

## PROPUESTAS TEMA DE LICENCIATURA

**Grupo de Trabajo** Dras. S. Ledesma, S. Goyanes, M. G. Capeluto (Dto. de Física. Universidad de Buenos Aires)

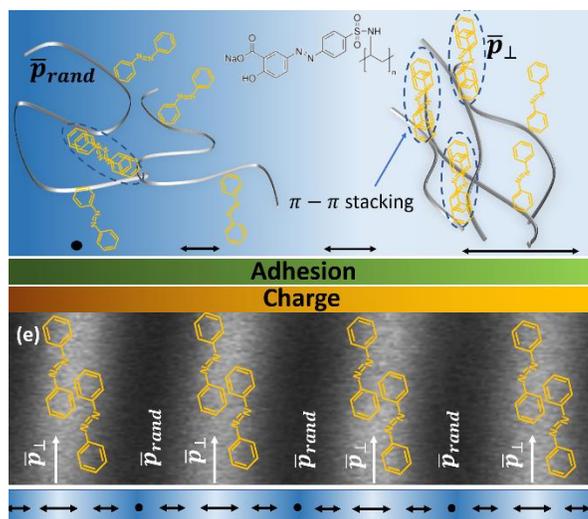
**Lugar de trabajo:** Laboratorio de procesamiento de Imágenes y Laboratorio de Polímeros y Materiales compuestos.

**Mail de contacto:** [maga@df.uba.ar](mailto:maga@df.uba.ar)

### PROPIEDADES OPTOMECAICAS FOTOINDUCIDAS EN AZOPOLIMEROS

#### DESCRIPCION GENERAL.

Un azopolímero es una mezcla física o una funcionalización química de un polímero y moléculas de azobencenos. Ante la exposición a la luz con una longitud de onda particular, las moléculas de azobencenos sufren una transición conformacional reversible (entre los estados cis y trans). Cuando la iluminación está polarizada, la isomerización foto-selectiva conduce a la orientación del momento dipolar de transición de las moléculas perpendiculares a la polarización de la luz. Este mismo efecto, observado como anisotropía inducida ópticamente (birrefringencia y dicroísmo) al iluminar un material en volumen, ha demostrado ser útil para aplicaciones en almacenamiento de información como memorias ópticas reversible. El proceso de fotoisomerización que sucede en la nanoescala también es responsable del movimiento molecular a gran escala del polímero cuando el grupo azo está unido químicamente a la cadena polimérica. En este caso, el movimiento colectivo de las moléculas de azopolímero se observa como un transporte de masa macroscópico impulsado por la iluminación, generando un relieve superficial. En particular, se pueden generar estructuras periódicas o redes de relieve superficial (SRG) cuando los azopolímeros son iluminados con figuras de interferencia. Los mecanismos por los cuales ocurre la fotomigración, indudablemente relacionados con los ciclos de isomerización, han sido debatidos e intentado explicar en la literatura, con argumentos relacionados con fuerzas debidas a un gradiente de presión, cambios en la plasticidad y viscosidad o la fuerza gradiente del campo eléctrico óptico. Pese a la cantidad de estudios con los que se cuenta al día de la fecha, aun no se ha establecido un consenso y por lo tanto continúa existiendo un gran interés en el estudio y desarrollo de materiales con azobencenos.



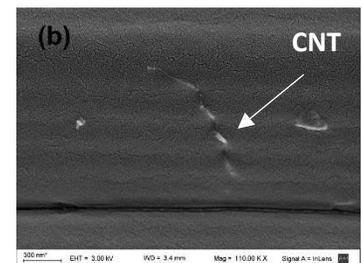
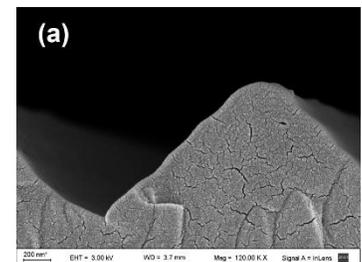
La posibilidad de fotoinducir efectos tan diversos da lugar al estudio de sistemas materiales con azobencenos para diversas aplicaciones que incluyen almacenamiento y procesamiento óptico de la información, óptica difractiva y fotomecánica. En base a los conceptos básicos sobre azopolímeros y sus aplicaciones, se proponen varios temas de tesis de licenciatura, detallados a continuación.

## Propuesta de trabajo 1: Fotomecánica: azopolímeros como nanoactuadores de movimiento.

El hecho de poder generar relieves superficiales controlados remotamente por luz abre el camino a nuevas posibilidades en el área de nanoactuadores. En este sentido, los actuadores activados por luz son probablemente las estructuras generadoras de fuerza menos desarrolladas, sin embargo, ofrecen varias características interesantes basadas en la capacidad de transformar las propiedades de la luz (presión de radiación, intensidad, longitud de onda, fase) en desplazamientos y fuerzas. La habilidad de convertir energía óptica a mecánica remotamente permite el desacoplamiento electromecánico puesto que los actuadores son activados por luz en lugar de corrientes o voltajes, eliminando la necesidad de emplear circuitos.

En un trabajo reciente de nuestro grupo se observó que es posible organizar a CNT empleando el transporte de masa en azopolímeros. El fenómeno observado fue explicado no solo a través del transporte de masa en el azopolímero sino también a través de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos fenilos y grupos azos de los distintos componentes del material (CNT y grupos azos del azopolímero). En ese trabajo se analizó también la influencia de la relación superficie/volumen del nano-objeto en la organización de los mismos.

Se propone estudiar a los azopolímeros en su función de actuador de movimiento para organizar y cambiar la forma de nanoobjetos. Se emplearán por ello nanohilos o nanotubos, cuyo largo es del orden de los micrones y diámetro del orden de algunas decenas de nanómetros. Dado que la posibilidad de organizar a las nanoestructuras depende de cómo es la interacción superficial entre los nanoobjetos y el azopolímero, es de interés usar nanoestructuras de diferentes materiales (por ejemplo, CNT, nanohilos metálicos). Por otro lado, si bien el grupo ha estudiado la organización de CNT, no ha estudiado en profundidad la posibilidad de cambiar su forma de manera controlada.



Concretamente se propone:

- Fabricar láminas delgadas de azopolímeros en donde se puedan dispersar soluciones que contengan nanoestructuras (Nanotubos de Carbono, nanohilos metálicos).
- Emplear figuras de interferencia para inducir redes superficiales de relieve (SRG) en los azopolímeros. Se utilizarán los protocolos desarrollados por el grupo para localizar a las nanoestructuras en los valles o crestas de las SRG.
- Comparar a los resultados obtenidos para nanoestructuras de distintos materiales.
- Estudiar como deformar a las nanoestructuras empleando diferentes relaciones periodo de la SRG/largo de la nanoestructura.
- Emplear técnicas de microscopia electrónica y fuerza atómica para estudiar como se distribuyen las nanoestructuras en la SRG.

## Propuesta de trabajo 2: Materiales híbridos basados en azopolímeros

La inclusión de nanoestructuras en la matriz polimérica hace posible generar un material híbrido con propiedades modificadas que puede ser heredadas tanto de los azopolímeros y de las nanoestructuras, como de

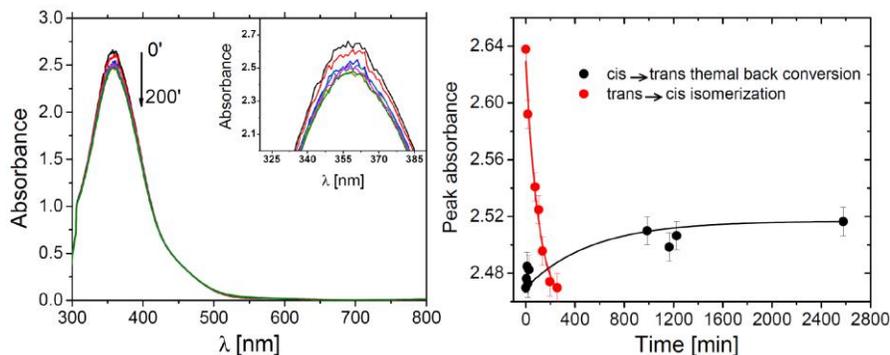
las interacciones entre ambos. Esto puede ser relevante a la hora de generar un material cuya respuesta óptica sea más eficiente en relación a su funcionalidad (memoria óptica, procesado de información). Se busca entonces, obtener materiales que permitan grabar información con mayor eficiencia, guarden la información durante tiempos más prolongados y permitan borrar a la información y volver a escribirla mediante procesos ópticos.

En nuestro grupo nos focalizamos en dos tipos de nanomateriales: CNTs y NPs metálicas. Los CNT se caracterizan por tener buena rigidez y ser buenos conductores de la electricidad, por lo tanto, su inclusión en el azopolímero puede mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. En el caso de las NPs metálicas, una característica distintiva es que la absorción resonante del plasmón puede ser sintonizada tanto por tamaño como por composición y ha sido demostrado que pueden intensificar la tasa de fotoisomerización y calentarse localmente. Se espera así que su inclusión mejore las propiedades ópticas inducidas y el transporte de masa, dado que estas propiedades son afectadas por los ciclos de isomerización y la temperatura.

Se explorará como la inclusión en la matriz polimérica de distintas nanoestructuras modifica las propiedades de los azopolímeros.

Concretamente se propone:

- Fabricar láminas delgadas de azopolímeros en donde se puedan incluir homogéneamente soluciones que contengan nanoestructuras (Nanotubos de Carbono, nanohilos metálicos, nanopartículas metálicas).
- Emplear figuras de interferencia para inducir redes superficiales de relieve (SRG) en los azopolímeros. Se estudiará la respuesta óptica en simultaneo con el grabado del material.
- Comparar a los resultados obtenidos para nanoestructuras de distintos materiales y el material sin modificar.
- Emplear técnicas de microscopia electrónica y fuerza atómica para estudiar cómo se distribuyen las nanoestructuras en la SRG y las características morfológicas de las redes inducidas.



### Propuesta de trabajo 3: Litografía vectorial

Entre los polímeros que responden a la iluminación, muchos se han desarrollado para ser empleados en técnicas de litografía por absorción de uno o dos fotones (fotoresinas). Sin excepciones, estos materiales solo responden al perfil de intensidades. En cambio, polímeros que contienen azobencenos como cadenas laterales (azopolímeros), tienen un comportamiento muy peculiar y responden a las distribuciones de intensidad, polarización y frente de onda. Por ejemplo, si se ilumina un film de azopolímero usando una figura de interferencia y polarización lineal, se observa que el material “copia” la figura de interferencia formando una red superficial de relieve (SRG), pero donde había luz, el relieve es mínimo. Este fenómeno, conocido como

migración o transporte de masa, es impulsado por los ciclos de foto isomerización de las moléculas de azobencenos.

Exploraremos este fenómeno físico para desarrollar la técnica de litografía vectorial, en donde una combinación de patrones de intensidad y polarización en el haz de iluminación resulta en estructuras complejas en el material. Se busca obtener un control completo en volumen del material. Para el desarrollo de este trabajo, se estudiará en primer lugar como generar distribuciones de luz (intensidad, polarización y frente de onda) “a demanda” empleando moduladores espaciales de luz. Este sistema óptico, en combinación con un microscopio “home-made”, será utilizado para grabar estructuras arbitrarias en films delgados de azopolímeros. La caracterización final de las muestras se realizará empleando la técnica de microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Concretamente se propone:

- Estudiar la versatilidad de un modulador espacial de luz para el control de fase, amplitud y polarización de un haz.
- Generar un sistema de iluminación capaz de producir mapas de fase, amplitud y polarización.
- Acoplar el sistema de iluminación a un microscopio para demagnificar los mapas
- Estudiar distintos patrones de grabado en los azopolímeros
- Emplear técnicas AFM, SEM para determinar la morfología y orientación molecular en los patrones grabados.

#### **Trabajos del grupo en el tema:**

- [1] “Functional surfaces through the creation of adhesion and charged patterns on azopolymer surface relief gratings” M. G. Capeluto, R. Falcione, R. Fernández Salvador, A. Eceiza, S. Goyanes, S. A. Ledesma. *Optical Materials* 90, 281-288 (2019)
- [2] “Azopolymer film as an actuator for organizing multiwall carbon nanotubes” M. G. Capeluto, R. Fernández Salvador, A. Eceiza, S. Goyanes, S. A. Ledesma, *Optical Materials* 66, 247-252 (2017)
- [3] “Azopolymers films as actuators to generate organized hybrid materials” R. Falcione, M. G. Capeluto, N. Pellegrini, M.V. Roldan, S. Goyanes, S. A. Ledesma. *OSA Technical Digest: Proceedings Latin America Optics and Photonics Conference*. (paper Th4A.24)
- [4] “Optical recording of stable holographic grating in a low Tg statistical copolymer covalently functionalized with an azo-dye” J. Cambiasso, H. Garate, N. D´Accorso, S. Ledesma, S. Goyanes, *Optical Materials*, vol 49, 41-46 (2015).
- [5] “Holographic gratings recorded in poly(lactic acid)/azo-dye films” J. Cambiasso, S. Goyanes, S. Ledesma, *Optical Materials*, vol 47, 72-77 (2015).
- [6] “Enhancement of the optical response in a biodegradable polymer/azo-dye film by the addition of carbon nanotubes” G. Díaz Costanzo, L. Ribba, S. Goyanes and S. Ledesma, *J. of Physics D: Applied Physics*, vol47, 13, 135103 (2014).
- [7] “Stable Solutions of Multiwalled Carbon Nanotubes Using an Azobenzene Dye” G. Díaz Costanzo, S. Ledesma, I. Mondragon, S. Goyanes, , *J. Phys. Chem. C* 114, 14347–14352 (2010).