio de color está acompañado por supuesto por un desplazamiento de la absorción en el espectro electrónico hacia el rojo.

Cuando una película naranja de un polímero de espaciador más corto es irradiada con luz polarizada linealmente, el color cambia de nuevo a rojo. Este cambio es irreversible si la muestra se conserva en la oscuridad. La explicación a este efecto fotocromático es la siguiente: en una película naranja, los cromóforos están en su mayoría apareados en una forma antiparalela (agregación tipo H). La luz polarizada linealmente induce la isomerización y reorientación del grupo azobenceno, rompiendo así los pares. Los cromóforos aislados, que son el resultado de la iluminación, absorben preferentemente a longitudes de onda más altas, así el color de la película cambia de naranja a rojo (Fig. 15). El cambio es muy específico y el contraste es lo suficientemente bueno para permitir el uso de un láser para escribir sobre estas películas de polímero. Obviamente, esto requiere de un espaciador que sea lo suficientemente largo para permitir el movimiento independiente del mesógeno-cromóforo y producir un apareamiento antiparalelo.

Quiralidad fotoinducida y switching

Otra sorpresa mayor por parte de la serie pnMAN fue su comportamiento cuando se iluminó con luz polarizada circularmente en la fase esmética. Este es el tercer tipo de movimiento mencionado en la parte de movimientos fotoinducidos de esta revisión. Una película de polímero en su fase esmética consiste de una multitud de dominios esméticos de varios tamaños y arreglos. Dado que las películas se obtienen por spin-coating, es razonable asumir que la mayor parte de los mesógenos azobenceno están en el plano de la película debido a la fuerza centrífuga de la formación de la misma. Así, las capas esméticas deberían estar perpendiculares a la superficie de la película y cada dominio debería tener una orientación ligeramente diferente de estas capas. La luz polarizada circularmente incidente será afectada por la primera capa esmética en la superficie de la película, la cual cambiará su polarización a ligeramente elíptica. La luz ahora ligeramente elíptica que penetra a través a un segundo dominio esmético cambiará la orientación total de este dominio para orientarlo perpendicular al eje largo de la elipse. Esto a su vez, hará la luz más elíptica y el próximo dominio será afectado incluso más que el segundo y así sucesivamente. Así, la luz polarizada circularmente que ilumina en la película esmética se moverá a dominios sucesivos en el eje vertical más y más en la dirección de la

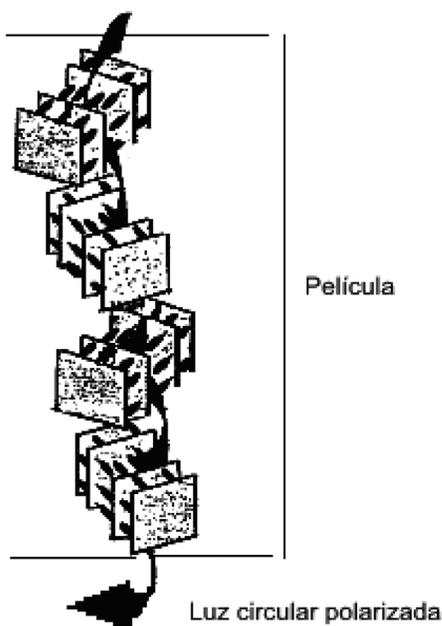


Fig. 16. Arreglos helicoidales supramoleculares en azopolímeros al ser irradiados con luz circular polarizada.

rotación óptica del mismo signo que el de la luz. En otras palabras, la luz polarizada circularmente derecha (D) producirá y fotoinducirá una organización helicoidal derecha (D) de los dominios esmécticos, conforme la luz penetra en la película. A partir de un polímero sin centros quirales en su estructura, se pueden obtener arreglos helicoidales supramoleculares sólo por iluminación (Fig. 16) [33]. Esto se ve claramente en el espectro de dicroísmo circular del material después de ser iluminado. Antes de ser iluminado el material no muestra dicroísmo circular (Fig. 17).

El hecho que la quiralidad puede ser inducida en azopolímeros esmécticos aquirales ha sido previamente reportado [34-37], sólo que recientemente se esclareció la relación entre el signo de la rotación óptica de la luz polarizada circularmente y el signo de rotación de la hélice supramolecular fotoinducida [37]. El aspecto más interesante de este fenómeno, es el hecho de que la luz polarizada circularmente de signo opuesto puede desenrollar la hélice supramolecular fotoinducida para producir de nuevo el material aquiral. Esto significa que el irradiar estos materiales con luz polarizada circularmente del signo opuesto, opera como un switch óptico, como se ilustra en la figura 17. Se puede observar un ligero decrecimiento de valor de dicroísmo circular después de algunos ciclos, esto es debido a la tendencia de la luz circular polarizada a alinear los cromóforos perpendiculares a su polarización, en la dirección de la propagación de la luz. Cuando los cromóforos están perpendiculares a la superficie de la película no contribuyen al espectro de dicroísmo circular. El valor inicial para dicroísmo puede ser recobrado después de calentar la película por encima de la temperatura de isotropización, así el dicroísmo disminuye.

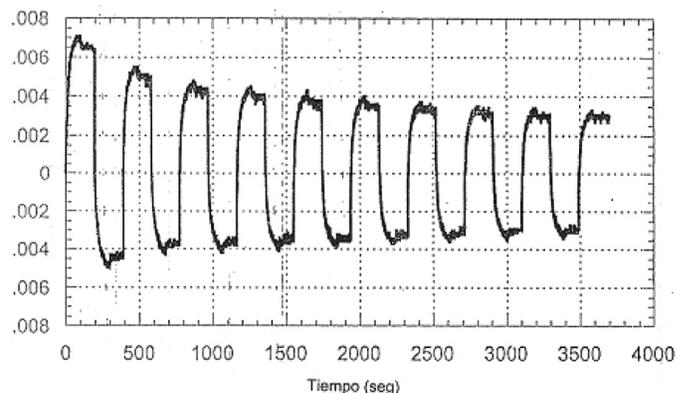


Fig. 17. Estudio de la quiralidad en un azopolímero por dicroísmo circular.

Movimientos macroscópicos de objetos sobre una superficie cubierta de una película Langmuir-Blodgett de azopolímero.

Hasta ahora, sólo hemos hablado de azopolímeros con azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar y alta velocidad de fotoisomerización, es decir, "pseudostilbenos". No obstante, cabe señalar que ciertos azopolímeros con unidades de azobenceno de bajo momento dipolar también presentan aplicaciones interesantes. El grupo de Ichimura [38] reportó el movimiento de una gota de aceite de oliva depositada sobre una película Langmuir-Blodgett recubierta de calix(4)resorcinarenos con 4 unidades de p-octilazobenceno (Fig. 18). La gota se depositó en una posición definida sobre la película conteniendo unidades de p-octilazobenceno. Estas al ser irradiadas con luz UV pasaron de la configuración *trans* a la *cis*, cambiando el ángulo de contacto y por ende la tensión superficial, expandiendo la gota sobre la película. Cuando la película irradió con luz azul a 436 nm, de forma asimétrica, es decir, con mayor intensidad en la parte izquierda y menor en la parte derecha (Fig. 18), las unidades de *cis*-p-octilazobenceno (corto) se fotoisomerizan reversi-

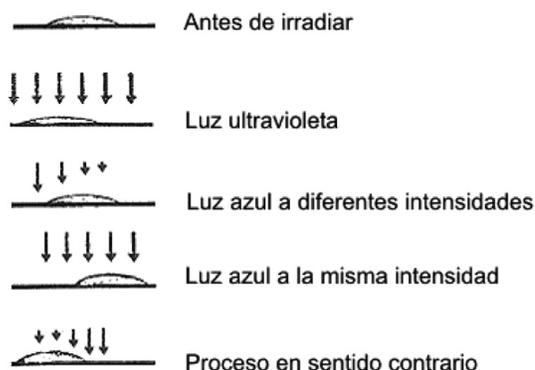


Fig. 18. Movimiento de una gota de aceite de oliva sobre una película de azopolímero promovido por luz.

blemente al isómero *trans* (más largo) desplazando la gota de aceite en dirección opuesta a la parte iluminada con mayor intensidad. Si la película se irradia en su totalidad con luz azul de intensidad uniforme el movimiento cesa. Para este mismo experimento se emplearon intensidades del orden de 1 mW/cm² durante 100 s. Ichimura realizó este experimento con otros fluidos usando diferentes variantes. Como puede apreciarse los movimientos fotoinducidos en películas de azopolímeros, en este caso el más simple de todos, la fotoisomerización *trans-cis* seguida de su contraparte *cis-trans*, pueden traer consigo el movimiento de objetos ligeros depositados sobre una superficie recubierta de azopolímero.

Posibles aplicaciones fotónicas

Existen varias aplicaciones fotónicas posibles de los fenómenos aquí reportados, de los cuales el almacenaje óptico reversible, tanto digital como holográfico, es el más obvio. Esta aplicación es muy atractiva ya que el procedimiento de escritura es relativamente rápido y fácil, la estabilidad a largo plazo y el borrado son procedimientos muy sencillos y eficientes. El almacenaje digital puede ser perfeccionado punto por punto, lo que permite flexibilidad para el proceso, mientras que el almacenaje holográfico puede ser pretendido en escala tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero, rotando la película bajo exposición.

Aún más atractiva es la posibilidad de construir un dispositivo fotónico completo en una simple película de azopolímero. El segundo movimiento fotoinducido permite líneas de escritura, así como puntos, y estas líneas pueden actuar como guías de onda, confinando una señal óptica dentro de ellas. Los grabados de superficie pueden actuar como acopladores de luz dentro y fuera de estas guías de onda, y la fotorefractividad permite el switching de las señales de luz entre dos diferentes caminos ópticamente trazados en la película de azopolímero. Aparte de estas dos aplicaciones principales, los filtros fotónicos, separadores de polarización, reconocimiento de forma, orientación de cristales líquidos y switching, existen muchas otras posibles aplicaciones fotónicas, algunas de las cuales ya han sido estudiadas [39].

Conclusión

Los azopolímeros pueden ser considerados como materiales versátiles desde el punto de vista práctico, dada su respuesta a la luz y los movimientos fotoinducidos. Estos materiales tienen un gran potencial para aplicaciones ópticas y fotónicas.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a la profesora Almeria Natansohn (q.e.p.d.) y al profesor Paul Rochon así

como a mis excolegas del grupo Natansohn, especialmente al doctor Stephan Freiberg y al doctor Dennis Hore por las discusiones que tuvimos, que fueron muy valiosas para la elaboración de esta revisión.

Referencias Bibliográficas

1. Rau, H., in: *Photochemistry and Photophysics*, Vol II, J.K. Rabek., Ed., Boca Raton, Florida, **1990**, p. 119.
2. Kumar, G.S.; Neckers, D.C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915-1925.
3. Todorov, T.; Nikolova L.; Tomova, N. *Appl. Opt.* **1984**, *23*, 4309-4315.
4. Eich, M.; Wendorff, J.; Reck, B.; Ringsdorf, H. *Makromol.Chem.* **1987**, *8*, 59-63.
5. Ichimura, K.; Suzuki, Y.; Seki, T.; Horoki, A.; Aoki, K. *Langmuir* **1988**, *4*, 1214-1216.
6. Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 403-411.
7. Viswanathan, N.K.; Kim, D.Y.; Bian, S.; Williams, J.; Liu, W.; Li, L.; Samuelson, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1941-1948.
8. Ichimura, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847-1874.
9. Delaire, J.A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817-1846.
10. Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139-4176.
11. Freiberg, S.; Lagugné-labarthe, F.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2680-2688.
12. Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 4-5.
13. Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2268-2273.
14. Natansohn, A.; Rochon, P., in: *Progress in Pacific Polymer Science: Photonic and optoelectronic polymers*, Vol. 3, K.P. Ghiggino Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**, 295-302.
15. Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 136-138.
16. Kim, D.Y.; Tripathy, S.K.; Li, L.; Kumar, J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1166-1168.
17. Natansohn, A.; Rochon, P.; Meng, X.; Barrett, C.; Buffeteau, T.; Bonenfant, S.; Pezolet, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1155-1161.
18. Barrett, C.J.; Natansohn, A.L.; Rochon, P.L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8836-8842.
19. Barrett, C.J.; Rochon, P.L.; Natansohn, A.L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1505-1513.
20. Pedersen, T.G.; Johansen, P.M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2470-2477.
21. Lefin, P.; Fiorini, C.; Nunzi, J.M. *Pure Appl. Opt.* **1998**, *7*, 71-82.
22. Pietsch, U.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1129-1132.
23. Meng, X.; Natansohn, A.; Barrett, C.; Rochon, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 946-952.
24. Buffeteau, T.; Natansohn, A.; Rochon, P.; Pezolet, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8783-8790.
25. Moerner, W.E.; Silence, S.M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127-155.
26. Burland, D.M.; Miller, R.D.; Walsh, C.A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31-75.
27. Ho, M.S.; Barrett, C.; Paterson, J.; Esteghamatian, M.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4613-4618.
28. Barrett, C.; Choudhury, B.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4845-4851.
29. Chen, J.P.; Lagugne-Labarthe, F.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8572-8579.
30. Zilker, S.J.; Bieringer, T.; Haarer, D.; Stein, R.S.; Egmond, J.W.; Kostromine, S.G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 855-859.
31. Ramanujam, P.S.; Pedersen, M.; Hvilsted, S. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3227-3229.

32. Lagugné-Labarthe, F.; Freiberg, S.; Pellerin, C.; Pezolet, M.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules*, **2000**, 33, 6815-6823.
33. Natansohn, A.; Rochon, P., in: *ACS Symposium Series: Photonic and optoelectronic polymers*, Vol. 3, K.J. Wynne and S.A. Jenekhe Ed., American Chemical Society, Washington D.C., **1997**, 236-247.
34. Iftime, G.; Lagugne-Labarthe, F.; Natansohn, A.; Rochon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646-12650.
35. Naydenova, I.; Nikolova, L.; Ramanujam, P.S.; Hvilsted, S. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1999**, 1, 438-446.
36. Ivanov, M.; Naydenova, I.; Todorov, T.; Nikalova, L.; Petrova, T.; Tomova, N.; Dragostinova, V. *J. Mod. Opt.* **2000**, 47, 861-868.
37. Nikolova, L.; Nedelchev, L.; Todorov, T.; Petrova, T.; Hvilsted, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 657-659.
38. Ichimura, K.; Oh, S.K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, 288, 1624-1626.
39. Natansohn, A.; Rochon, P. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1387-1391.