

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física

**Estudios Ópticos y Fotoacústicos en materiales con
transiciones orden - desorden.**

Tesis para optar el título de:

Doctor en Física

Presentada por:

Daniel Jesús Omar Orzi

1999

Agradecimientos

Al comenzar a escribir esta tesis es mi deseo expresar mi agradecimiento a quienes, de una u otra manera me han ayudado en la concreción de este trabajo, ya sea dirigiéndome en las tareas del mismo o simplemente brindando su amistad en todo momento. Es por ello que va mi mas sincero agradecimiento a todo el personal del CIOp, por que con su trato han hecho que, en estos años uno pueda sentirse desde el primer día en un ambiente de trabajo como en mi casa.

En particular deseo agradecer al Dr. Jorge .O. Tocho por la dirección de esta tesis, por haberme brindado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, siendo su apoyo y guía fundamentales para la concreción de la misma. Sin su orientación permanente la realización de esta tesis no hubiera sido posible.

También, quiero agradecer especialmente a los Dres. Gabriel M. Bilmes, Lucia Scaffardi, Daniel Schinca, Ricardo Duchowicz y a mis compañeros Dres. Miguel Murphy y Roberto Di Paolo, por brindarme en todo momento su apoyo y experiencia en el trabajo diario.

A los Dres. Mario Garavaglia y Mario Gallardo, anterior y actual Director del Centro de Investigaciones Ópticas, les doy las gracias por su cordialidad hacia mi persona, que me ha hecho sentir desde el comienzo como parte integrante de la misma.

Debo agradecer también a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, por el otorgamiento de una Beca que me permitió durante gran parte de este tiempo contar con los recursos necesarios para dedicarme exclusivamente a la actividad de investigación, que se resume en esta tesis.

A mi familia, en especial a mi esposa y mi hijo, los cuales son razón de esta tesis.

Para terminar, quisiera pedir al lector de esta tesis que, atribuya a quien me dirigió todo lo bueno que pueda contener, dejando para mí los párrafos confusos y cuantas carencias pueda encontrar.

Diciembre de 1999

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Índice General	iii

CAPÍTULO 1

Pág

1. Introducción General	1
1.1 Motivaciones y objetivos	2
1.2 Esquema general	4
1.3 Bibliografía	5

CAPÍTULO 2

2. Caracterización de materiales poliméricos con propiedades ópticas no lineales	6
2.1 Introducción	7
2.2 Materiales poliméricos a considerar	8
2.3 Absorción y Dicroísmo	9
2.4 Grado de Orientación	12
2.4.1 Relación entre el dicroísmo y la orientación estructural	12
2.4.2 Generación de Segunda Armónica	15
2.5 Desarrollo Experimental	16
2.5.1 Fabricación de las muestras	16
2.5.2 Proceso de Orientación o ruptura de la centrosimetría	17
2.5.3 Corroboración de la Orientación Molecular Inducida (OMI)	19
2.5.3.1 Espectros de Absorción	19
2.5.3.2 Generación de Segunda Armónica	19
2.6 Resultados Experimentales	21
3.5 Discusión y Conclusiones Parciales	23
2.5 Bibliografía	29

CAPÍTULO 3

3	Transición Vítreá en Polímeros Huésped-Anfitrión (H-A)	32
3.1	Introducción.	32
3.2	La Transición Vítreá - Consideraciones Generales.	33
	3.2.1 Definiciones	33
	3.2.2 Aspectos Termodinámicos	35
	3.2.3 Temperatura de la transición	36
3.3	Fotoacústica en Polímeros H-A	38
	3.3.1 Introducción: Técnicas Experimentales.	38
	3.3.2 El efecto Fotoacústico	39
	3.3.3. Fotoacústica modulada o pulsada	41
3.4	Generación de señales acústicas en sólidos.	42
3.4.1	Mecanismos de generación de ondas acústicas en sólidos.	42
3.5	Desarrollo Experimental	46
	3.5.1 Señales Obtenidas	49
	3.5.2 Resultados Experimentales	52
	3.5.2.1 Comportamiento del portamuestras	52
	3.5.2.2 Linealidad con la energía y estabilidad de la señal fotoacústica	53
3.6	Calorimetría Diferencial en Polímeros Dopados	57
	3.6.1 Introducción	57
	3.6.2 Desarrollo Experimental (principios y construcción)	58
	3.6.3 Resultados Experimentales	60
3.7	Estimación de la Energía de Activación	62
3.8	Discusión y Conclusiones Parciales	63
3.9	Bibliografía	70

CAPÍTULO 4

4	Transiciones de Fases en Aleaciones Metálicas Amorfas.	72
4.1	Introducción	73
4.2	Fotoacústica en Metales Amorfos	75

4.2.1	Desarrollo Experimental	75
4.2.2	Señales Obtenidas	76
4.2.3	Resultados Experimentales	77
4.3	Discusión y Conclusiones	81
4.4	Bibliografía	84

CAPÍTULO 5

5	Conclusiones Finales	86
5.1	Conclusiones Generales	87
5.2	Algunas perspectivas	89

APÉNDICES

	Apéndice A	90
	Apéndice B	96

Resumen

Se pueden preparar materiales ópticamente no lineales dopando un polímero amorfo con colorantes de gran hiperpolarizabilidad molecular y quitando su centro de simetría por polarización de la muestra con un campo eléctrico intenso. La obtención de estructuras estables durante prolongados períodos de tiempo es esencial para la aplicación de estos materiales a dispositivos ópticos reales. El estudio de la relajación orientacional de esos materiales es útil para chequear su estabilidad. Además, el estudio de los mecanismos de relajación del cromóforo en el material brinda información detallada acerca de la conformación local del polímero y de la dinámica del vínculo entre la cadena polimérica y la molécula de colorante. Aunque la dinámica de la orientación y relajación del colorante en la matriz ha sido objeto de muchos estudios, las técnicas experimentales usadas para tal fin han sido escasas. El método más usado para la medición del grado de orientación es la Generación de Segunda Armónica (GSA) con láseres pulsados. Esta técnica da una precisa descripción de la dinámica rotacional de películas ópticamente no lineales pero su instrumentación es complicada y costosa. En esta Tesis se muestra como el uso de medidas de transmisión óptica permite seguir el dicroísmo inducido en películas de metacrilato dopadas y polarizadas por efecto corona.

La polarización del material puede ser realizada a temperatura ambiente; polarizando a alta temperatura, cercana a la temperatura de transición vítrea, se logran algunas ventajas para polímeros. Es posible así un incremento en la movilidad de rotación de la molécula huésped y puede ser obtenida una fuerte orientación. En este campo y otros de alto interés tecnológico es útil una fácil determinación de la temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento. En esta tesis se muestra como, las anomalías en las propiedades termoplásticas de un sólido amorfo pueden ser detectadas a tiempo real, monitoreando la señal fotoacústica inducida por Láser en el mismo, mientras se lo somete a temperaturas por encima de la transición vítrea. Se puede establecer así la zona de temperaturas en la cual ocurre la misma.

Esta técnica también fue implementada para la detección de transiciones de fase amorfo - cristalino en sólidos amorfos metálicos de aleaciones de Mg-Zn, pudiendo en estos casos ver como, variando la velocidad de calentamiento, se puede determinar la energía de activación de la transición.

Capítulo 1

Introducción General

-
- 1.1 *Motivaciones y Objetivos*
 - 1.2 *Esquema General*
 - 1.3 *Bibliografía*
-

1 Introducción General

1.1 Motivaciones y Objetivos

Buena parte de la ingeniería molecular actual se dedica al estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de materiales orgánicos y polímeros, junto con otras propiedades auxiliares, tales como, su facilidad en formar películas, su integridad mecánica, su resistencia a la fatiga del medio ambiente, y su utilidad para aplicaciones específicas. Científicamente y comercialmente, como fotoconductores orgánicos, polímeros dopados con especies moleculares altamente especializadas, que le dan al sistema la habilidad de transportar cargas fotogeneradas, son uno de los más conocidos ejemplos para estos sistemas. Un conocimiento detallado del transporte de cargas en sólidos amorfos, además de consideraciones fundamentales de la estructura electrónica y dinámica de moléculas y sólidos moleculares, precede al establecimiento de una tecnología comercial.

Una nueva metodología ha sido necesaria para diseñar materiales ópticamente no lineales basados en películas de polímeros, ya sean recubiertas y estampadas fotolitográficamente. Las películas delgadas depositadas por centrifugado pueden ser convertidas en guías de onda ópticas usando técnicas de microlitografía. Se pueden fabricar materiales ópticamente no lineales dopando un polímero amorfo con colorantes de gran hiperpolarizabilidad molecular y remover su centro de simetría por polarización de la muestra, con un campo eléctrico intenso. [Singer K.D.] La obtención de estructuras estables durante períodos prolongados de tiempo es esencial para la aplicación de estos materiales a dispositivos ópticos reales. El estudio de la relajación orientacional de esos materiales puede ser muy útil para chequear su estabilidad. Además, el estudio de los mecanismos de

relajación del cromóforo en el material puede proveer información detallada acerca de la conformación local del polímero y de la dinámica del vínculo entre la cadena polimérica y la molécula de colorante. [Wang H.]

Aunque la dinámica de la orientación y relajación de moléculas de colorante en una matriz polimérica, ha sido objeto de estudios importantes, se han usado pocas técnicas experimentales. El método más usado para la medición del grado de orientación es la GSA con láseres pulsados. Esta técnica brinda una precisa descripción de la dinámica rotacional de películas ópticamente no lineales pero su instrumentación es complicada y costosa. Uno de los objetivos de esta tesis es mostrar que la técnica de absorción óptica puede seguir el dichroísmo inducido en películas de metacrilato dopadas con colorantes y polarizadas mediante campo eléctrico por efecto corona.

La polarización del material puede ser realizada a temperatura ambiente; pero polarizando a alta temperatura, cercana a la temperatura de transición vítrea, se logran algunas ventajas para polímeros. Es posible así un incremento en la movilidad de rotación de la molécula huésped y puede ser obtenida una mayor orientación. En este campo y otros de alto interés tecnológico es útil una fácil determinación de la temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento.

La detección de cambios de fase mediante la aplicación de técnicas fotoacústicas ha sido publicado primeramente por Florian, R y colaboradores [1978] al estudio de transiciones de fase de primer orden sólido líquido [Florian, R.]. Durante la transición vítrea algunos parámetros macroscópicos del medio sufren cambios que la asemejan a una transición de fase, la primera aplicación de esta técnica a la detección de la transición vítrea en polímeros es debida a P. Korpiun y colaboradores [1983]. Estas medidas fueron realizadas en condiciones de absorción óptica intensa, con excitación continua modulada y detección mediante micrófono.

Todas estas aplicaciones de técnicas fotoacústicas fueron realizadas excitando con fuentes de luz continuas y moduladas y detectando con micrófonos acoplados a la muestra por medio de celdas gaseosas de volumen variable. Pero en materia condensada, las ondas acústicas pueden ser detectadas eficientemente por medio de transductores piezoeléctricos (PZT) en contacto directo con el material, debido a la buena correspondencia en impedancia acústica que ellos presentan. En estos casos el rango de frecuencias de resonancia, que abarca desde los cientos de kHz para los detectores PZT en volumen, hasta los cientos de

MHz para los films (PVF₂) pueden ser fácilmente generados por excitación láser pulsada. [Tocho, J.O.]

La utilización de la técnica de fotoacústica pulsada en la detección y caracterización de transiciones de fase fue realizada por J.O. Tocho y colaboradores en 1991, aplicada a cristales ferroeléctricos con transiciones de fase de 2do. orden sólido-sólido. Es objeto de esta tesis analizar las posibilidades de aplicabilidad de esta técnica en la detección y posterior caracterización de transiciones orden – desorden en materiales amorfos. Para tal fin se estudió la transición vítrea en diferentes polímeros dopados con colorantes y la cristalización de aleaciones metálicas amorfas. En ambos casos se compara los resultados de la nueva técnica con resultados de técnicas convencionales utilizadas en el estudio de tales transiciones de fase.

1.2 Esquema General

La tesis esta estructurada en cuatro capítulos además de esta introducción. El capítulo 2 se refiere al estudio de la orientación y relajación de moléculas de colorantes como el 4-[*N*-etilo-*N*-(2-hidroxietil)]amino-4'-nitroazobenceno [Disperse Red 1 (DR1)] dopando diferentes polímeros metacrilatos como son el Poli-metil, Poli-etil y Poli-isobutil metacrilatos, de aquí en más PMMA, PEMA y PIBMA respectivamente. La orientación fue corroborada mediante Generación de Segunda Armónica (GSA) de la muestra orientada, mientras que el proceso de relajación fue estudiado mediante la técnica de absorción óptica, siguiendo la absorbancia de la muestra en el tiempo durante varios días. Estos resultados se ajustan con funciones exponenciales determinando los tiempos de relajación característicos en cada caso.

En el capítulo 3 se caracteriza la zona de la transición vítrea de estos sistemas, por medio de la técnica de fotoacústica láser pulsada, detectando a tiempo real, los cambios que sufre la amplitud del primer pico a pico de la señal acústica generada en el medio, cuando se somete al sistema a tratamientos térmicos cíclicos. Estos resultados se comparan con datos obtenidos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para muestras sometidas a ciclos térmicos similares.

En el capítulo 4 se estudia la aplicabilidad de la técnica fotoacústica para la caracterización de transiciones de fase amorfo – cristalino en aleaciones metálicas Mg-Zn, para ello se midieron simultáneamente señales de conductividad eléctrica y fotoacústicas durante diferentes ciclos térmicos, de esta manera se identificó completamente las transiciones de fase más importantes que ocurren en el material. Fueron medidas también, las energías de activación de la transición y la velocidad del sonido en la fase amorfa y cristalina.

Finalmente, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones generales obtenidas de las técnicas y métodos desarrollados para la caracterización de transiciones orden-desorden en los sistemas amorfos estudiados.

1.3 Bibliografía

Florian R., Pelzl J., Rosenberg M., Vargas H. y Wernhardt R., *Phys. Stat. Solid.(a)*, **48** (1978) K35–K38.

Korpiun P., Tigner R. y Schmidt D. *J. Phys. France*, **44 Colloq. C6** (1983) C6.55-59

Singer K.D., Sohn J.E.y Lalama S.J., "Second harmonic generation in poled polymers films," *Appl. Phys. Lett.*, **49**, (1986)248-250.

Tocho J.O., Ramírez, R. Y Gonzalo, J.A. "New technique for investigating ferroelectric phase transitions: The photoacoustic effect.", *Appl. Phys. Lett.*, **59(14)**, (1991)1684-1686

Wang H., Jarnagin R.C. y Samulski E.T., "Electric Field Poling Effects on the Molecular Reorientational Dynamics of Side-Chain Nonlinear Optical Polymers," *Macromolecules*, **27**, (1994)4705-4713.

Capítulo 2

Caracterización de Materiales Poliméricos con propiedades ópticas no-lineales.

-
- 2.1 *Introducción*
 - 2.2 *Materiales Poliméricos a considerar*
 - 2.3 *Absorción y Dicroísmo*
 - 2.4 *Grado de Orientación*
 - 2.4.1 *Relación entre el dicroísmo y la orientación estructural.*
 - 2.4.2 *Generación de Segunda Armónica*
 - 2.5 *Desarrollo Experimental*
 - 2.5.1 *Fabricación de las muestras*
 - 2.5.2 *Proceso de Orientación o ruptura de la centrosimetría*
 - 2.5.3 *Corroboración de la Orientación Molecular Inducida (OMI)*
 - 2.5.3.1 *Espectros de Absorción*
 - 2.5.3.2 *Generación de Segunda Armónica*
 - 2.6 *Resultados Experimentales*
 - 2.7 *Discusión y Conclusiones Parciales*
 - 2.8 *Bibliografía*
-

2. Caracterización de Materiales Poliméricos con propiedades ópticas no-lineales.

2.1 Introducción

Un sistema polimérico con propiedades ópticas no lineales, está compuesto básicamente de dos componentes mayoritarios: el polímero matriz o anfitrión y un cromóforo como huésped. El cromóforo es típicamente una molécula polar, con uno o varios pares de electrones π en un segmento conjugado. Los cromóforos pueden estar dopando la matriz polimérica o ligados a ella.

Para formar un material ópticamente no lineal los cromóforos deben estar orientados en el polímero. La polarización por efecto corona y por contacto son dos técnicas comunes usadas para orientar cromóforos en polímeros. La movilidad polimérica provee un entorno ideal para alinear cromóforos con propiedades no lineales en alguna orientación preferencial.

La generación de segunda armónica (GSA) se utiliza frecuentemente para verificar las propiedades ópticas no lineales de los sistemas poliméricos. Aunque la eficiencia de estos sistemas es comparable con la de los cristales inorgánicos tradicionales, la señal de GSA en polímeros siempre decae con el tiempo y, rápidamente, cuando se incrementa la temperatura. Este decaimiento de la señal de GSA es atribuible a la desorientación del cromóforo en la matriz polimérica; esto anula eventualmente las propiedades de simetría requeridas por los dispositivos ópticos no lineales.

Los materiales orgánicos son particularmente atractivos debido a su alto coeficiente óptico no lineal, su respuesta temporal extremadamente rápida, sus buenas características de transmisión y su alto umbral de daño láser. Es bien conocido que estos materiales pueden resistir un haz de alta potencia ($\geq \text{GW}/\text{cm}^2$). [Broussoux C.]

Las películas delgadas de polímeros ópticamente no lineales tienen una importancia tecnológica inmensa, debido a que poseen un gran coeficiente óptico no lineal y una respuesta temporal rápida. El uso de estos nuevos materiales en la fabricación de generadores de segunda armónica, moduladores electroópticos, llaves e interruptores ópticos, está actualmente bajo constante investigación.

Veremos que, cuando las muestras son iluminadas en la dirección del campo de polarización, la absorbancia depende de lo aleatorio de la distribución de los momentos dipolares de absorción. En esas condiciones la absorbancia es mínima inmediatamente después de los procesos de orientación y relaja en el tiempo a los valores correspondientes a la muestra no polarizada.

2.2 Materiales poliméricos a considerar.

El diseño de materiales poliméricos dopados para la utilización práctica de la importante hiperpolarizabilidad molecular que poseen los sistemas orgánicos en fenómenos no lineales de segundo orden, requiere que el medio posea simetría polar. Producir orientación polar inducida por campo eléctrico en forma permanente es una forma factible para reducir la simetría.

Se pueden considerar tres situaciones posibles donde se puede obtener alineación de una estructura polimérica huésped-anfitrión.

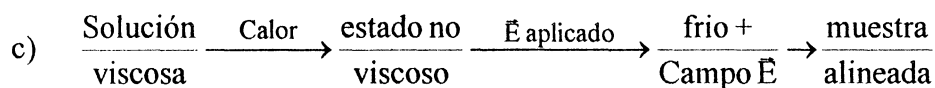
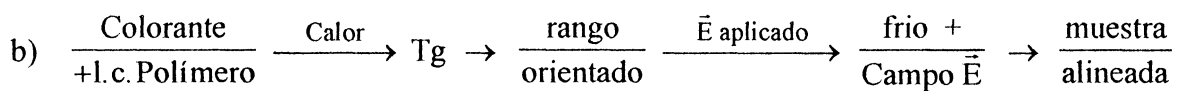
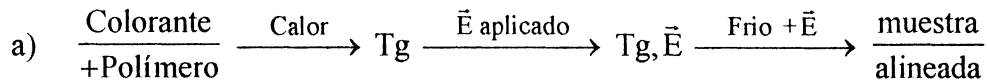
a) El primer caso es el de una molécula huésped en un medio isotrópico como anfitrión el cual posee una temperatura de reblandecimiento o transición vítrea.

b) En el segundo caso, la molécula huésped está dopando en baja concentración a un cristal líquido termoplástico, el cual posee, a cierta temperatura, una fase orientada, en la cual se puede observar un grado de ordenamiento molecular macroscópico consistente, no en un orden posicional sino simplemente en una alineación en la dirección de un eje arbitrario.

c) La tercer situación es la de la molécula del cromóforo ligada a la cadena del polímero

polar en un medio isotrópico. En esta última situación el momento dipolar de la cadena es suficientemente grande como para que su energía en un campo externo orientador pueda ser substancialmente mayor que kT , permitiendo un mayor grado de alineación que en los dos casos anteriores, donde el cromóforo solo es un huésped.[Williams,DJ].

Los tres procesos pueden esquematizarse de la siguiente forma:



El proceso a) fue utilizado en esta tesis y es el que se describirá con mayor detalle más adelante.

2.3 Absorción y dicroísmo

Cuando un haz de radiación monocromática polarizada es transmitido a través de un polímero dopado, puede ser parcialmente absorbida por grupos moleculares específicos dentro del material, dependiendo de su longitud de onda. Tales procesos de absorción pueden ser realizados tanto por la molécula huésped como por la unidad estructural del polímero anfitrión, por lo cual podemos tener absorción de radiación en regiones bien diferenciadas del espectro.

Un dado pico de absorción debe ser caracterizado no solo por la longitud de onda o frecuencias donde se produce, lo cual determina la energía de la transición molecular, sino también por su intensidad o Absorbancia A , la cual puede ser definida acorde a la ley de Lambert-Beer como:

$$A = \log_{10}(I_0/I) \tag{2,1}$$

Donde I es la intensidad transmitida e I_o es la intensidad incidente.

La absorbancia $A(\lambda)$, observada a la longitud de onda λ , es igual a la suma de las contribuciones de la unidad estructural del polímero la cual posee grupos participando en la absorción y de la molécula huésped. Además, la contribución de cada uno depende del ángulo que forme su vector momento de la transición μ con el vector campo eléctrico E de la radiación polarizada incidente. Si θ es el ángulo entre μ y E para un dado grupo, tendremos [Read,B.E.]:

$$a_E = K(\mu \cdot E)^2 = K(\mu E)^2 \cos^2\theta \quad (2,2)$$

donde K es una constante de proporcionalidad. Si la unidad estructural o las moléculas huésped no están orientadas al azar en el polímero, esto lleva a que la absorbancia neta observada variará con la dirección de E . Este efecto es conocido como *dicroismo*, y el cociente entre absorbancias medidas con el vector campo eléctrico polarizado en dos direcciones mutuamente perpendiculares se denomina razón dicroica.

Considerando tres ejes de referencia ortogonales (x_1, x_2, x_3) en un sistema orientado y tomando el eje $x_3 \equiv Z$ paralelo a la dirección de orientación N , podemos definir A_1, A_2 y A_3 como las absorbancias medidas con el vector campo eléctrico polarizado a lo largo de los ejes x_1, x_2 y x_3 respectivamente.

De esta forma se puede definir la matriz $D_{ij} = A_i/A_j$ con $i, j=1,2,3$; cuyos elementos satisfacen la relaciones $D_{ij} = D_{ik} D_{kj}$ y $D_{ij} = 1/D_{ji}$. Si tomamos x_1 como la dirección normal al plano de la muestra, podemos ver que, para películas delgadas, A_1 será la absorbancia medida con el vector E en la dirección perpendicular a la muestra o sea con la dirección del haz incidente en el plano de la película lo cual sería difícil sino imposible de medir, este inconveniente puede ser salvado inclinando la muestra a la dirección del haz incidente, pero resultados pocos precisos se obtienen por tal método.

La importancia del dicroismo es que este puede ser cuantitativamente relacionado a las funciones características de la orientación promedio de moléculas huésped en polímeros. Debemos en este sentido dar énfasis, que el uso de tales relaciones requiere el conocimiento de la orientación relativa del momento de la transición a la dirección del momento dipolar molecular μ o al eje de la cadena local del polímero o a los ejes cristalográficos en la unidad estructural del medio. Antes de discutir esta relación mas adelante, consideraremos el origen

del efecto dicroico en la región visible del espectro, considerando las estructuras de los grupos absorbentes y la dirección de su momento de transición.

En la región UV y visible del espectro, los procesos de absorción involucran desplazamientos electrónicos en la molécula y usualmente requiere grupos no saturados, los cuales pueden formar parte de la molécula del polímero o pueden ser adicionados dopando al polímero con colorantes.

Dependiendo de la longitud de las unidades estructurales de la cadena del polímero, este puede absorber en la región UV y/o visible del espectro, teniendo su origen en la transición de electrones π entre orbitales moleculares de diferente energía.

Las características de la absorción de tales grupos son generalmente especificadas en términos de sus componentes de absorción a lo largo de componentes particulares como pueden ser las direcciones del momento de la transición.

Dopando al polímero con colorantes se logra que el sistema posea un máximo de absorción en la región visible del espectro. Generalmente los colorantes poseen una estructura mas o menos compleja de uniones conjugadas, como por ejemplo el Disperse Red 1 (DR1) (ver figura 2,2)

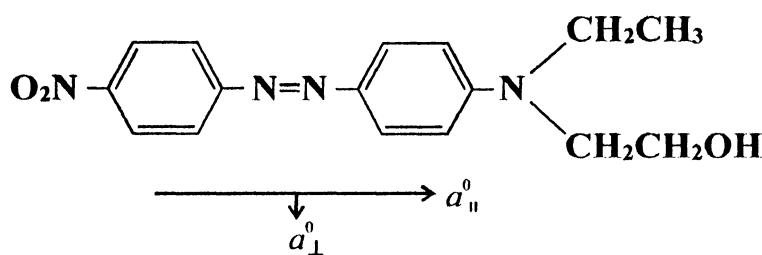


Figura 2,2: Molécula del colorante Disperse Red 1.

Es de esperar que tales moléculas posean un máximo de absorción cuando el vector campo eléctrico esté orientado paralelamente a lo largo del plano de anillos bencénicos, a_{\parallel}^0 y que la componente perpendicular de la absorción, a_{\perp}^0 sea generalmente insignificante. No obstante, por causa de la estructura compleja de las moléculas de colorante, la dirección del momento de la transición o intensidad principal de absorción no es conocida con mayor precisión y además no se conoce la inclinación de la molécula de colorante respecto a la cadena polimérica. Estos factores tienden a limitar la utilidad de las investigaciones del dicroismo en polímeros amorfos dopados con colorantes en la zona visible del espectro, cuando se desea determinar en forma precisa la orientación de sus cadenas.

2.4 Grado de Orientación

2.4.1 Relación entre el dichroísmo y la orientación estructural

Las películas de polímeros amorfos dopados con colorantes pueden ser descritas por un modelo de gas rígido orientado, siempre que las moléculas de colorante satisfagan las tres condiciones siguientes: (1) la concentración sea lo suficientemente baja para despreciar la interacción intermolecular, (2) que formen una mezcla homogénea con el polímero, y (3) que se orienten sin perder su forma.

Teniendo en cuenta lo expuesto en el Apéndice A sabemos que, la probabilidad de encontrar varillas (sean dopantes o estructurales) en un ángulo θ con respecto al eje Z o al eje director N es $f(\theta) \sin\theta d\theta$, siendo $f(\theta) = f(\theta-\pi)$ y que la cantidad más simple que se puede especificar como parámetro de orden S está dada por (A1.4), siendo el primer multipolo distinto de cero proporcional a $\langle \cos^2 \theta \rangle$ definido como,

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (\text{A1.4})$$

Además se puede representar la anisotropía de absorción de una molécula huésped absorbente por sus componentes paralela α_{\parallel}^0 y perpendicular α_{\perp}^0 , al eje principal molecular A, sean α y β los ángulos polar y azimutal que determinan la dirección del vector α_{\parallel}^0 con respecto al eje principal molecular, siendo (U_1, U_2, U_3) el sistema de ejes cartesianos con U_3 paralelo al eje principal A, en el caso especial donde la dirección de este eje coincida con la del momento de la transición μ , tendremos que $\alpha_{\perp}^0 = 0$ y $\alpha_{\parallel}^0 = K(\mu \cdot E)^2$. (ver (2.2))

Considerando A_1, A_2 y A_3 , como las absorbancias medidas con el vector campo eléctrico polarizado a lo largo de x_1, x_2 y x_3 respectivamente como fueron definidos anteriormente, para nuestro caso, donde el medio es isotrópico, es decir, tenemos simetría cilíndrica alrededor de $N \equiv x_3$, tenemos que $A_1 = A_2$ y se puede ver que: [Read B.E.]

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{A_3 - A_2}{A_3 + 2A_2} = \frac{a_{\parallel}^0 - a_{\perp}^0}{a_{\parallel}^0 + 2a_{\perp}^0} S_{\alpha} S_{\theta} \quad (2.3)$$

Donde se supone que el eje principal del momento de absorción está orientado al azar con respecto a β , $D = D_{32} = A_3/A_2$ y S_{α} , S_{θ} son los momentos de segundo orden dados por:

$$S_{\theta} \equiv S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{\pi} f(\theta) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} f(\theta) \sin \theta d\theta}$$

$$S_{\alpha} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \alpha - 1 \rangle = \frac{\int_0^{\pi} f'(\alpha) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] \sin \alpha d\alpha}{\int_0^{\pi} f'(\alpha) \sin \alpha d\alpha} \quad (2.4)$$

$f(\theta)$ corresponde a la función de distribución de dopantes definida en (A1.8) y $f'(\alpha)$ es la función distribución del momento de absorción con respecto al eje principal molecular la cual se asume independiente de $f(\theta)$.

Para el caso particular en el cual el momento de la transición esta en la dirección de algunos de los ejes U_k ($k=1, 2$ o 3) por ejemplo U_3 , entonces el ángulo θ entre U_3 y x_3 define el parámetro de orientación S tal que:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{D-1}{D+2} = \frac{A_3 - A_2}{A_3 + 2A_2} \quad (2.5)$$

Además podemos definir en este caso a A_{\perp} como la absorbancia de una muestra orientada, medida con un haz de prueba con el campo eléctrico polarizado perpendicularmente a la dirección de orientación, y A_{\parallel} como la absorbancia, medida con un haz de prueba con el campo eléctrico polarizado paralelamente a la dirección de orientación.

Tendremos que $A_3 \equiv A_{\parallel}$ y $A_2 \equiv A_{\perp}$ y además que $A_3 + 2A_2 = 3 A_0 \propto N$, o sea que, la suma de las componentes de la absorbancia es por tanto independiente de la orientación y proporcional a la concentración de moléculas absorbentes N , y A_0 es la absorbancia de la muestra sin orientar.

Reemplazando en (2.3) podemos escribir al parámetro de orden S como:

$$S = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}, \quad (2.6)$$

Podemos ver que para determinar las funciones de orientación estructural por medio del dicroísmo se requiere un conocimiento de la orientación promedio del momento de la transición respecto del eje principal de la molécula absorbente.

El estudio de sistemas huésped-anfitrión mediante la caracterización óptica de los mismos, fue realizado con DANS [4-(dimetil-amino)-4'-nitroestilbeno] dopando un cristal líquido termoplástico. [Meredith, G.R.] En esta molécula el momento de la transición óptica es paralelo al eje molecular, por lo cual el dicroísmo lineal constituye una prueba de la alineación axial, por causa de la influencia del potencial orientador.

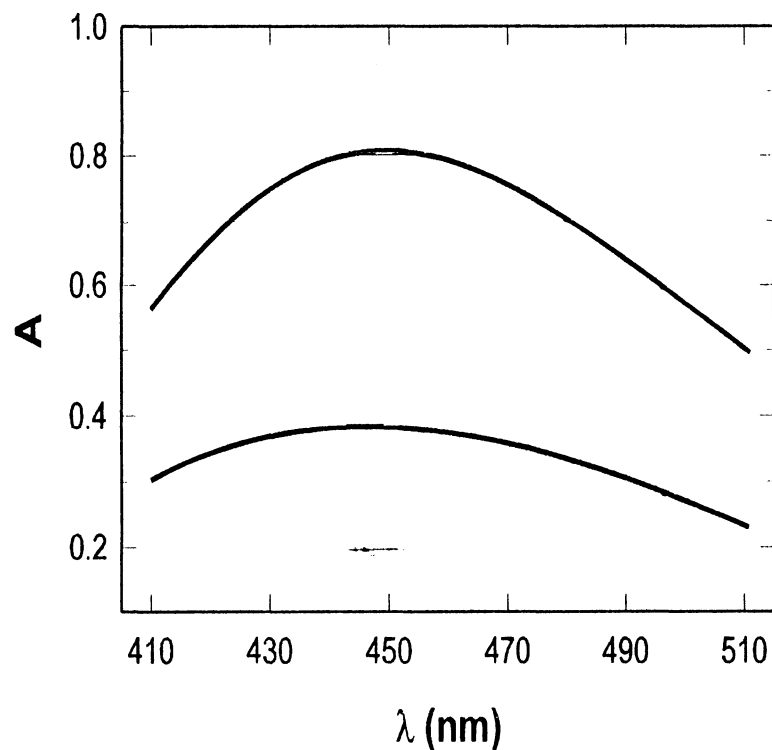


Figura 2.3: Espectros de absorción óptica polarizados. El trazo superior corresponde a los polarizadores alineados. [Meredith, G.R.]

Midiendo el espectro de absorción óptica de DANS, con el haz polarizado paralelo y perpendicular al campo eléctrico, se obtuvo el parámetro de orden S . El valor hallado igual a 0.3, corresponde a $\langle \cos^2\theta \rangle \approx 0.53$. Como es de esperar el valor observado es menor del que predice el límite del modelo de Ising. (Ver apéndice A)

Para sistemas huésped-anfitrión isotrópicos orientados por campo eléctrico, se ha determinado por ejemplo para DR1 en PMMA [Mortazavi, M.A.] un parámetro de orden S igual a 0.23, o sea $\langle \cos^2\theta \rangle \approx 0.48$ que, aunque presenta un orden menor que en el caso anterior, es más resistente a altas fluencias y por lo tanto tiene mayor estabilidad térmica.

2.4.2 Generación de Segunda Armónica

Una película delgada, dopada y polarizada por un campo eléctrico en la dirección perpendicular a su superficie, puede producir segunda armónica. Si el haz fundamental tiene una polarización p , la intensidad de segunda armónica es dada por:[Wang H.]

$$I^{2\omega} = A(n_{\omega}, n_{2\omega})(I^{\omega})^2(d_{31} \cos^2 r_{\omega} \sin r_{\omega} - d_{33} \sin^3 r_{\omega})^2, \quad (2.7)$$

donde A es un factor de transmisión que depende del ángulo incidente y de los índices de refracción del material a las frecuencias, fundamental (n_{ω}) y de segunda armónica ($n_{2\omega}$), I^{ω} es la intensidad fundamental, y r_{ω} es el ángulo de refracción de la fundamental. Aquí no hemos usado factores interferenciales debido a que la fineza de la muestra se asume mucho menor que la longitud de correlación $l_c = \frac{\lambda}{4(n_{\omega} \cos r_{\omega} - n_{2\omega} \cos r_{2\omega})}$ y los coeficientes no lineales “ d ” son determinados por:

$$\begin{aligned} d_{31} &= B(\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle), \\ d_{33} &= D\langle \cos^3 \theta \rangle, \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde B y D son cantidades proporcionales a los factores de campo local, la hiperpolarizabilidad molecular y la concentración del colorante. Debido a que $I^{2\omega}$ aumenta como d^2 , la raíz cuadrada de la GSA se usa para seguir la dinámica de la relajación rotacional, pero es claro que esta dinámica rotacional exhibirá un decaimiento temporal asociado con

$\langle \cos^3\theta \rangle$ y con una combinación lineal de $\langle \cos\theta \rangle$ y $\langle \cos^3\theta \rangle$. Esta combinación puede ser evitada en la condición de campo de polarización débil ($\mu \cdot E_d / kT \ll 1$). Bajo tal condición $d_{31} \cong d_{33}/3 = D \langle \cos^3\theta \rangle / 3$ y solamente la relajación de $\langle \cos^3\theta \rangle$ es importante. Técnicas de polarización por efecto corona pueden producir campos eléctricos internos muy intensos, lo cual implica un alto grado de ordenamiento. Han sido reportados valores de $a = \mu E_d / kT$ mayores que 2. [Mortazavi M.A]

Se desprecian los efectos de tercer orden, debido a que estos aparecen instantáneamente sobre la aplicación del campo eléctrico continuo y desaparecen inmediatamente después de quitarlo. [Dhinojwala A(1993)]

2.5 Desarrollo Experimental

2.5.1 Fabricación de las muestras

La fabricación de las muestras se llevo a cabo mediante la disolución de cantidades apropiadas de colorante Disperse Red 1 (4-[N-etil-N (2-hidroxietil)]amino-4'-nitroazobenceno) y diferentes metacrilatos (poli-etil, PEMA; poli-isobutil, PIBMA y poli-metil, PMMA) en diclorometano para formar una solución de 3% de concentración de colorante.

Las películas delgadas se obtuvieron centrifugando a 4000 r.p.m. una solución viscosa sobre discos de vidrio óptico de 1 mm de espesor y 2,5 cm de diámetro. Luego se colocaron en un horno al vacío por el término de dos horas, con el fin de remover el solvente residual. Las temperaturas del horno fueron el máximo compatibles con las temperaturas de reblandecimiento de los diferentes polímeros (40°C para el PIBMA, 60°C para el PEMA y 80°C para el PMMA), todas superiores a la temperatura de sublimación del diclorometano. El espesor de las muestras fue medido por transmisión óptica tomando como base una solución de concentración conocida en una cubeta de 1mm de espesor, obteniéndose películas de muy buena calidad óptica y de 1 a 3 μm de espesor aproximadamente.

2.5.2 Proceso de orientación o ruptura de la centrosimetría

Para romper la centrosimetría del medio polímero-colorante las muestras fueron orientadas en un campo eléctrico intenso. La técnica utilizada es la denominada COPET, (Corona Onset Poling at Elevated Temperature). Este método consiste en llevar la muestra a una temperatura superior a la del punto de reblandecimiento del polímero (T_g), someterla a un campo eléctrico inhomogéneo intenso y luego enfriarla a temperatura ambiente (T_a) con el campo eléctrico aplicado como se indica en la figura 2.4 (b) y (c).

La descarga corona fue producida por un campo eléctrico inhomogéneo, suspendiendo un alambre fino conectado a alta tensión paralelamente por sobre un electrodo plano puesto a tierra. La figura 2.4(a) muestra el dispositivo experimental usado para polarizar las muestras. El cátodo consiste de una placa de aluminio plano-paralela de 5 mm de espesor y 5 cm de ancho; el ánodo es un hilo de cobre de 60 μm de diámetro ubicado horizontalmente a aproximadamente 10 mm por encima del cátodo.

El efecto corona, genera un campo mucho más intenso en la película, por la deposición de cargas eléctricas en su superficie. Las muestras fueron ubicadas con la película hacia arriba y luego cubiertas con otro disco de vidrio.

Para generar la tensión necesaria para producir el efecto corona se utilizaron indistintamente una u otra de las dos fuentes de alta tensión que se disponen. Ambas tienen un voltaje máximo de salida de 20 kV. Una de ellas de la marca Heizinger, modelo HNC 20000, está limitada en corriente con valores típicos de 5 μA y la otra, marca Bertran, modelo 205B-20R, con una corriente de hasta 1mA.

En la fuente Bertran, la salida de voltaje se controla localmente en el panel de lectura en un arreglo de LEDs de 4 dígitos. La precisión de la medida es de $\pm 0,1$ de lectura + 0,1% del máximo para voltaje. El modelo 205B incluye un circuito limitador de corriente que reduce el voltaje de salida a un nivel seguro cuando la tasa de corriente de salida se excede en aproximadamente un 5%.

Todo el dispositivo fue operado dentro de un horno de circulación de aire caliente, siendo el tratamiento térmico y eléctrico de las muestras el siguiente:

- 1) Se aumenta la temperatura hasta un valor poco mayor que la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros (120°C para PMMA, 72°C para PEMA y 60°C para PIBMA).

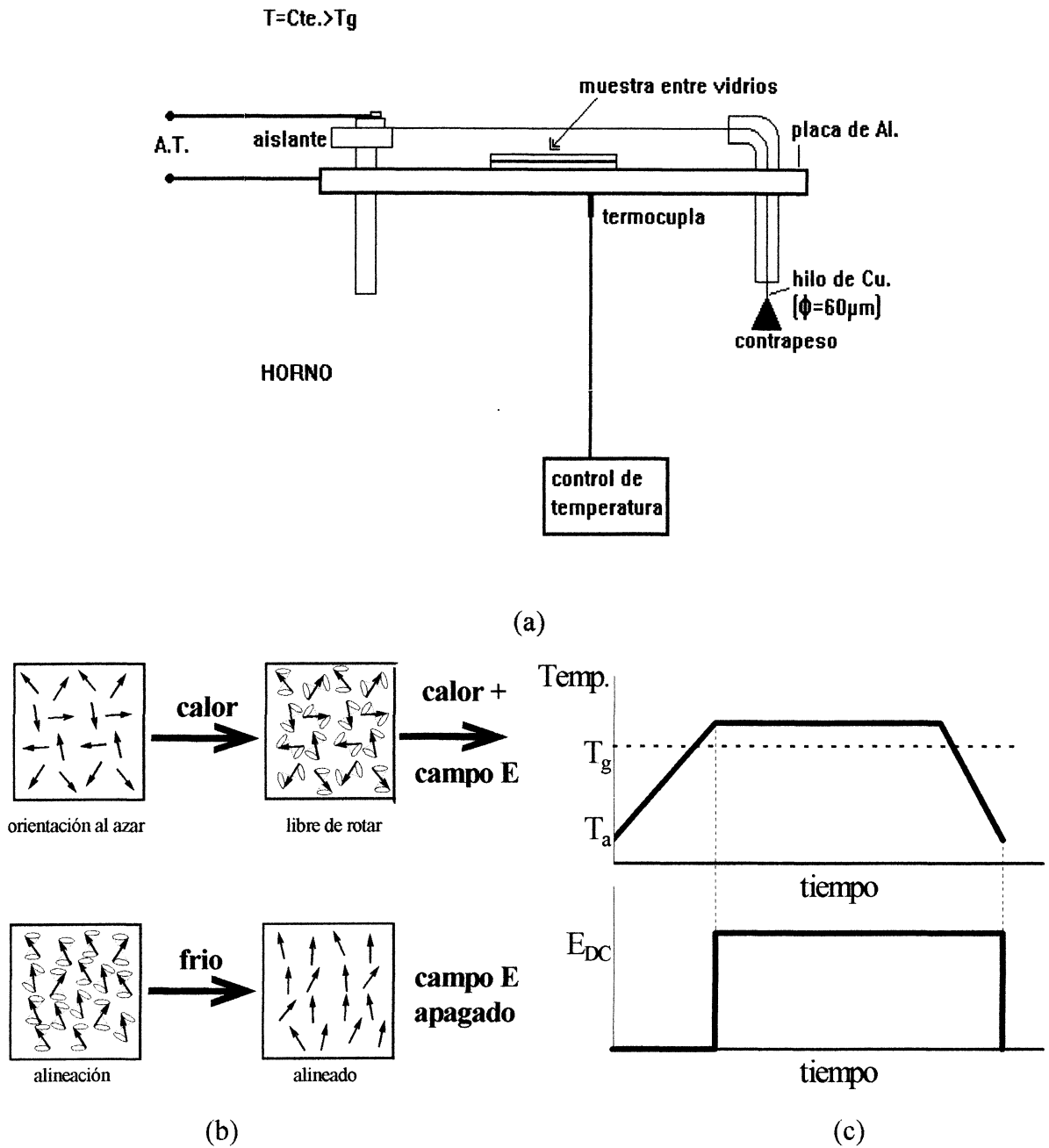


Figura 2.4: (a) esquema experimental utilizado para orientar las moléculas de colorante mediante la técnica COPET.(b) esquema del proceso de orientación (COPET) de las moléculas de colorante en el polímero y (c) tratamiento térmico y eléctrico. T_a = temperatura ambiente

- 2) Se aplicaron 10kV en el hilo, estableciéndose una corriente corona de $100\mu\text{A}$ aproximadamente.
- 3) Después de 20 minutos la temperatura se disminuye esta alcanzar la temperatura ambiente, y 4) finalmente se desconecta el campo eléctrico [figura 2.4 (b) y (c)].

2.5.3 Corroboración de la Orientación Molecular Inducida (OMI)

La corroboración de la OMI por medio de la técnica COPET fue hecha de dos maneras diferentes. La primera de ellas fue medir los espectros de absorción antes e inmediatamente después de realizado el proceso, de dos muestras similares colocadas simultáneamente en el horno (idéntico tratamiento térmico) una sometida al campo eléctrico y la otra fuera de él. La segunda corroboración fue realizada obteniendo GSA de la muestra antes del proceso COPET e inmediatamente después.

2.5.3.1 Espectros de Absorción

Los espectros de absorción fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de haz simple (Beckman DU65). Los discos de vidrio utilizados como sustrato de las películas permiten obtener los espectros de referencia en cada caso.

Estas medidas permitieron además analizar los posibles cambios en la absorbancia que pudieran ser debidos exclusivamente al tratamiento térmico, diferenciando así de aquellos cambios que se obtuvieran por la interacción del campo eléctrico con la estructura polímero-colorante.

Se descartaron de esta forma aquellas estructuras que al ser tratadas térmicamente a temperaturas elevadas, sufrían cambios irreversibles en sus espectros no compatible con un posible ordenamiento orientacional. Con respecto al DR1 los mayores cambios observados en su absorbancia atribuibles exclusivamente al tratamiento térmico fueron con el PMMA, donde la temperatura requerida para superar la zona de reblandecimiento es de 120°C y el tratamiento térmico provoca una disminución en su máximo de absorción no superior el 4 % del valor inicial.

2.5.3.2 Generación de Segunda Armónica

La corroboración más inmediata de ruptura de la centrosimetría se obtiene por medio de la GSA de las muestras sometidas al proceso COPET. Para tal fin se utilizó un láser Nd:YAG (Continuum Surelite II, $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, Q-switched a 10 Hz., 600 mJ/ pulse). El haz láser fue usado desenfocado y polarizado paralelamente al plano de incidencia. La señal de SA fue seleccionada por un monocromador, detectada por un fotomultiplicador seguido de un conversor corriente-voltaje y promediada en un Osciloscopio Digital (Tektronix 2430A).

La intensidad del láser fue monitoreada por un radiómetro Láser Precision Rm-6600. El esquema experimental utilizado fue el siguiente:

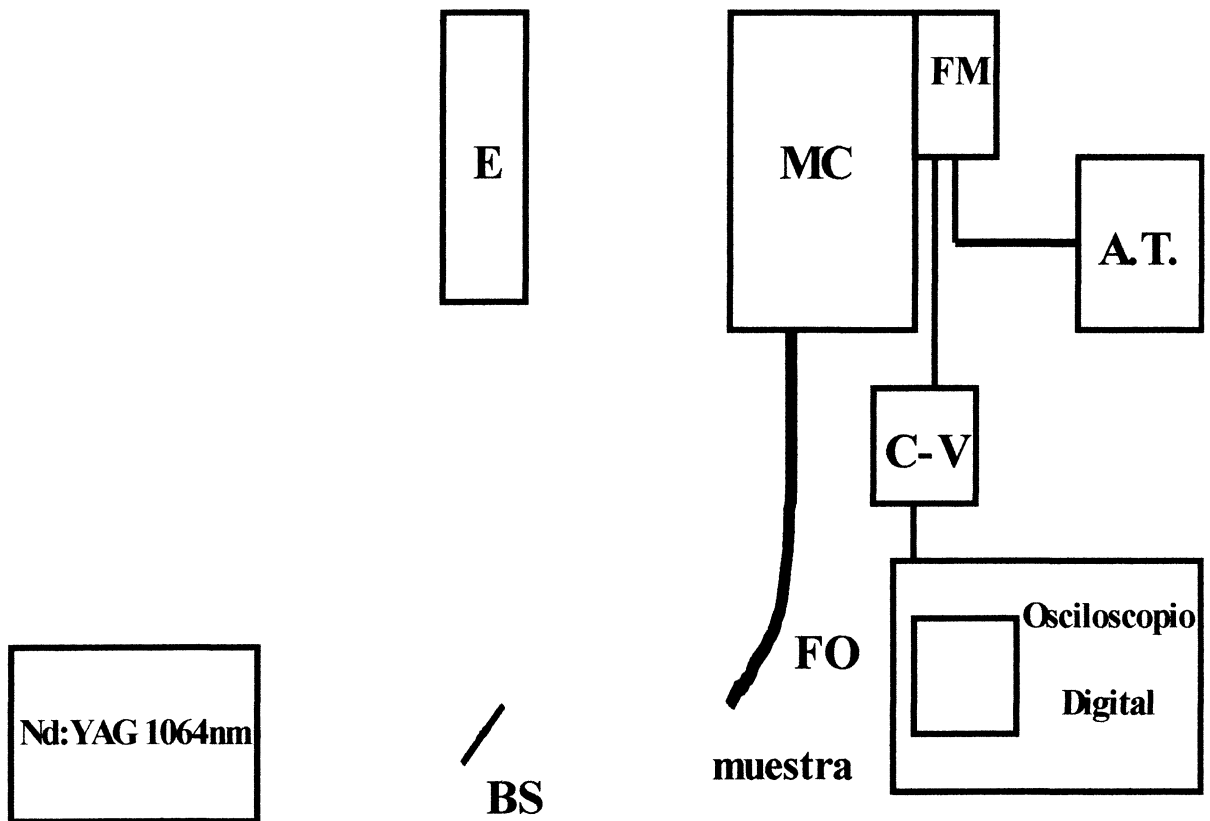


Figura 2.5: esquema experimental utilizado para obtener GSA. E= medidor de energía, MC= monocromador, FM= fotomultiplicador, A.T.= fuente de alta tensión, C-V= conversor corriente-voltaje, FO= fibra óptica, BS=divisor de haz

La figura 2.6 nos permite apreciar el cambio en la GSA de una muestra de PMMA+DR1 provocado por el proceso de orientación COPET, mostrando un incremento substancial de GSA en las películas que han sido tratadas

Las líneas representan regresiones cuadráticas de los datos experimentales, obteniéndose un coeficiente cuadrático importante solo en la muestra sometida al proceso COPET. El gráfico interno nos muestra que la luz generada por la película cuando es excitada con el láser a 1064 nm y captada por la fibra óptica tiene su máxima intensidad en 532 nm correspondiente al doblado en frecuencias del estado fundamental. Esto demuestra que el campo eléctrico provoca una orientación de las moléculas de colorante en la muestra que rompe la simetría central de la misma.

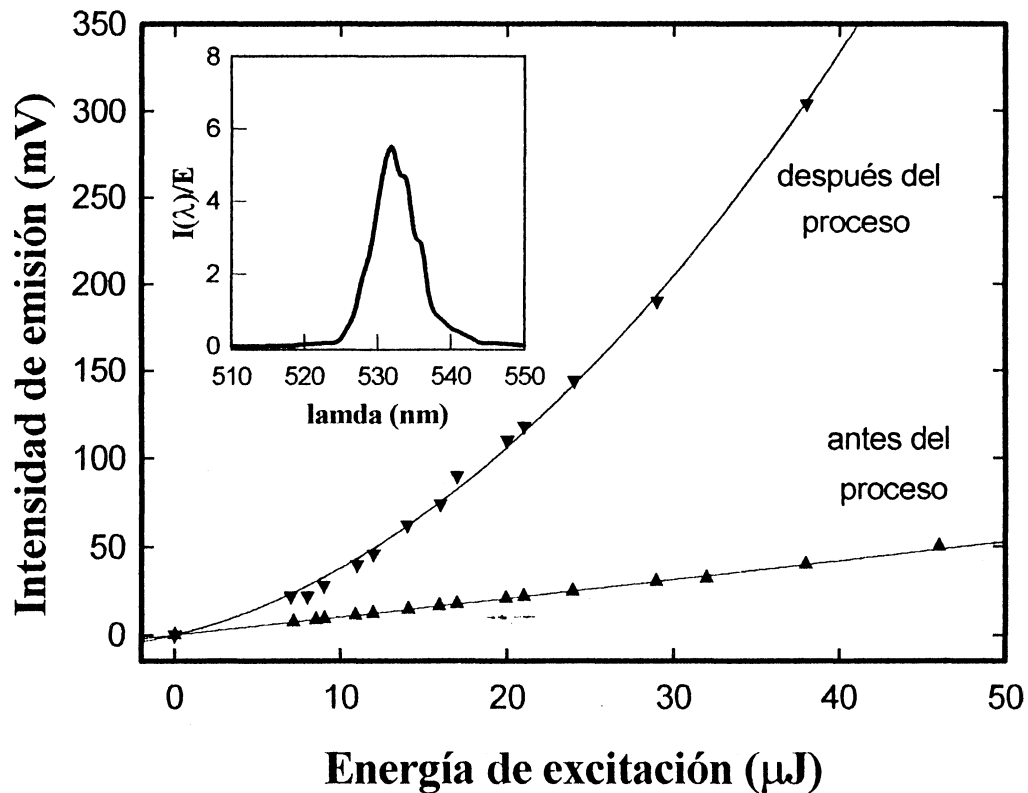


Figura 2.6: Generación de Segunda Armónica para una muestra de PMMA+DR1 antes y después del proceso COPET. El gráfico inserto en el extremo superior izquierdo nos muestra el espectro de emisión de la luz generada por la película.

2.6 Resultados Experimentales

Las muestras obtenidas fueron transparentes, aptas para realizar medidas de absorción y su calidad óptica fue mantenida después del COPET. Los espectros de absorción fueron realizados antes e inmediatamente después de realizado el proceso COPET y hasta observar una estabilización de los mismos, aproximadamente por el término de 170 hs para muestras de PMMA y PEMA y de 60 hs para el PIBMA. Para investigar la dinámica de la relajación los espectros de absorción se realizaron en forma automática durante las primeras 24 hs, tomando un espectro cada 1 min. la primera hora y uno cada 30 minutos las horas siguientes, luego fueron realizados más espaciados aproximadamente cada 12 horas hasta

finalizar. En la figura 2.7 podemos ver los espectros obtenidos para muestras de los diferentes polímeros dopados con DR1, antes, inmediatamente después y en diferentes momentos después del proceso.

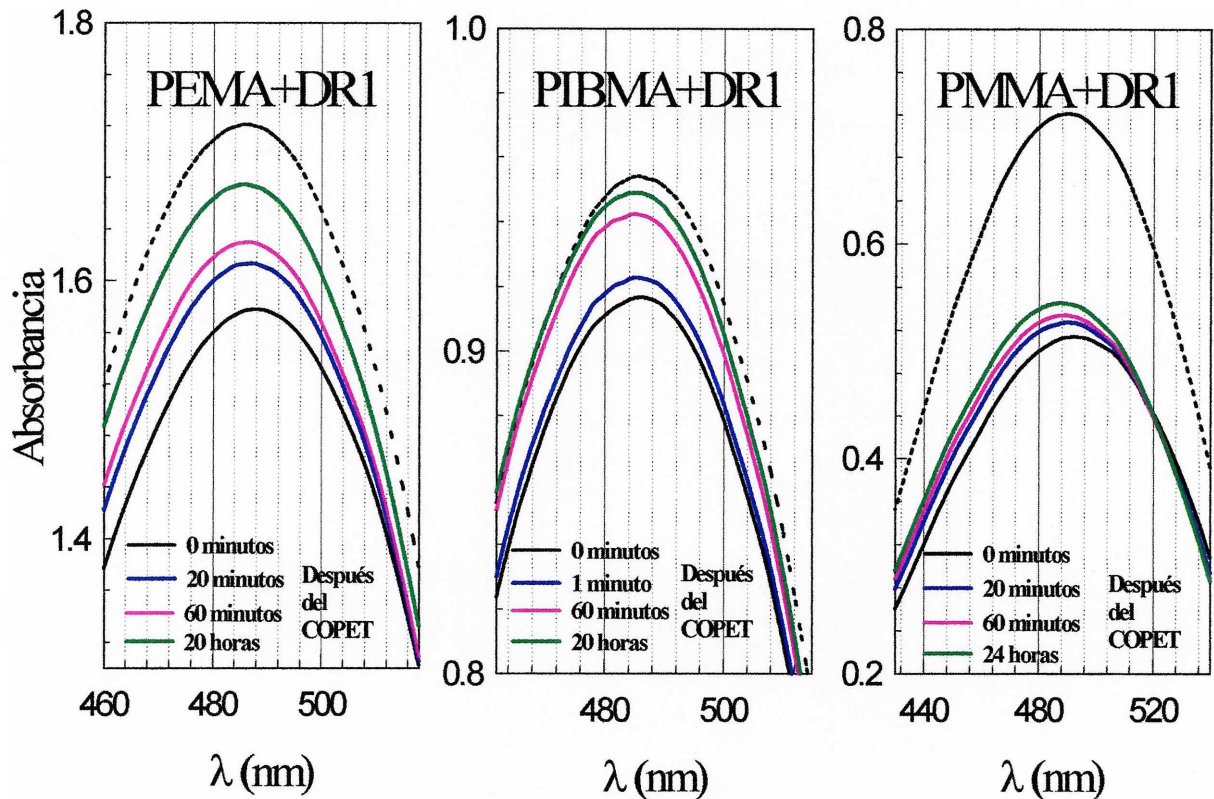


Figura 2.7: Espectros de absorción de las muestras obtenidos antes y después del proceso de polarización. Las líneas de puntos corresponden a la muestra antes del proceso

Inmediatamente después de polarizar se observa un decrecimiento en el máximo de absorción que se recupera total o parcialmente con el tiempo o bien totalmente si se somete a la muestra a un proceso térmico similar al del proceso COPET. En todos los casos se observa además un corrimiento hacia el rojo en el máximo de absorción que va desde $\Delta\lambda=2\pm 1\text{nm}$ para el caso del PIBMA, hasta $\Delta\lambda=5\pm 1\text{nm}$ para el PMMA. Este corrimiento es apreciablemente menor que el reportado por Mortazavi y colaboradores y desaparece en un lapso no mayor de dos horas después del proceso de polarización, pudiendo ser atribuido a un cambio en el momento dipolar de la molécula de colorante inducido por su interacción con el campo eléctrico, lo que implica un corrimiento en el pico de absorción de la misma hacia longitudes de onda mayores.

En la figura 2.8 vemos como cambia en función del tiempo el máximo de absorción normalizado al valor antes del proceso A_0 , para las diferentes muestras. Tomando la ecuación (3.4) podemos calcular el parámetro de orden S para $t=0$ (S_0) y para $t \rightarrow \infty$ (S_∞), obteniendo para PMMA: $S_0 = 0.29$ y $S_\infty = 0.22$; para PEMA: $S_0 = 0.13$ y $S_\infty \rightarrow 0$ y para PIBMA: $S_0 = 0.22$ y $S_\infty \rightarrow 0$. El resultado de $S_\infty = 0.22$ para PMMA es el mismo al obtenido por Mortazavi M.A. para muestras similares, aunque diferentes condiciones de polarización. Las funciones usadas para ajustar los datos de la figura serán discutidas en el próximo punto.

2.7 Discusión y Conclusiones Parciales

Los valores experimentales fueron ajustados por tres funciones. La función exponencial extendida de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), dada por:

$$f(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2.9)$$

La función biexponencial[Hampsch H.L.];

$$f(t) = A e^{-t/\tau_A} + B e^{-t/\tau_B} \quad (2.10)$$

y por la función KWW doble[Goodson III T(1993-1994)] definida como

$$f(t) = A \exp[-(t/\tau_A)^{\beta_A}] + B \exp[-(t/\tau_B)^{\beta_B}] \quad (2.11)$$

en todos los casos se usó:

$$A(t)/A_0 = 1 - (A(0)/A_0) f(t)$$

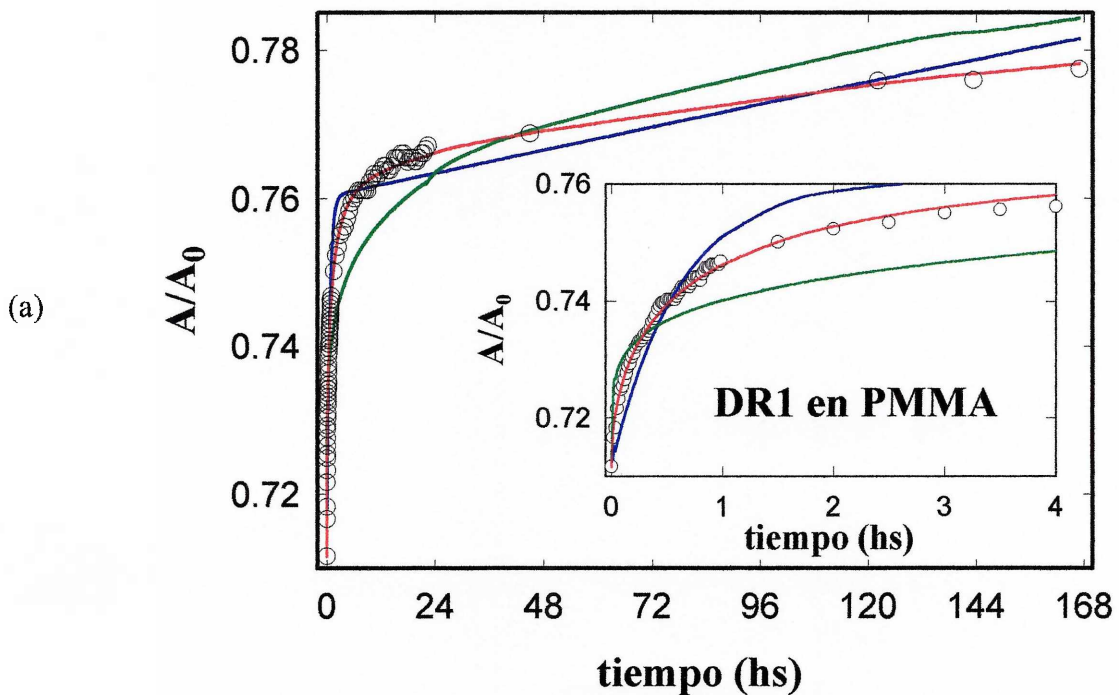
y para las funciones (2.10) y (2.11) los coeficientes se tomaron tal que $A+B=1$.

Todas estas expresiones han sido utilizadas en mayor o menor medida en la literatura para el ajuste del proceso de decaimiento de la GSA en muestras de polímeros dopados y orientados por campo eléctrico, ya sea por efecto corona [Hampsch H.L; Lindsay G.A.] como por contacto[Goodson III T.(1993-1994)]. La expresión KWW implica un único modo

de relajación con un tiempo τ de desorientación. Por otro lado los ajustes biexponencial o doble KWW, implican que dos modos diferentes de movimientos ocurren en el sistema, involucrando dos tiempos de relajación marcadamente distintos. El exponente β varía entre 0 y 1, $\beta=1$ corresponde a un proceso de relajación exponencial simple, mientras que $\beta < 1$ nos indica cuanto el movimiento de relajación se aparta del decaimiento exponencial ideal.

Como vemos de la definiciones, la función biexponencial es un caso particular de la función KWW doble, haciendo $\beta_A = \beta_B = 1$, en ambos casos las funciones son normalizadas para $t=0$ y por lo cual la suma de A y B debe ser 1, representado en estos casos la fracción de moléculas con un movimiento rápido o lento respectivamente.

En la figura 2.8 se muestran los ajustes para los resultados de este trabajo. Las líneas azules corresponden al ajuste biexponencial, las verdes al de KWW y las rojas al Doble KWW donde hemos considerado que $\beta_A = \beta_B = \beta$. La tabla 2-1 presenta los parámetros de mejor ajuste a los datos experimentales para cada una de las expresiones usadas.



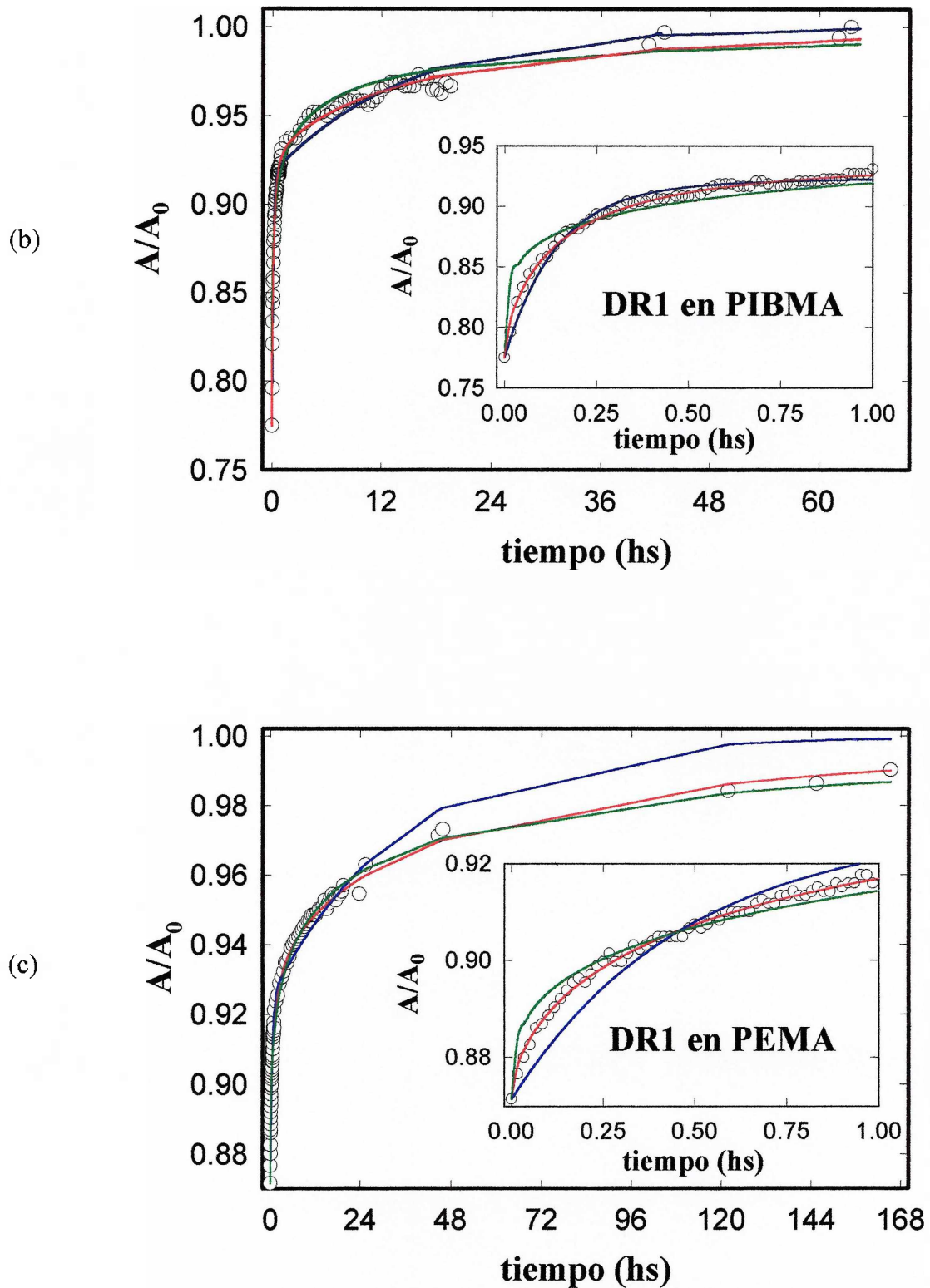


Figura 2.8: evolución temporal de la absorbancia normalizada al valor no polarizado (A_0 es la absorbancia de la misma muestra antes de polarizar) para: (a), PMMA (b) PIBMA y (c) PEMA. El trazo azul corresponde al ajuste biexponencial, el trazo verde corresponde al ajuste KWW simple, mientras que la línea roja corresponde al ajuste por dos KWW. Los parámetros de ajuste son mostrados en la Tabla 2-1.

Función	KWW		Biexponencial				Doble KWW				
Parámetros	τ	β	A	τ_A	B	τ_B	A	τ_A	B	τ_B	β
Polímeros	[hs]		%	[hs]	%	[hs]	%	[hs]	%	[hs]	
PIBMA	0.89	0.267	63	0.14	37	14.77	63.7	0.14	36.3	16.7	0.67
PEMA	14.31	0.338	42	0.46	58	35.62	37.3	0.49	62.7	46.3	0.59
PMMA	1.15E06	0.185	11	0.6	89	2987.4	10.8	0.7	89.2	4.56E04	0.54

Tabla 2-1: Parámetros de mejor ajuste para la relajación de DR1 en PMMA, PEMA y PIBMA.

Podemos observar en la figura 2.8 que en todos los casos el ajuste con la función exponencial extendida de KWW simple no ofrece resultados satisfactorios, en especial para la relajación rápida luego de la polarización, por lo cual se recurrió a una función biexponencial con la cual, aunque mejor que la KWW simple en algunos casos, no se logra seguir el proceso en todo el tiempo. La función suma de dos KWW, como se puede apreciar en los gráficos, logra ajustar los datos experimentales con mayor precisión en todo el tiempo estudiado. Con el fin de minimizar el número de parámetros de ajuste, se consideró que $\beta_A = \beta_B = \beta$ (cuatro parámetros, en este caso), por lo cual se supone que el apartamiento del movimiento del comportamiento exponencial ideal debe ser el mismo tanto para los movimientos rápidos iniciales como para los mas lentos.

Utilizando como colorante huésped el Naranja Disperso 3 (Disperse Orange 3 - DO3) en una matriz de PIBMA hemos obtenido datos adicionales que nos permiten ver, como es conocido, que la relajación orientacional no sólo depende de la matriz anfitriona sino además de la molécula huésped y del grado de acoplamiento del movimiento de la molécula huésped con los movimientos propios de la matriz, [Brower S.C.] en la figura 2.9 vemos como cambia la absorbancia normalizada al valor sin polarizar, del DO3 en PIBMA durante las primeras 24 horas después de alineación.

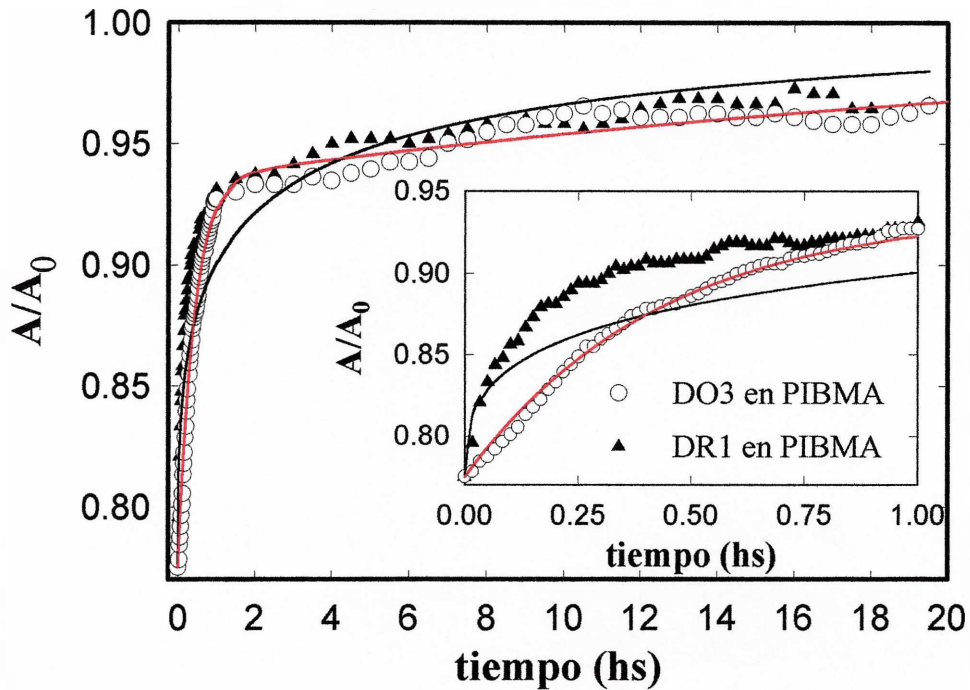


Figura 2.9: Relajación del DO3 y del DR1 en PIBMA. La línea roja representa el ajuste con la función KWW doble con $\beta_A=\beta_B=1$ (biexponencial), $A=71\%$, $B=39\%$, $\tau_A=0.42$ hs. y $\tau_B=28.85$ hs. La línea negra corresponde al ajuste de KWW simple. $\beta=0.27$ y $\tau=0.89$ hs.

Existe una substancial controversia en la literatura a cerca de los modelos de relajación que describen muestras similares orientadas por efecto corona [Wang, H.; Hampsch H.L.; Brower, S.C.] y no es propósito de esta tesis explorar sobre los diferentes modelos dinámicos. Los resultados de este trabajo son similares a los reportados en los últimos años [Hampsch H.L.; Goodson III T(1993)], donde la función de KWW doble o biexponencial ajustan mejor que la función de KWW simple en el estudio del decaimiento temporal de la GSA en muestras similares.

Para el caso del DO3 en PIBMA la función de mejor ajuste corresponde a una biexponencial o sea una KWW doble con $\beta_A=\beta_B=1$. Comparando con el movimiento del DR1 en la misma matriz (PIBMA) podemos ver que, en este caso el movimiento es netamente exponencial y que aunque DO3 sea una molécula mas pequeña que la del DR1 (Ver figura 2.10), contrariamente a lo que se esperaría, los tiempos de relajación son mayores que para el DR1, lo cual puede ser interpretado considerando un diferente grado de

acoplamiento del movimiento de la molécula a la relajación propia de la cadena polimérica de la matriz anfitriona, como así también la posibilidad de un acoplamiento a diferentes movimientos del polímero huésped .[Brower S.C.],

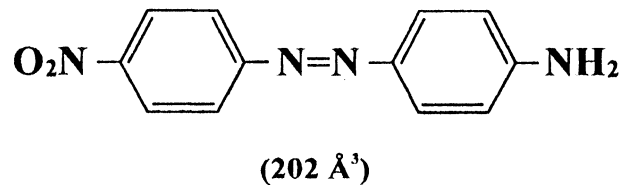


Figura 2.10: Estructura química del Disperse Orange 3 (DO3) El volumen de Van der Waals esta dado en la parte inferior de la figura. 270 Å³ es el valor correspondiente para el DR1, ambos calculados a partir de modelos moleculares[Brower S.C.].

Para el DR1 en PMMA, PEMA y PIBMA, podemos considerar que el movimiento de relajación de esta molécula en todas las matrices obedece a un movimiento complejo el cual se aparta de la relajación exponencial ideal tanto como lo indica $1-\beta$ y esta compuesto de dos modos de relajación diferentes, uno rápido y otro lento.

Los procesos de reorientación de una molécula dopando diferentes matrices solo pueden ser interpretados asociando estos procesos con los movimientos propios de las cadenas del polímero anfitrión. Brower y Hayden, y Ali Dhinojwala y colaboradores han determinado en sistemas similares y con técnicas diferentes que, la dinámica rotacional de moléculas no lineales en polímeros está directamente acoplada con la dinámica de la relajación α del polímero, asociada con la transición vítrea del mismo.

La relajación con dos tiempos marcadamente diferentes puede entenderse como el movimiento de la molécula ubicada en dos sitios entre las cadenas poliméricas, en una proporción dada por los coeficientes A y B para cada caso en particular, los resultados obtenidos, que se detallan en la tabla 2-1, nos muestran que, los tiempos de relajación dependen del sistema formado, siendo para nuestro caso, la temperatura de transición vítrea, asociada con la relajación α del polímero, el parámetro principal a considerar.

Pueden influir además en los procesos de relajación, parámetros como, la concentración del colorante [Goodson III, T.(1994)], la densidad de carga inducida por efecto corona [Hampsch, H.L.], el espesor de la película [Hall, D.B.], la presión [Brower, S.C.], entre otros.

La disipación de cargas inducidas en la superficie o inyectadas en el volumen del polímero en el proceso de orientación corona (COPET), afectan la relajación molecular, en

particular en los instantes posteriores de finalizado el proceso COPET, lo cual ocasiona una estabilidad temporal en la GSA, provocando una desorientación molecular que no es una relajación exponencial simple o de KWW.[Hampsch, H.L., Wang H.]

Las mediciones de absorción en polímeros dopados comprueban que en estos sistemas orientados por efecto corona, es apropiado considerar que la desorientación molecular sigue un movimiento complejo.

Si bien anteriormente solo fue usado el estudio del decaimiento temporal de la GSA para seguir la relajación de muestras ópticamente no lineales polarizadas por un campo eléctrico, es claro que el grado de orientación de estos materiales puede ser determinado y seguido por medio de mediciones de transmisión óptica dependientes del tiempo.

2.8 Bibliografía

Broussoux C., Esselin S., Le Barny P., Pocholle J.P. y Robin P., "Nonlinear Optics in Doped Amorphous Polymers",

Brower S.C. y Hayden L.M., "Activation Volumes Associated with Chromophore Reorientation in Corona Poled Guest-Host and Side-Chain Polymers", *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **33**, (1995)2391-2404.

Dhinojwala A., Wong G.K. y Tolkelson J.M., "Rotational Reorientation Dynamics of Nonlinear Optical Chromophores in Rubbery and Glassy Polymers-Relaxation Dynamics Probed by Second Harmonic Generation and Dielectric Relaxation," *Macromolecules*, **26**, (1993)5943-5953

Dhinojwala A., Wong G.K. y Tolkelson J.M., "Rotational Reorientation Dynamics of Disperse Red 1 in Polystyrene: α -Relaxation Dynamics Probed by Second Harmonic Generation and Dielectric Relaxation", *J. Chem. Phys.*, **100**, 8, (1994)6046-6054.

Goodson III T. y Wang C.H., "Dipolar Orientational Relaxation in Guest/Host Amorphous Polymer Probed by Second Harmonic Generation", *Macromolecules*, **26**, (1993)1837-1840.

Goodson III T., Gong S.S. y Wang, C.H., "Nonlinear Optical Susceptibility of a Model Guest/Host Polymeric System as Investigated by Electrooptic and Second Harmonic Generation", *Macromolecules*, **27**, (1994)4278-4283

Hall, D.B., Hooker, J.C. y Torkelson, J.M., "Ultrathin polymer films near the glass transition: Effect on the distribution of α -relaxation times as measured by Second Harmonic Generation", *Macromolecules*, **30**, (1997)667-669

Hampsch H.L., Yang J., Wong G.K. y Torkelson J.M., "Dopant Orientation Dynamics in Doped Second - Order Nonlinear Optical Amorphous Polymers 1. Effects of Temperature above and below T_g in Corona-Poled Films", *Macromolecules*, **23**, (1990)3640-3647

Huang C.M., Hellmuth E.W. y Jean Y.C., "Positron Annihilation Studies of Chromophore-Doped Polymers", *J. Phys Chem. B*, **102**, (1998)2474-2482

Linsay G.A., Henry R.A, Hoover J.M., Knoesen A. y Mortazavi M.A., "Sub-T_g Relaxation Behavior of Corona-Poled Nonlinear Optical Polymer Films and Views on Physical Aging", *Macromolecules*, **25**, (1992)4888-4894.

Meredith G.R., VanDusen J.G. y Williams D.J., "Optical and Nonlinear Optical Characterization of Molecularly Doped Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *Macromolecules*, **15**, (1982)1385-1389.

Mortazavi M.A., Knoesen A., Kowel S.T., Higgins B.G., y Dienes A., "Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures," *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, (1989)733-741.

Read B.E., "Ultra-violet, visible and infra-red dichroism", en *Structure and properties of oriented polymers*, (1987), Vol 1, p.150

Singer K.D., Sohn J.E. y Lalama S.J., "Second harmonic generation in poled polymers films," *Appl. Phys. Lett.*, **49**, (1986)248-250.

Walsh C.A., Burland D.M., Lee V.Y., Miller R.D., Smith B.A., Twieg R.J. y Volksen W., "Orientational Relaxation in Electric Field Poled Guest-Host and Side-Chain Polymers below T_g", *Macromolecules*, **26**, (1993)3720-3722

Wang H., Jarnagin R.C. y Samulski E.T., "Electric Field Poling Effects on the Molecular Reorientational Dynamics of Side-Chain Nonlinear Optical Polymers," *Macromolecules*, **27**, (1994)4705-4713.

Capítulo 3

Transición Vítrea en Polímeros Huésped-Anfitrión (H-A)

- 3.1 *Introducción.*
 - 3.2 *La Transición Vítrea - Consideraciones Generales.*
 - 3.2.1 *Definiciones*
 - 3.2.2 *Aspectos Termodinámicos*
 - 3.2.3 *Temperatura de la transición*
 - 3.3 *Fotoacústica en Polímeros H-A*
 - 3.3.1 *Introducción: Técnicas Experimentales.*
 - 3.3.2 *El efecto Fotoacústico*
 - 3.3.3 *Fotoacústica modulada o pulsada*
 - 3.4 *Generación de señales acústicas en sólidos.*
 - 3.4.1 *Mecanismos de generación de ondas acústicas en sólidos.*
 - 3.5 *Desarrollo Experimental*
 - 3.5.1 *Señales Obtenidas*
 - 3.5.2 *Resultados Experimentales*
 - 3.5.2.1 *Comportamiento del portamuestras*
 - 3.5.2.2 *Linealidad con la energía y estabilidad de la señal fotoacústica*
 - 3.6 *Calorimetría Diferencial en Polímeros Dopados*
 - 3.6.1 *Introducción*
 - 3.6.2 *Desarrollo Experimental (principios y construcción)*
 - 3.6.3 *Resultados Experimentales*
 - 3.7 *Estimación de la Energía de Activación*
 - 3.8 *Discusión y Conclusiones Parciales*
 - 3.9 *Bibliografía*
-

3. Transición Vítrea en Polímeros H-A

3.1 *Introducción*

Las películas delgadas de polímeros dopados con moléculas dipolares y polarizados por un campo eléctrico intenso poseen como vimos en el capítulo 2 propiedades ópticas no lineales de gran interés. Debido a la combinación de una gran polarizabilidad de segundo orden en la molécula huésped y la obtención de una estructura carente de simetría central en el material polarizado se obtiene generación de segunda armónica muy eficientemente. La polarización del material puede ser realizada a temperatura ambiente, pero polarizando a alta temperatura, cercana a la temperatura de transición vítrea, se logran varias ventajas para polímeros, ya que es posible obtener un incremento en la movilidad de rotación de la molécula huésped y una mayor orientación. Por lo cual, en este campo como en otros de alto interés tecnológico, es útil una fácil determinación de la temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento.

En este capítulo en primer lugar, se describirán las propiedades fundamentales que ocurren en los polímeros amorfos en la zona de transición vítrea o de reblandecimiento, con el objetivo de puntualizar los principales cambios físicos que ocurren en un polímero cuando se eleva su temperatura a valores por sobre la temperatura de transición vítrea. Luego se analizará la aplicación de la técnica de Fotoacústica Pulsada para la determinación y caracterización de la transición vítrea o reblandecimiento de películas delgadas de polímeros dopados con colorante y finalmente, se contrastará ésta con la técnica

convencional de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la cual se describe en la sección 3.6. Este contraste nos servirá para identificar la zona, en la escala de temperaturas, donde se produce la transición y de este modo definir la temperatura característica de la misma.

3.2 La Transición Vítrea - Consideraciones Generales

Cuando un polímero sólido, parcial o totalmente amorfo, se somete a un tratamiento térmico, este sufre cambios en sus propiedades macroscópicas, los cuales serán más abruptos si se sobrepasa cierta temperatura característica. Por encima de esta temperatura el sólido se comporta como un semi-líquido tendiendo a cero su módulo de esfuerzo cortante.

Esta transición se lleva a cabo dentro de un rango de temperaturas de hasta varias decenas de grados. Pero convencionalmente se caracteriza la transición por medio de una temperatura determinada, que se toma arbitrariamente en el intervalo de la transición.

Cuando el proceso se lleva a cabo enfriando la muestra, la transición se denomina *vitricación*, siendo T_g la temperatura de transición vítrea, mientras que, cuando se calienta la muestra la transición se denomina *reblandecimiento*, siendo T_g' la temperatura de reblandecimiento.

Generalmente dichas temperaturas no coinciden debido a que, cuando se calienta una sustancia amorfa en estado sólido, el carácter de las variaciones de sus propiedades en la zona de reblandecimiento depende del tratamiento térmico inicial a la que fue sometida.

Este fenómeno es característico no solamente de polímeros amorfos sino de cualquier líquido que pueda ser sobreenfriado a temperatura suficientemente baja sin cristalizar.

3.2.1 Definiciones

La temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento puede ser definida según el punto de vista de las diferentes teorías que han tratado de explicar el fenómeno, desde mediados de la década de los 40.

Primeramente se entiende que la temperatura de transición vítrea en polímeros es la temperatura a la cual el líquido alcanza una viscosidad tan alta que los movimientos moleculares son casi imposibles. Esta teoría, describe a T_g como una temperatura iso-viscosa, es decir la temperatura a la cual la viscosidad de todos los materiales es la misma; un valor de 10^{13} poise es citado aún como la viscosidad a la temperatura T_g . [Clark J.B.]

No obstante, esta teoría falla por la razón que, en el estado fundido la viscosidad de los polímeros de gran peso molecular depende mucho de éste, mientras que T_g es casi independiente del mismo. Cualquier diferencia en el coeficiente de viscosidad con la temperatura, entre polímeros que difieren solamente de su peso molecular, hace que no podemos esperar una convergencia de la viscosidad para $T=T_g$, a un único valor. Por lo tanto, la teoría iso-viscosa es aceptable posiblemente para vidrios inorgánicos y para polímeros de bajo peso molecular, no siendo aceptada para materiales de alto peso molecular.

El concepto de iso-viscosidad está, de alguna manera, asociado a la teoría del volumen libre. Básicamente, esta teoría dice que, por sobre T_g existe en el material gran cantidad de volumen libre, el cual puede ser presentado como agujeros del orden de las dimensiones moleculares (monómeros) o pequeñas vacantes asociadas con irregularidades en la estructura, lo que facilita los movimientos o saltos de los segmentos en las cadenas del polímero. Se asume que el volumen libre posee una dependencia lineal con la temperatura y cuando la temperatura disminuye hasta valores por debajo de T_g , el volumen libre tiende a un cierto valor, común a todos los polímeros, el cual es tan pequeño que los saltos de los segmentos serán muy difíciles. Actualmente se conoce que el volumen libre, a la temperatura de transición vítrea, es afectado por: el peso molecular, los enlaces cruzados (cross-linking), la co-polimerización y la forma como la muestra es llevada a través de T_g , entre otros factores.

De las diferentes teorías podemos extractar como definición de la transición vítrea la propuesta por Ferry [Ferry J.D.] por la cual se puede definir a la transición vítrea como, la temperatura T_g , o la región en la escala de temperaturas donde el coeficiente de dilatación cúbica ($\alpha=v^{-1}(\partial v/\partial T)_p$) experimenta una discontinuidad y debajo de la cual, los arreglos configuracionales de las cadenas estructurales del polímero son extremadamente lentos. Por sobre esta temperatura, α tiene una magnitud similar a la de los líquidos, de $6-10 \times 10^{-4} K^{-1}$.

Eventualmente, el volumen libre se vuelve tan pequeño que posteriores ajustes serán extremadamente lentos o imposibles, luego la contracción en el volumen total es mucho menor por lo que α baja de repente a valores entre $1-3 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

Además de la discontinuidad en α se observan discontinuidades en la capacidad calorífica (C_p) y en el coeficiente de compresibilidad (K).

El comportamiento del material en la zona vítrea puede ser entendido como ya se ha dicho en términos del volumen libre. Muchas de las propiedades de los líquidos, sean polímeros o no, demuestran la presencia de una proporción substancial de volumen libre. En particular, el coeficiente de expansión térmica de un líquido (sea polímero o no) representa principalmente la creación de volumen libre adicional cuando se eleva su temperatura.

3.2.2 Aspectos Termodinámicos

Cuando se enfría una sustancia amorfa, sus propiedades dependen únicamente de la temperatura y de la velocidad con que se enfría. La velocidad de enfriamiento determina el lugar en que se encuentra la zona de vitrificación en la escala de temperaturas, cumpliéndose que cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento más elevada será T_g y más diferente será la estructura congelada de la de equilibrio a una temperatura dada.

Por el contrario cuando se calienta una sustancia amorfa en estado sólido, sus propiedades dependerán no solo de la velocidad de calentamiento, sino también de la estructura congelada en la propia muestra, es decir de la velocidad que tuvo el enfriamiento previo o de su historia. Cuanto más se diferencia la estructura congelada de la de equilibrio a una temperatura dada, tanto más anómala es la variación de las propiedades termodinámicas de la muestra en la zona de reblandecimiento. Si la velocidad de calentamiento es mayor que la de enfriamiento precedente, entonces la zona de reblandecimiento se halla más alta que la de vitrificación, o sea $T_g' > T_g$. En la zona de reblandecimiento la muestra posee una estructura más densa que la de equilibrio a la temperatura dada; la relajación de la estructura da lugar a un empaquetamiento menos denso de las partículas, es decir, a un aumento brusco del volumen durante el reblandecimiento.

Durante la vitrificación o el reblandecimiento los coeficientes de dilatación térmica y la capacidad calorífica varían mucho, lo que hace que la vitrificación se asemeje a una

transición de fase de segundo orden. No obstante, las principales diferencias entre la vitrificación estructural y la transición de fase son las siguientes:

- a) En la transición de fase se produce el paso de una estructura menos ordenada a otra más ordenada, los procesos de vitrificación o reblandecimiento no están relacionados con la variación del grado de orden de la estructura.
- b) En la transición de fase se produce el paso de una estructura de equilibrio termodinámico a otra que también está en equilibrio. Durante la vitrificación tenemos el paso de una estructura en equilibrio (líquido o sólido blando) a otra en que el equilibrio no existe (vidrio).
- c) A grandes velocidades de enfriamiento la temperatura del comienzo de una transición de fase de primer orden puede depender de esta velocidad, observándose sobrefusión. Al aumentar la velocidad de enfriamiento, aumenta también el grado de sobrefusión y la temperatura del comienzo de la transición disminuye. En cambio la temperatura de vitrificación aumenta al incrementar la velocidad de enfriamiento, lo que pone de manifiesto el carácter cinético, y no termodinámico del proceso.

3.2.3 Temperatura de la transición.

Generalmente el intervalo de temperaturas en el cual se produce la transición es amplio, pudiendo ser de hasta varias decenas de grados. La temperatura de la transición vítrea o de reblandecimiento puede definirse arbitrariamente dentro de este intervalo, la opción mas usada es tomar como temperatura de transición vítrea (T_g) el punto medio del mismo.

Como ya dijimos la transición vítrea puede entenderse en términos del volumen libre. El volumen total por gramo, v , puede ser considerado como la suma del volumen libre, v_f , mas el “volumen ocupado” v_o , el cual incluye no solo el volumen de las moléculas representadas por su radio de van der Waals, sino también, el volumen asociado con las vibraciones. El volumen ocupado también aumenta con la temperatura, pero su magnitud y su coeficiente de expansión α_o , solo pueden ser estimados indirectamente.

La figura 3.1, representa esquemáticamente la variación del volumen específico, el volumen ocupado y el volumen libre (relativa al volumen específico a T_g), en función de la

vibraciones. El volumen ocupado también aumenta con la temperatura, pero su magnitud y su coeficiente de expansión α_0 , solo pueden ser estimados indirectamente.

La figura 3.1, representa esquemáticamente la variación del volumen específico, el volumen ocupado y el volumen libre (relativa al volumen específico a T_g), en función de la temperatura para un líquido sobreenfriado, siendo f el volumen libre fraccional definido como: [Kovacs A.J.]

$$f = \frac{v_f}{v} \quad (3.1)$$

Las variaciones en función de la temperatura de la entalpía H y de la entropía S , son semejantes a las de v ; ellas presentan las mismas particularidades que el volumen especialmente en el entorno de T_g . Los métodos de localización de la temperatura de transición vítrea a partir de estos parámetros son mucho más delicados, debido a que las variaciones térmicas de H y de S , distan mucho de ser lineales como lo son las del volumen. Además como consecuencia misma de las medidas calorimétricas, es difícil imponer a las mediciones una velocidad constante de enfriamiento o calentamiento.

En lugar de v o H , se puede representar igualmente la variación térmica, por sus coeficientes térmicos, es decir, el coeficiente de dilatación cúbica α , o el calor específico a presión constante $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Para un cambio en $V = dT/dt$, esta curva sufre una translación a lo largo del eje de la temperatura, correspondiendo a la variación de T_g con la velocidad del proceso térmico, $T_g(V)$. Uno puede pues adoptar una convención para localizar T_g , eligiendo por ejemplo, la temperatura donde α alcanza la mitad del valor de la suma $\alpha + \alpha_g$, pero cuya posición no necesariamente coincide con $T_g(V)$, definida anteriormente, debido a que estas definiciones se refieren ambas para un mismo valor de V y a la variación térmica de un mismo parámetro. También, se puede proceder de la misma manera con el calor específico C_p , cuya variación térmica en la vecindad de T_g acusa una caída cuando la transición vítrea se lleva a cabo.

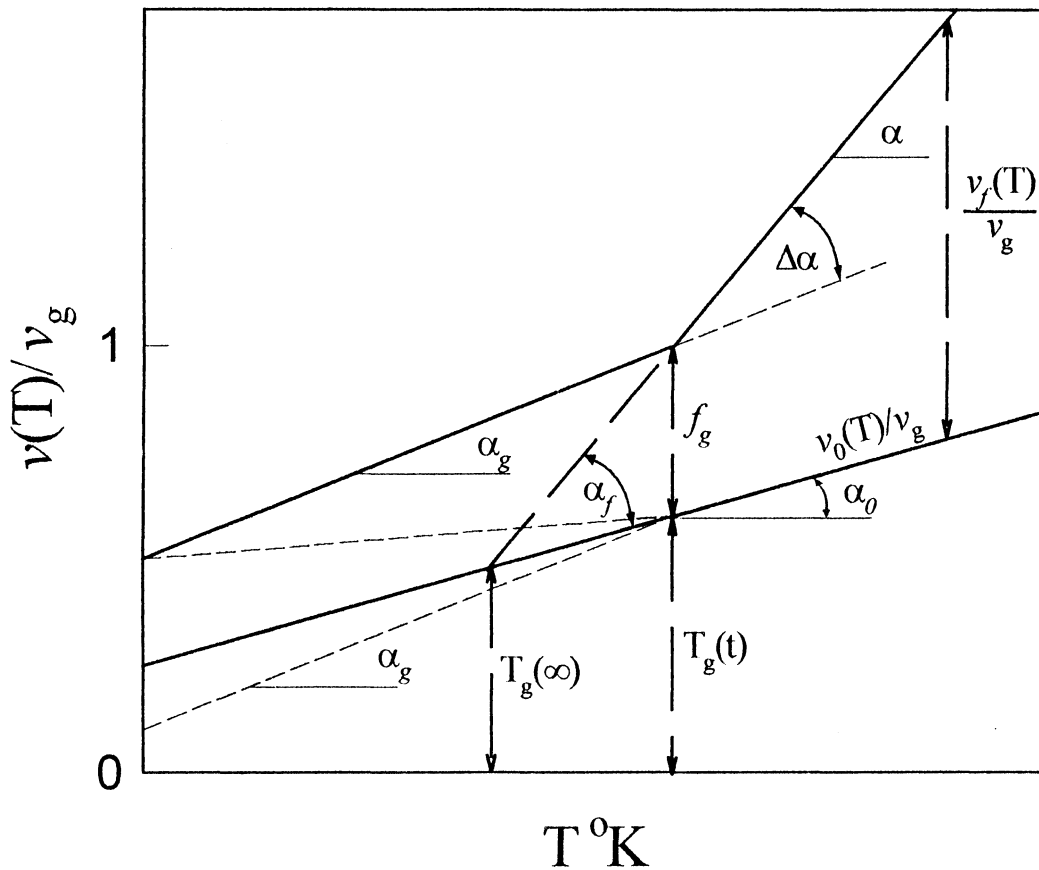


Figura 3.1: Representación esquemática de la variación del volumen específico, el volumen ocupado y el volumen libre (relativa al volumen específico a T_g), en función de la temperatura para un líquido sobreenfriado. [Kovacs A.J.]

3.3 Fotoacústica en Polímeros H-A

3.3.1 Introducción: Técnicas Experimentales.

Debido a su naturaleza, muchas propiedades de un polímero cambian en la temperatura de transición vítrea T_g , mientras que, en menor grado otros cambios pueden ser observados en otras transiciones. De esta manera es que, por estudio de como una propiedad varía con la temperatura, es posible detectar transiciones en el material.

Las técnicas implementadas para el estudio de las transiciones en materiales poliméricos, son muy variadas. En general las diferentes técnicas se clasifican en mediciones dinámicas o métodos estáticos de medida [Lee W.A.]. Entre los primeros podemos nombrar, péndulo de torsión, relaciones de esfuerzo y deslizamiento, elasticidad, pérdidas mecánicas, NMR, etc.. El uso de estos métodos inducen a obtener temperaturas de transición vítrea elevadas lo cual puede ser corregido, comparando con las temperaturas obtenidas con métodos estáticos, desarrollando los mismos a velocidades mínimas, o frecuencias del orden de 10^{-4} ciclos/seg. Las temperaturas de transición vítrea determinada por métodos dinámicos son generalmente 20° a 40°C mayores que las medidas realizadas estáticamente.

Claramente ningún método puede ser completamente estático, pero al menos veinte de ellos, relativamente estáticos, han sido empleados en la determinación de la transición vítrea. Estas técnicas abarcan, dilatometría, dilatometría por diferencias de presión, dilatometría bajo presión, flotabilidad, expansividad, difracción de rayos X, refractometría, calorimetría, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA), resistividad, penetrometría, espectrometría infrarroja, termoluminiscencia, dispersión Rayleigh, cromatografía, corriente de depolarización, etc..

Existe una disparidad extrema en los datos publicados, debido principalmente a variaciones en el criterio de selección de T_g , en especial cuando los resultados son obtenidos en forma de una curva que posee una zona de inflexión. En el caso de DSC y DTA algunos autores prefieren tomar como T_g la temperatura del comienzo de la inflexión la cual puede ser determinada con mayor facilidad, tomando la intersección de las asíntotas a la curva antes y luego de la primer inflexión.

3.3.2 El efecto Fotoacústico.

El efecto fotoacústico u optoacústico consiste en la generación de ondas acústicas en un medio activo que puede ser sólido, líquido o gaseoso, a partir del cambio de presiones generado al interactuar este con radiación electromagnética pulsada o modulada.

Mas ampliamente, la fotoacústica es un ejemplo de generación de efectos termoelásticos debido a algún tipo de interacción energética, esto incluye radiación

electromagnética (desde onda de radio a rayos X), electrones, protones, iones y otras partículas.

El efecto fotoacústico fue descubierto por A. G. Bell en 1880, pero fue plenamente comprendido y modelado teóricamente casi cien años después [Kreuzer L.B. 1971, Rosenwaig A. 1973]. De una manera sencilla se puede explicar el fenómeno fotoacústico de la siguiente forma: al incidir radiación electromagnética sobre un material parte de esta radiación es absorbida generando estados excitados. La desexcitación de esos estados puede realizarse de muchas formas diferentes, luminiscencia, transferencia de energía, fotoquímica, fotoelectricidad, etcétera. De éstas, las desexcitaciones no radiativas darán lugar a la generación de calor en la zona iluminada. Esta generación de calor produce en la muestra efectos como el aumento de la temperatura, ondas de presión, deformación de la superficie, cambio del índice de refracción, cambio de la reflectividad y la emisividad infrarroja, etc. Cada una de estas propiedades a dado lugar a la aparición de diferentes técnicas para la detección y el estudio de propiedades físicas de los materiales.

Las aplicaciones del efecto fotoacústico pueden agruparse en cuatro áreas generales:

- a) *Espectroscopía fotoacústica*, la amplitud de la señal fotoacústica es registrada en función de la longitud de onda de la excitación, produciendo un espectro fotoacústico. Esto es, fundamentalmente, un espectro de excitación basado en detección acústica.
- b) *Monitoreo fotoacústico de procesos de desexcitación*; cuando se estudia temporalmente el decaimiento térmico se obtiene información sobre el comportamiento de la relajación no radiativa del material. Después de la excitación óptica son generalmente posibles cuatro procesos: luminiscencia, fotoquímica, fotoelectricidad y calor que pueden ser generados directamente o a través de procesos de transferencia de energía.
- c) *Caracterización fotoacústica de propiedades termoelásticas y otros parámetros físicos en materiales*; con la ayuda de la generación de ondas térmicas o acústicas se puede obtener información variada de parámetros físicos de materiales. Esta información incluye: velocidad del sonido, elasticidad, temperatura, flujo, calor específico, difusión térmica, espesor de películas delgadas, etcétera.
- d) *Generación fotoacústica de movimientos mecánicos*; el efecto fotoacústico produce movimientos tales como la expulsión de gotitas de líquido o vibraciones estructurales.

La principal y más extendida aplicación del efecto fotoacústico es la determinación de las propiedades ópticas de los materiales. En cambio, su aplicación en la caracterización de propiedades termoelásticas de materiales es una de las menos exploradas. Las ventajas de esta técnica residen, básicamente, en su alta sensibilidad [Tam A.C.] y su aplicación a sistemas, en los cuales no es posible aplicar otras técnicas, como es el caso de absorción óptica aplicada a materiales opacos, polvos o altamente dispersivos.

La alta sensibilidad de la técnica fotoacústica ha permitido medir coeficientes de absorción muy bajos tanto en gases como en líquidos. Una absorción débil puede ser debida a una baja concentración de moléculas absorbentes en una muestra gruesa o por ser la muestra una película delgada de material absorbente depositada en un sustrato. En la práctica, requiere mucho cuidado lograr alta sensibilidad en la aplicación de la técnica fotoacústica a películas delgadas debido a las dificultades asociadas con el acoplamiento acústico de la película delgada, la dispersión de luz en las interfaces que causa señales espúreas en el detector acústico, y especialmente por la absorción del sustrato.

3.3.3 Fotoacústica modulada o pulsada

La generación de señal fotoacústica puede ser clasificada en función del régimen de detección y excitación. Por un lado tenemos las técnicas desarrolladas en modo de *excitación continua*, y por otro, en modo de *excitación pulsada*. En el modo continuo, el haz de excitación es una fuente continua, ya sea un láser o bien una lámpara, la cual ha sido modulada, generando instantes de iluminación seguidos de intervalos de oscuridad. Los ritmos de modulación pueden ir de las pocas decenas de hertz a los miles de hertzios. En el modo pulsado, la excitación es, en general, de alta intensidad y de breve duración (láseres pulsados), en el rango de los picosegundos a los milisegundos.

Para la excitación continua modulada, la señal es analizada en el dominio de la frecuencia, midiéndose la amplitud y una o varias componentes de Fourier de la fase de la señal fotoacústica generada. Se utilizan además filtros pasabanda para suprimir el ruido espúreo.

En el modo pulsado, la señal es adquirida y analizada en el dominio del tiempo, midiéndose la amplitud de la señal. Haciendo uso de técnicas de promediación o eligiendo ventanas de análisis adecuadas se elimina el ruido.

A continuación se explicará brevemente el proceso de generación de la señal acústica al ser iluminado un sólido transparente absorbente y uno completamente opaco. En este campo, aunque se han desarrollado muchos trabajos teóricos con este propósito, la mayoría de ellos lo han sido para el caso de líquidos, mientras que en el campo de los sólidos hay un menor número de contribuciones [Rosencwaig A 1980] [Tam A.C.].

3.4 Generación de señales acústicas en sólidos.

3.4.1 Mecanismos de generación de ondas acústicas en sólidos.

La generación fotoacústica es debida principalmente a efectos fototérmicos, pero otros mecanismos también son posibles como ser: procesos fotoquímicos ($A + B \xrightarrow{h\nu} AB$), formación de plasmas ($A \xrightarrow{h\nu} A^* + e$), sublimación o ablación, etc.

En ausencia de cambio de estado los mecanismos de generación de interés son:

- Presión por radiación,
- Electrostricción,
- Dispersión Brillouin y
- Expansión termoelástica, el cual es, en condiciones normales, el mecanismo dominante.

La *presión por radiación* se incrementa con la reflectividad de la superficie, por lo cual aparece para un metal pulido. Las formas de ondas generadas pueden ser explicadas enteramente sobre la base de mecanismos de expansión térmica. Generalmente este mecanismo es prácticamente despreciable.

La *electrostricción* es debida al movimiento de átomos o moléculas, en regiones de diferente intensidad óptica debido a polarizabilidad eléctrica, resultando un gradiente de densidad, irradiando ondas acústicas. Este fenómeno puede ser apreciable en ciertas condiciones límites, ya sea en espectroscopia fotoacústica de alta sensibilidad o en líquidos con una constante de electrostricción importante como es el caso del nitrógeno líquido, por lo cual también se lo considerará despreciable en nuestro caso.

La *dispersión Brillouin* puede ser un efecto observable con el uso de dos láseres simultáneos [Nelson K.A.] por lo que no lo tendremos en cuenta aquí.

Por lo tanto, la presión por radiación, la electrostricción y la dispersión Brillouin pueden ser considerados como efectos despreciables en nuestro caso, por lo que consideraremos a la *expansión termoelástica*, debida a la absorción de la energía láser, como el mecanismo dominante para la generación de ondas acústicas.

La forma de la fuente acústica depende de las características de la absorción óptica del medio. Si el coeficiente de absorción es alto, como en un metal, la energía absorbida es localizada dentro de una zona a corta distancia de la superficie, por lo cual la fuente acústica puede ser considerada como un disco delgado. Si la absorción es baja, el haz láser puede penetrar a una profundidad considerable dentro del medio, y la energía será transferida sobre el volumen de un cilindro con una longitud característica determinada por la absorción del medio o por sus dimensiones. Para el caso de películas delgadas el haz láser puede atravesar la muestra completamente depositando la energía en forma aproximadamente uniforme, en un disco cuyo espesor será igual al espesor de la película y diámetro, el diámetro del haz incidente.

Para un sólido, es posible una variedad de modos de propagación de ondas acústicas. En un semiespacio infinito deben ser considerados modos longitudinales, transversales y de Rayleigh; si tenemos dos superficies libres (una lámina), el problema se complica debido a reflexiones múltiples.

Consideraremos primero la irradiación de una superficie sólida limpia y asumiendo una fluencia óptica incidente (energía por unidad de área) por debajo del umbral de daño de la superficie, tal que no cause fusión del sólido. Los procesos de generación ocurren primordialmente por expansión termoelástica. El grado de absorción del sólido depende de la longitud de onda de la radiación, pero en general una proporción de la energía láser incidente es absorbida rápidamente en la superficie y el remanente se refleja, bajo tales condiciones y despreciando procesos de difusión térmicas se considera que el incremento significativo de la temperatura sólo ocurre dentro de una pequeña distancia a la superficie.

Un análisis simple muestra que los esfuerzos (tensiones) formados por expansión térmica existen principalmente en la dirección paralela a la superficie, como lo muestra la figura 3.2a), este proceso se origina debido a la presencia de una tensión de borde libre, por lo cual las fuerzas normales deben ser cero.

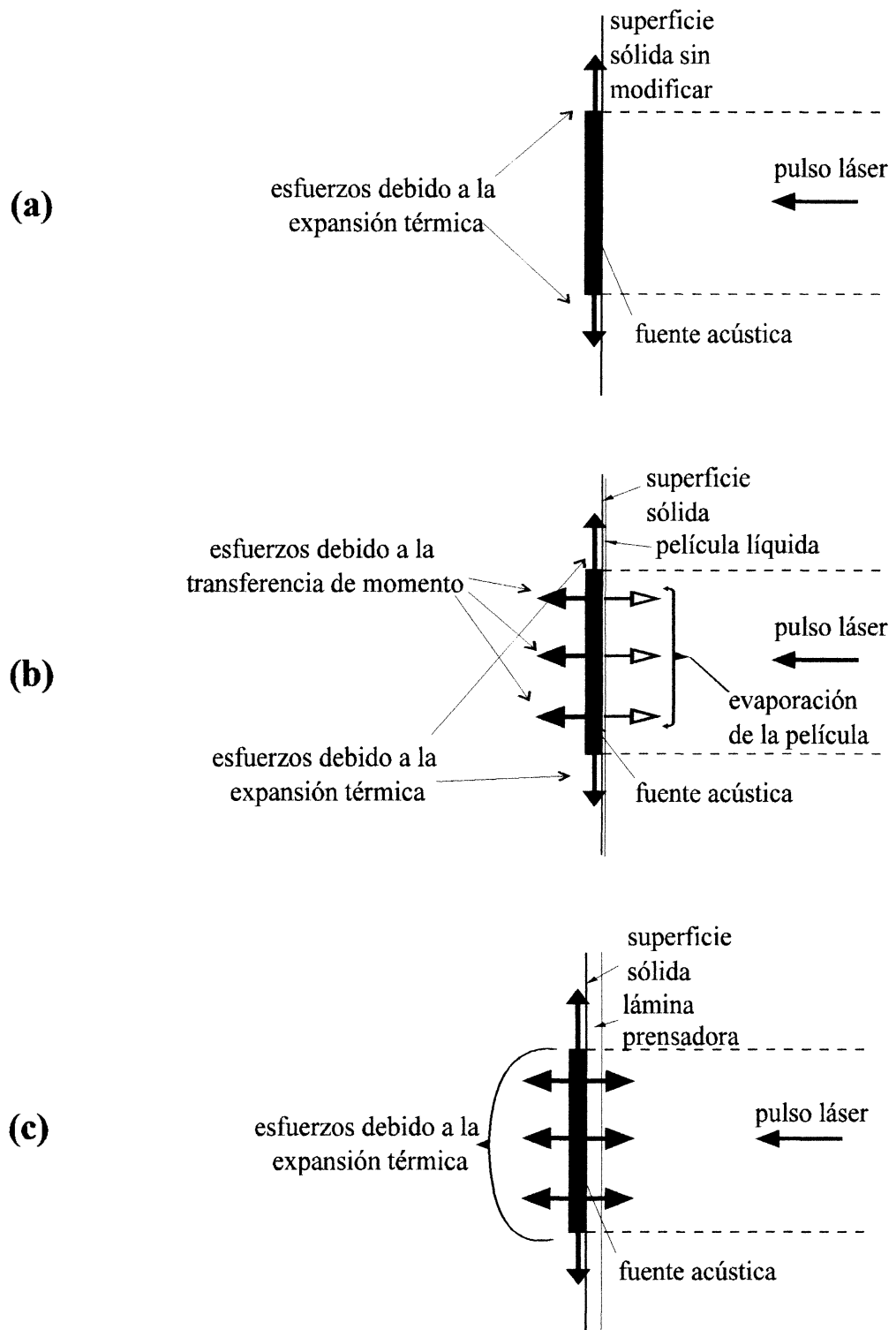


Figura 3.2: Diagrama esquemático de las probables fuentes acústicas cuando se ilumina una superficie sólida con radiación láser pulsada. [Hutchins D.A.]

El resultado es una fuente de expansión radial, caracterizada en general por dos esfuerzos dipolares horizontales ortogonales de los cuales se dibuja solo uno de ellos.

Si suponemos ahora que la fluencia del láser incidente está por sobre el umbral de daño de la superficie, el aumento de la temperatura causa un cambio de fase en el material. Fusión y evaporación, o ablación, llevan a la remoción de material de la superficie sólida, frecuentemente se forma un plasma cercano a la superficie. En este caso, la transferencia de momento ocasionado por la ablación del material causa fuerzas normales a la superficie en la zona iluminada. A fluencias elevadas, tales fuerzas normales serán predominantes; mientras que, a fluencias intermedias por encima del umbral de ablación, es de esperar que la fuente acústica se componga tanto de fuerzas normales debida a la ablación, como de fuerzas paralelas a la superficie debida a la expansión termoelástica.

No solo elevando la fluencia del láser incidente se obtienen fuerzas normales a la superficie, podemos también obtener el mismo efecto elevando la energía láser absorbida o cambiando las condiciones de borde, provocando que las fuerzas normales ya no sean cero en la superficie sólida.

Consideremos primero el caso de un líquido aplicado sobre la superficie como una película delgada. Fuerzas normales aparecen por transferencia del momento en la evaporación del líquido, el cual también absorbe la energía del láser incidente.(figura 3.2b)

Otra técnica es la de constreñir la superficie del sólido por una lámina, con mínima absorción óptica a la longitud de onda incidente, vinculada rígidamente a la misma. La absorción óptica ocurre principalmente en la superficie de interés, la cual no esta ahora libre de esfuerzos normales. La expansión térmica puede ahora provocar esfuerzos normales a la superficie, sumados a los esfuerzos radiales en el plano paralelo a la superficie como se puede apreciar en la figura 3.2c).

De acuerdo a las dimensiones y características ópticas de las muestras estudiadas para el desarrollo de esta tesis, podemos decir que la forma y dimensión de la fuente acústica se asemejan mucho a las de un disco delgado cuyo diámetro será el diámetro del haz incidente, y además que, debido a las características mecánicas del portamuestras no tenemos superficies libres, por lo cual estaremos en la situación esquematizada en la figura 3.2c) donde tenemos esfuerzos normales a todas las superficies de la fuente acústica.

3.5 Desarrollo Experimental

Para el desarrollo de esta experiencia se utilizaron dos tipos diferentes de muestras, películas delgadas ($\approx 1-3 \mu\text{m}$.) y películas gruesas ($\approx 250\mu\text{m}$), de PMMA, PEMA y PIBMA dopadas con DR1. La metodología para la fabricación de las películas delgadas fue descrita en el capítulo 2 (Ver sección 2.5.1) mientras que las películas gruesas fueron hechas de la siguiente manera:

Una cantidad apropiada de la solución base para la preparación de las películas delgadas se deja en una cápsula de Petri de vidrio por el término de varias semanas hasta su completo secado, producto de la evaporación del solvente (diclorometano), luego se la retira de la misma y se la deja secar nuevamente en vacío para facilitar la completa evaporación del solvente. Se obtienen así discos de 5 cm de diámetro y de aproximadamente 0.5 mm de espesor en su zona central la que puede ser considerada plana, la zona perimetral del disco posee una forma cóncava – convexa. Por lo cual, para obtener láminas lo más paralelas posibles se toman muestras de la zona central, reciclando el material del borde (aproximadamente 1 cm).

Para la elección del colorante que se utilice para dopar a los polímeros se debe tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) debe absorber a la longitud de onda del láser que se utilizará como fuente de excitación.
- b) debe ser estable a la temperatura en un rango mayor que la zona de transición vítrea, y
- c) debe poseer un rendimiento cuántico de fluorescencia mínimo.

El punto a) es necesario para hacer que la muestra absorba en la longitud de onda de excitación y poder así generar la señal fotoacústica, en nuestro caso la excitación corresponde a la segunda armónica del láser de Nd:YAG ($\lambda_L=532\text{nm}$). En la figura 3.3 podemos ver los espectros de absorción de películas delgadas de PMMA, PEMA y PIBMA dopadas con DR1 usadas para esta experiencia, en ella se ha marcado la longitud de onda λ_L , correspondiente a la excitación láser y determinado la absorbancia de cada una de ellas.

El punto b) significa que la absorbancia no debe variar demasiado con la temperatura ya que la señal fotoacústica, como hemos visto, depende de la absorción (Ver sección 3.4.1) y una variación brusca de esta con la temperatura puede enmascarar la transición y hacer difícil su detección.

El punto c) se debe a que la fluorescencia depende fuertemente de la temperatura lo que hace que la eficiencia de conversión de energía en calor también dependa de la misma, lo que produciría un fenómeno combinado difícil de discriminar.

La segunda armónica del láser Nd³⁺:YAG ($\tau_L=7$ ns) Surelite II, desenfocada y diafragmada ($\phi \approx 1.5$ mm), fue usada y para excitar las muestras de metacrilatos entre vidrios (Ver figura 3.4b). Los polímeros fueron dopados con el colorante DR1 debido a que cumple con las condiciones de no ser fluorescente y posee muy buena estabilidad térmica, como se demuestra en el Capítulo 2 de esta Tesis. La concentración del colorante fue de 5.5, 3.6 y 2.4% w/w en PMMA, PEMA y PIBMA respectivamente, el espesor de las películas fue estimado tomando su espectro de absorción y comparándolo con el de una muestra del colorante en solución, con una concentración y espesor conocidos. En la figura 3.3 podemos ver además de los espectros de las diferentes muestras fabricadas para esta experiencia, el espectro del colorante en solución con Diclorometano (DCM) en una concentración de 1.6×10^{-4} gr/cm³ y una longitud del portamuestra de 1 mm.

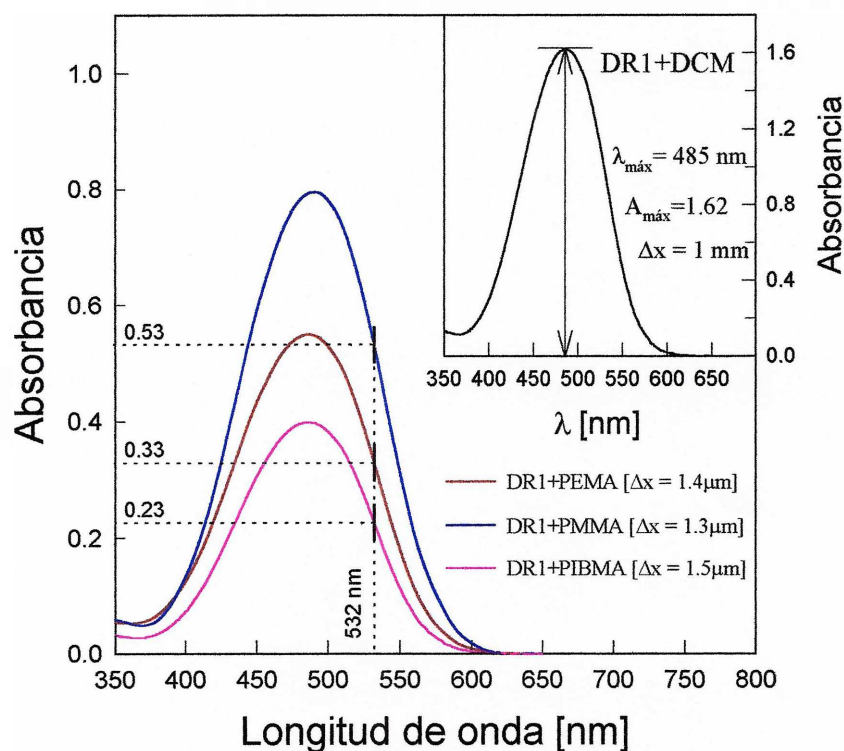


Figura 3.3: Espectros de absorción de películas delgadas de PMMA, PEMA y PIBMA dopadas con DR1, en el gráfico superior se ve el espectro del colorante en solución de DCM (1.6×10^{-4} gr/cm³)

Para variar la temperatura de las muestras se usó un horno a circulación de aire caliente programable. El rango de velocidades de calentamiento o enfriamiento posibles de desarrollar con el mismo fueron de hasta 15°C por minuto, desde temperatura ambiente hasta 300°C.

Previo a las mediciones, las muestras gruesas fueron tratadas térmicamente llevándolas a temperaturas cercanas a las de reblandecimiento por varios minutos para obtener un mejor acoplamiento acústico al sustrato y luego dejadas enfriar espontáneamente hasta temperatura ambiente, mientras que las películas delgadas no fueron previamente tratadas térmicamente.

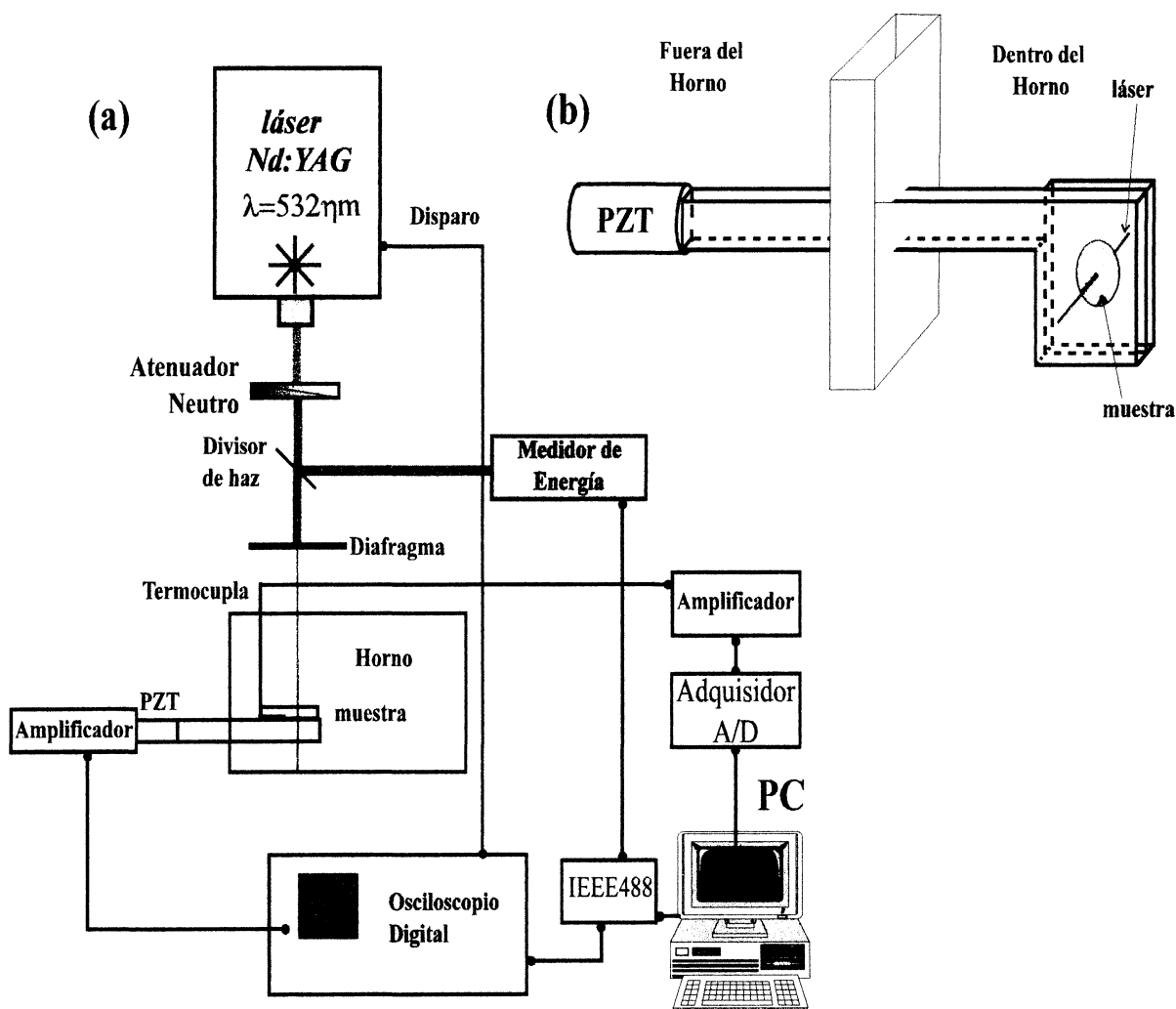


Figura 3.4: (a) muestra esquemáticamente los elementos esenciales del experimento. (b) Lámina de vidrio usada como acople acústico entre la muestra y el transductor piezoeléctrico ubicado fuera del horno.

La amplitud de la señal fotoacústica S , el retardo de tiempo entre el pulso láser y el arribo de S , la energía del pulso y la temperatura fueron medidas en forma automática y

.....

simultánea, tomando 32 promedios cada 30 segundos a una frecuencia de excitación de 10 Hz. Los datos fueron guardados en una computadora para su posterior procesamiento.

El esquema experimental se representa en la figura 3.4a), mientras en la b) podemos ver el portamuestra diseñado para eliminar las señales acústicas espurias producidas por luz dispersada, absorbida por la superficie del detector acústico [Patel C.K.N.].

La temperatura fue medida por una termocupla tipo K, montada sobre el sustrato de vidrio a pocos milímetros de la zona iluminada. La lectura de la termocupla fue compensada por otra de similares características colocada en un baño térmico de agua e hielo, y luego amplificada por un factor 1000.

La señal acústica fue amplificada 800 veces y luego procesada por un osciloscopio digital (Textronix 2430A) que muestrea a razón de 100 millones de muestras por segundo con una resolución de 8 bit por punto. La energía del pulso láser fue medida con un radiómetro (Láser Precision-RM6600) con una cabeza detectora piroeléctrica modelo RJP735, testeada en la reflexión de una placa de vidrio usada como divisora del haz. La energía medida en la reflexión del divisor de haz (DH) es proporcional a la energía incidente en la muestra; esta proporción o fracción es determinada midiendo a la vez la energía reflejada y transmitida por el DH para diferentes energías lo que se realiza desplazando el atenuador neutro ubicado entre el láser y el DH. El atenuador consiste de una doble cuña en forma de lámina de 10 cm de longitud, que se traslada perpendicularmente al eje del haz y su factor de atenuación es 100 ($1 \rightarrow 1/100$). (Ver figura 3.4) La energía transmitida fue medida por una termopila marca Scientech operando a una frecuencia de excitación de 10Hz. La figura 3.5 muestra la calibración obtenida

3.5.1 Señales Obtenidas

La señal acústica registrada es el resultado de la respuesta del detector a todas las ondas, incluyendo reflexiones, en la figura 3.6a) pueden verse las señales típicas obtenidas ya sea para películas delgadas como para gruesas, también se muestra la señal proveniente del sustrato, en todos los casos puede verse el característico resonar del cristal piezoeléctrico. (Ver Apéndice B2) Por lo tanto, la selección de la parte de la señal usada para medir, debe ser hecha cuidadosamente.

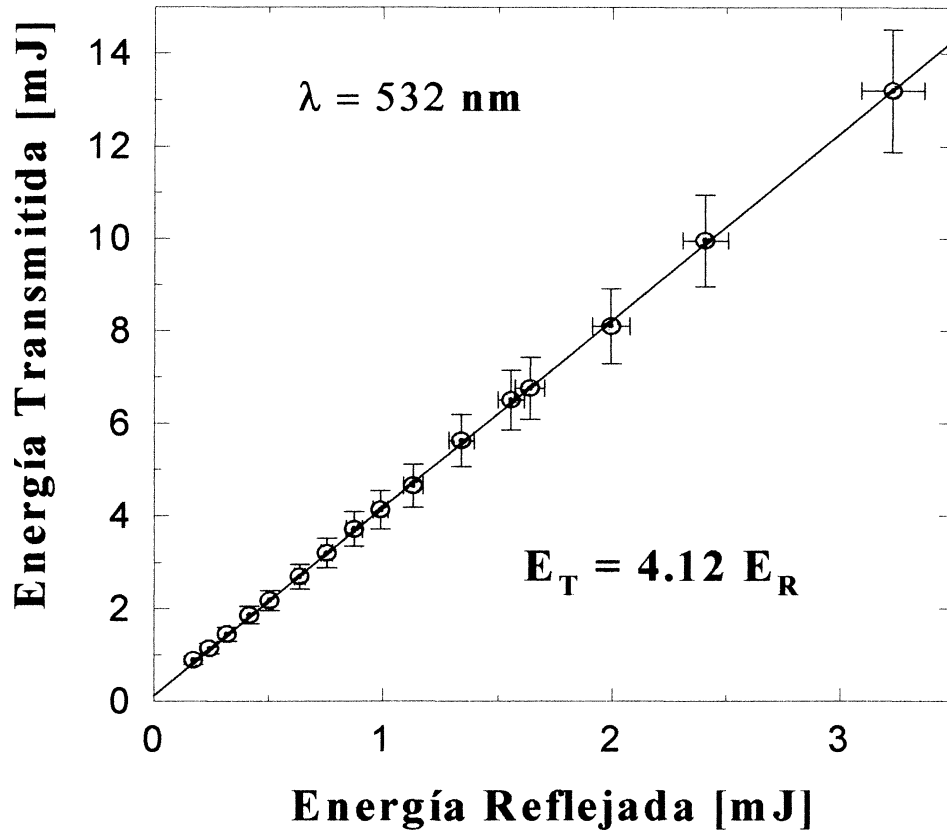


Figura 3.5: Recta de calibración del divisor de haz

Es claro que, excepto la primera parte de la señal, el resto no solo cambia de amplitud sino también de forma, debido probablemente a efectos de interferencia entre diferentes ondas acústicas. Tomando esto en cuenta, la mejor opción es considerar como señal fotoacústica (\underline{S}), a la amplitud del pico a pico de la primera oscilación de la onda registrada (Ver figura 3.6b). Dicha amplitud se divide por la energía del pulso láser (\underline{E}) para compensar las fluctuaciones pulso a pulso del mismo.

Como vimos en la sección 3.3.2 las señales fotoacústicas inducidas por Láser en un sólido proveen información a cerca de las propiedades termoelásticas del medio de una manera muy atractiva,(Ver Apéndice B1) y esta puede ser escrita, para nuestro caso, como:

$$S = K(r, R_f, l, \sigma, \eta, \dots) (\alpha C_l^2 / C_p) (1 - 10^{-A}) E_0, \quad (3.2)$$

donde E_0 es la energía del pulso láser, A es la absorbancia de la muestra, α es el coeficiente de expansión volumétrica, C_p es el calor específico a presión constante, C_l es la velocidad de las ondas longitudinales en el medio, y K es una constante que depende de la geometría particular del instrumental, incluyendo la respuesta propia del transductor piezoeléctrico y de otros parámetros como la eficiencia de conversión de energía en calor, el coeficiente de Poisson y otros que pueden suponerse constantes para esta experiencia.

Esta expresión es válida para pulsos cortos de excitación como los discutidos por Tam [Tam A.C.] y \underline{S} puede ser usada para monitorear anomalías térmicas en α , C_l y C_p .

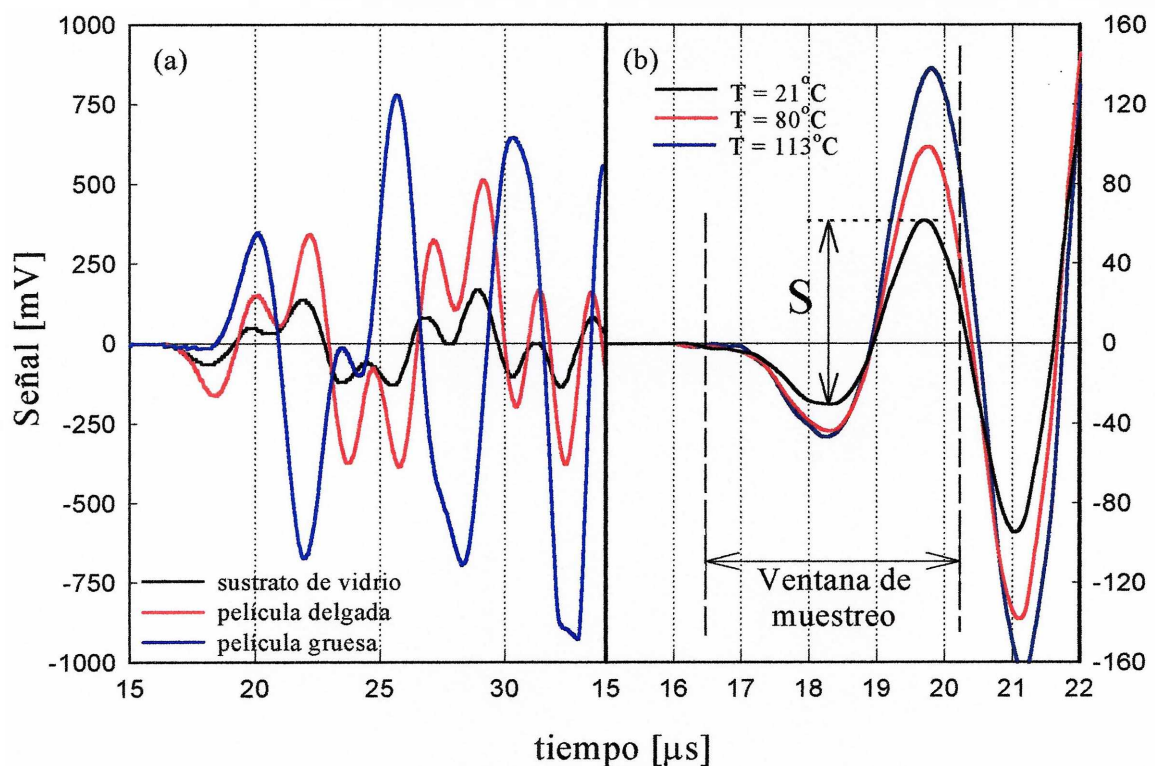


Figura 3.6: a) Señales típicas obtenidas del piezoeléctrico y generadas en las muestras ya sean películas delgadas o gruesas (líneas roja y azul respectivamente), en negro se ve la señal que genera el portamuestra. (A la señal de la película delgada se le ha restado la generada por el vidrio, ya que la señal fotoacústica obtenida es la suma de ambas) b) Señales Fotoacústicas detectadas para una película delgada de PIBMA para tres temperaturas diferentes (antes y luego de la temperatura de reblandecimiento).

3.5.2 Resultados Experimentales

3.5.2.1 Comportamiento del portamuestras

Veremos primero como se comporta el portamuestras cuando se lo somete a un tratamiento térmico similar a los que se deberá someter a una muestra, para ello medimos la amplitud y el tiempo de retardo de la señal fotoacústica generada por el vidrio desde temperatura ambiente hasta 150 °C aproximadamente.

En la figura 3.7, la gráfica superior nos muestra que, el retraso temporal de la señal acústica respecto del mecanismo de disparo (Δt), no cambia apreciablemente cuando se eleva la temperatura dentro del rango de trabajo. También podemos deducir que, el error en la determinación de la posición temporal del primer extremo local de la señal acústica es de aproximadamente 0.1 μs , independientemente de la resolución temporal del osciloscopio digital usado para su procesamiento ($10^{-8}\text{seg} \equiv 10\text{ns}$), debido a que el ancho de la señal fotoacústica es de 1 μs aproximadamente como vimos en la figura 3.6. En la gráfica inferior de la figura 3.7 representamos la relación S/E para el vidrio cuando se eleva su temperatura, como vemos la señal no varía en forma significativa por lo cual, podemos considerar que el cambio de temperatura en el sustrato no afectará a las señales fotoacústicas provenientes de la muestra.

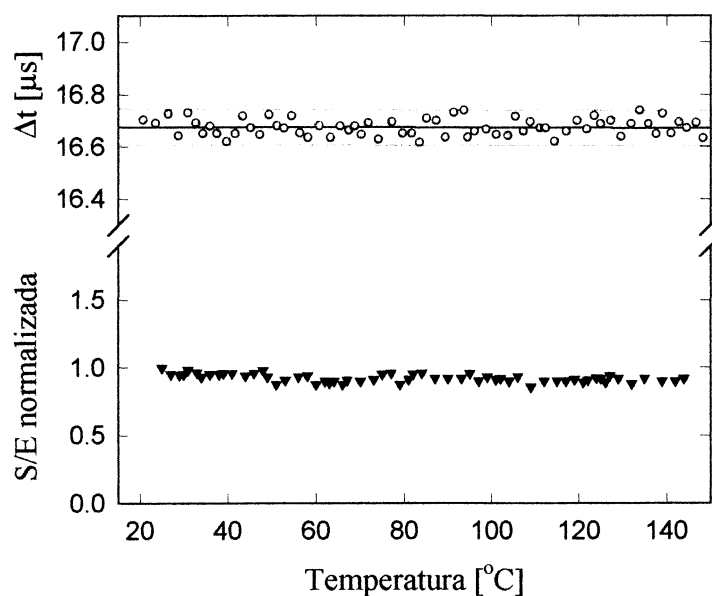


Figura 3.7: Comportamiento de la amplitud y el retardo de la señal fotoacústica generada por el sustrato cuando se eleva la temperatura

De la figura podemos deducir que, cualquiera de los cambios que ocurren en la señal acústica cuando variamos la temperatura, ya sea en el valor de \underline{S} como en el retardo temporal, es debido a cambios propios en la muestra estudiada.

3.5.2.2 Linealidad con la energía y estabilidad de la señal fotoacústica

Variando la energía del pulso láser de excitación por medio del atenuador neutro, podemos analizar como es la respuesta de la muestra en función de la excitación.

De esta manera podemos determinar la zona donde dicha respuesta deja de ser proporcional a la energía incidente [ver (3.2)], este comportamiento no lineal puede ser debido a diversos factores, entre ellos la degradación del colorante ya sea fotoinducida como térmica, lo que implica un decremento de la señal con respecto a la excitación debido a una disminución de la absorbancia de la muestra, fenómeno conocido como “blanqueado”. Luego de ubicarnos dentro de la zona donde la señal fotoacústica S se comporta en forma lineal con la energía incidente, se corrobora además que, a las energías de excitación usadas, por debajo de la energía límite, la relación S/E sea estable en el tiempo, dentro de las fluctuaciones normales de la detección.

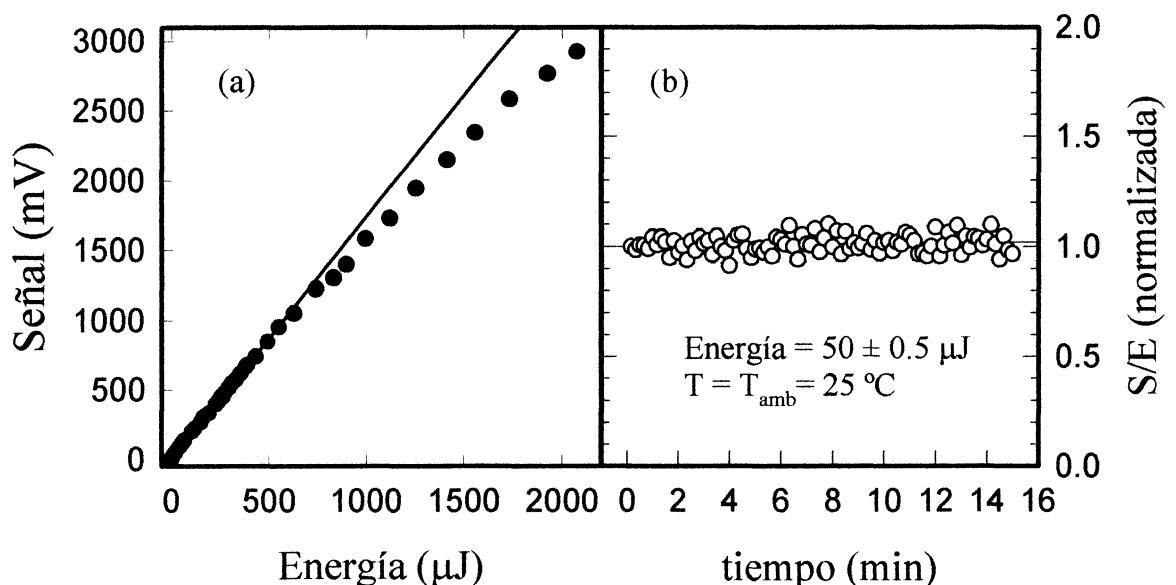


Figura 3.8: a) Señal fotoacústica versus energía en el divisor de haz para una película delgada de PMMA. b) Estabilidad temporal para una energía en el divisor de haz fija de 50 μJ para la misma muestra.

Para ello tomaremos un caso particular en el cual determinaremos la zona lineal de trabajo y analizaremos su estabilidad temporal a temperatura ambiente. En la figura 3.8a) vemos para una muestra de PMMA, como varía la señal fotoacústica cuando variamos la energía de luz incidente, mientras que en la figura 3.8b) vemos la estabilidad de la misma muestra al ser excitada por una energía de 50 μJ durante 15 minutos a 10 Hz.

De la gráfica podemos determinar que, para energías mayores de 600 μJ medida en el divisor de haz (DH), la respuesta de la muestra deja de ser lineal. Tomando en cuenta la calibración del DH ($E_{\text{Incidente}} = 4.12 E_{\text{DH}}$) y el área del perfil del láser ($\phi \approx 7 \text{ mm}$) podemos estimar que, para una energía en el DH de 600 μJ tenemos una fluencia media en la muestra, por pulso, de aproximadamente 6400 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, lo que corresponde a una densidad de potencia media de 0.91 MW/cm^2 . De la figura 3.8b) podemos determinar una deriva en la señal de $1.42 \times 10^{-3}/\text{min}$ y una relación señal ruido de 13 aproximadamente.

En las figuras 3.9 (a) y (b), se presentan los resultados obtenidos para los polímeros PMMA y PEMA respectivamente, en ellas se puede observar las variaciones obtenidas para el retardo de tiempo (parte superior) y la señal fotoacústica normalizada (parte inferior) en función de la temperatura para un ciclo térmico realizado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ aproximadamente tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, estos resultados corresponden a muestras gruesas de aproximadamente 250 μm de espesor.

Los cambio en Δt , debido a variaciones de la velocidad del sonido en películas delgadas son del orden del error experimental de la medida ($\Delta t < 0.1 \mu\text{s}$), según se muestra en la figura 3.10 para el PIBMA, mientras que, para las muestras gruesas dicha variaciones son del orden de 0.5 μs (ver figuras 3.9 parte superior).

Estos resultados permiten estimar el cambio en la velocidad del sonido que ocurre cuando el polímero se reblandece, aunque es necesario tener en cuenta que, al estar las muestras comprimidas entre vidrios, el ablandarse produce una reducción en su espesor que, como en el PIBMA, llega a ser la mitad del valor inicial, este fenómeno es irreversible y depende de la temperatura máxima alcanzada por la muestra en su ciclo térmico.

Para el caso del PIBMA, los resultados se muestran en la figura 3.10 siendo la muestra en este caso una película delgada de 2 μm de espesor aproximadamente y el ciclo térmico fué de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para el calentamiento y de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para el enfriamiento.

Como se puede apreciar en las figuras 3.9 y 3.10 la amplitud de la señal fotoacústica generada en el polímero, cambia cuando se varía la temperatura, estos cambios pueden ser atribuidos (como vimos en la sección 3.5.1) a variaciones de los coeficientes termoelásticos del medio.

Debido a que, no está del todo claro como varían cada uno de los parámetros antes, durante y luego de la transición vítreo o reblandecimiento, es necesario contrastar esta técnica con la técnica convencional de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la cual se describe en la siguiente sección. Este contraste nos servirá para identificar la zona en la escala de temperaturas donde se produce la transición y para definir la temperatura característica de la misma.

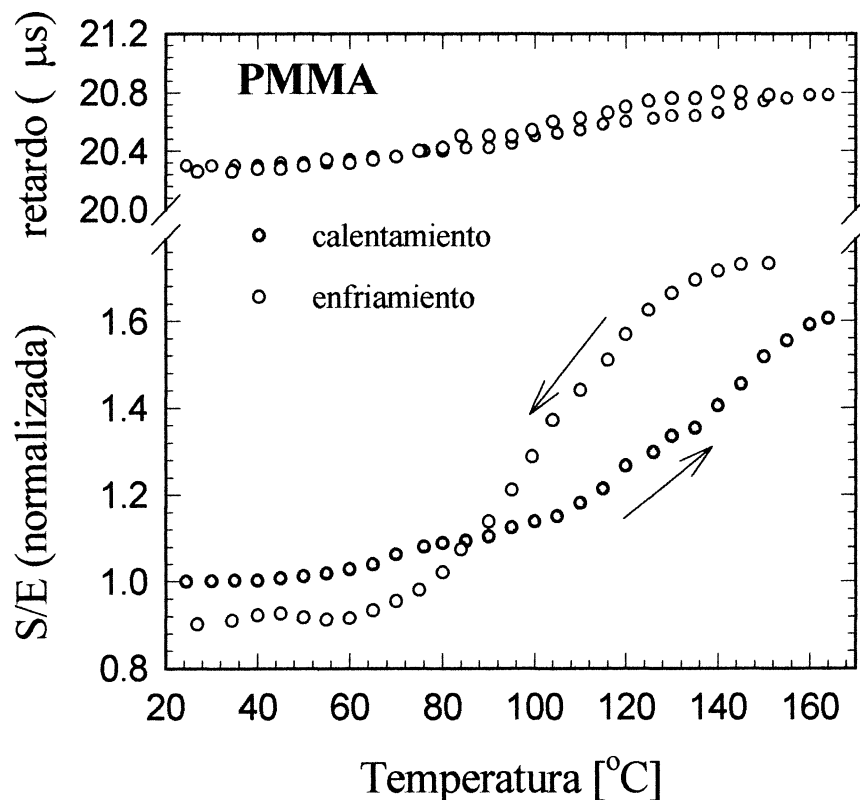


Figura 3.9(a): Amplitud de la señal Fotoacústica y retardo temporal como función de la temperatura para PMMA. Parte superior: retardo entre el pulso del láser y el arribo de la Señal Acústica; Parte inferior: S/E normalizada

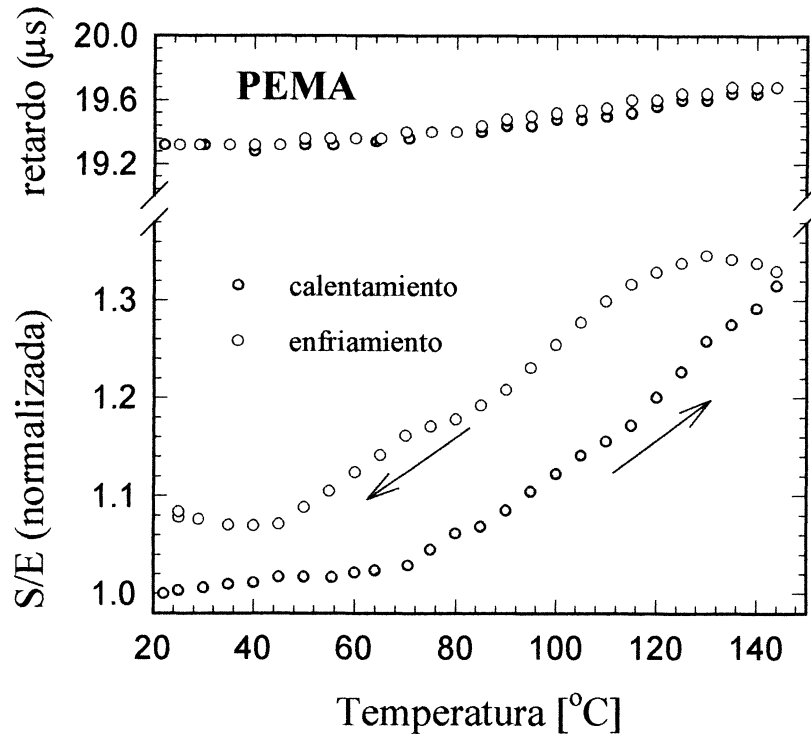


Figura 3.9(b): Amplitud de la señal Fotoacústica y retardo temporal como función de la temperatura para PEMA.

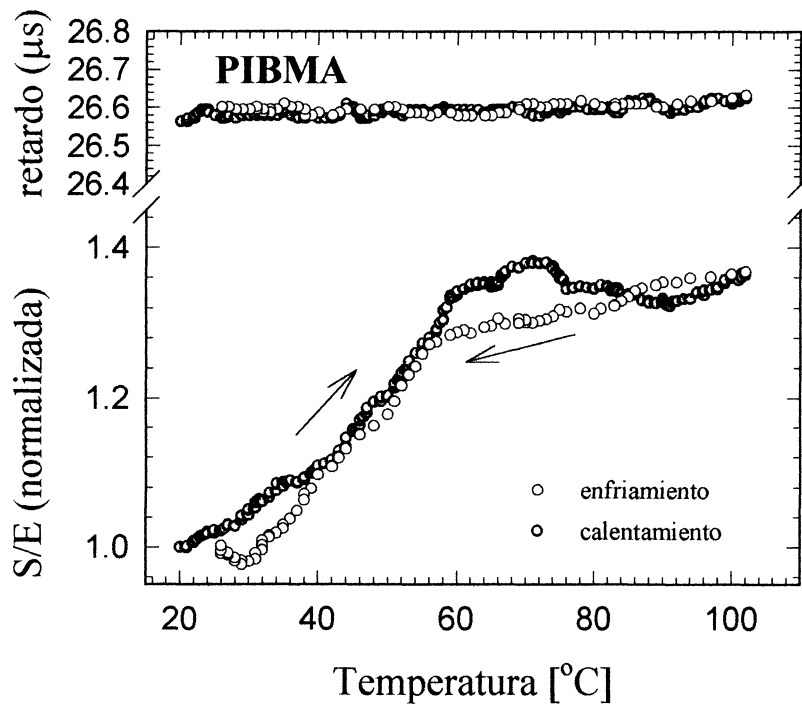


Figura 3.10: Amplitud de la señal Fotoacústica y retardo temporal como función de la temperatura para PIBMA.

3.6 Calorimetría Diferencial en Polímeros Dopados

3.6.1 Introducción

La calorimetría, comprende la medición directa de calor y da acceso a las energías de transformaciones y combinaciones. Su aplicación es universal, debido a que, rara vez un sistema es alterado sin que se produzcan variaciones en sus estados energéticos.

El método no es específico, y es apropiado para sistemas simples, tal como un gas o una solución ionizada, como también para sistemas heterogéneos, tal como estructuras metálicas. Puede ser usado de dos formas: fundamentalmente para su propósito primario de obtener un balance energético, pero también como un método analítico o como un criterio de progreso de una reacción.

Las cantidades termodinámicas obtenidas por medición directa son: entalpía (H), calor específico (c), y capacidad calorífica (C), por los cuales podemos obtener otros valores tales como la entropía (S) o la energía interna (U). Sus aplicaciones son extremadamente variadas:

- Calores de hidratación, disolución, reacción, combustión, determinación de las constantes de equilibrio.
- Mediciones de capacidad calorífica, entalpías de fusión y vaporización.
- Estudios de cambios de fase, caracterización de microporos, evaluación de áreas específicas, demostración y caracterización de heterogeneidades superficiales.
- Estudios de interacciones líquido-sólido y gas-sólido, las cuales inducen transformaciones de las muestras (oxidación, reducción) o a una adsorción (física o química). El uso de calorimetría en adsorción gaseosa es muy común en catálisis.

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es definida como un método en el cual el diferente comportamiento energético entre una sustancia y un material de referencia es medido como una función de la temperatura cuando la sustancia y la referencia experimentan un programa térmico controlado.[Auroux A.]

Los calorímetros diferenciales de barrido pueden ser: (1) de flujo automático, en los cuales, se mide como una función del tiempo, el flujo total de calor intercambiado por el sistema en forma de un potencial termoeléctrico que sea estrictamente proporcional, o (2) de compensación de potencia, en los cuales, referencia y muestra, tienen cada una un

calentador específico; se mide el calor suministrado a una de ellas y de acuerdo al principio de compensación de potencia; se detecta una señal como función de la temperatura, proporcional a la diferencia del calor suministrado a la muestra y la referencia, dH/dt .

3.6.2 Desarrollo Experimental (principios y construcción)

El instrumento usado para realizar estas mediciones es un calorímetro diferencial de barrido marca Shimadzu modelo DSC-50, cuyo diagrama de operación se describe en la figura 3.11.

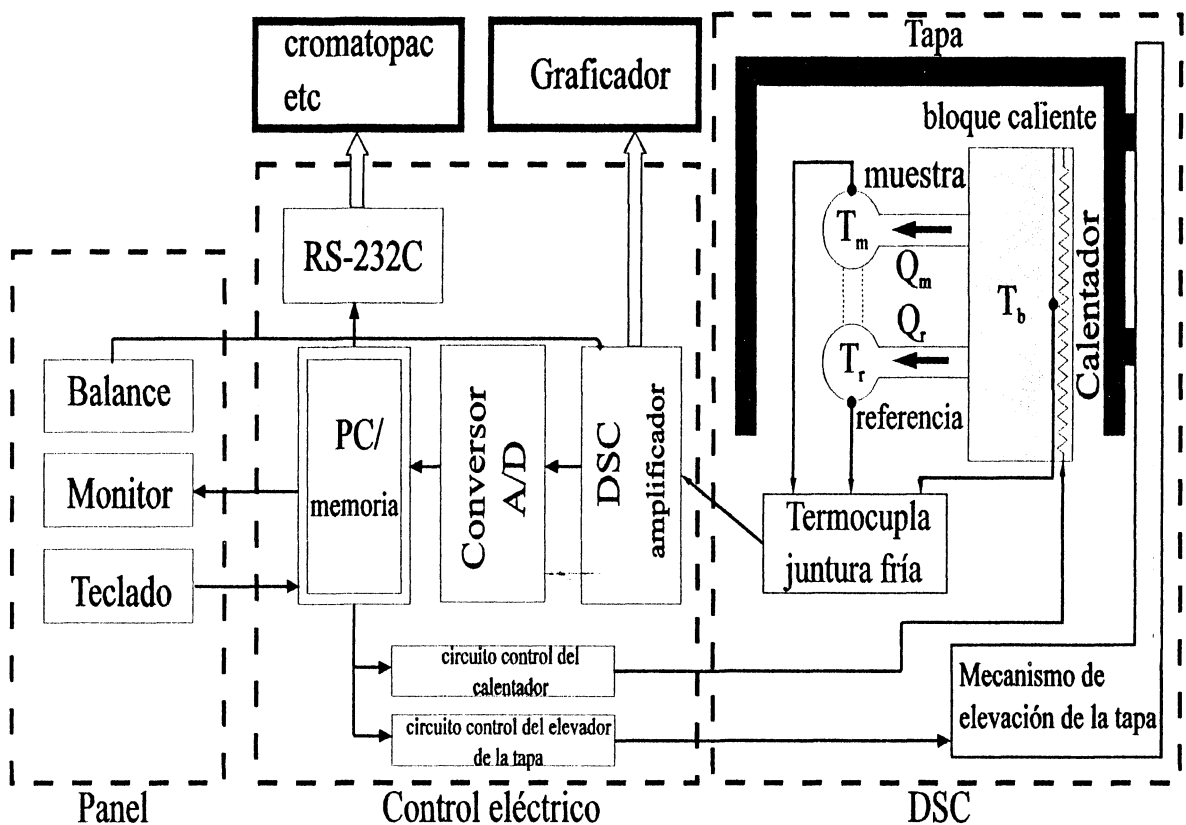


Figura 3.11: Diagrama de bloques del calorímetro diferencial DSC-50.

Mientras se aplica una corriente al calentador, la temperatura (T_b) del bloque se detecta y controla tal que aumente o disminuya de acuerdo a un programa prefijado. Los flujos de calor Q_m y Q_r por unidad de tiempo, desde el bloque a través de la resistencia R hacia la muestra y la referencia, respectivamente, son tales que las temperaturas T_m y T_r aumentan o disminuyen, conforme lo hace la temperatura programada T_b . Al mismo tiempo,

se detectan la temperatura de la muestra (T_m) y la diferencia entre la misma y la referencia (T_r), ($\Delta T = T_m - T_r$).

La sustancia seleccionada comúnmente como referencia, debe ser térmicamente inerte en el rango de temperaturas bajo estudio, en nuestro caso usaremos alúmina. Cuando la muestra es también térmicamente inerte, su temperatura se estabiliza a un valor con una apropiada diferencia de la temperatura de la referencia, en base a la diferencia de capacidad calorífica entre ellas. Esto ocurre después de un transitorio inicial, donde la temperatura sube o baja. La curva obtenida por dibujar la señal ΔT con respecto al tiempo o a T_m , se denomina línea de base.

Supongamos ahora que la muestra presenta una fusión, por ejemplo, mientras la muestra se funde su temperatura permanece constante mientras la temperatura de la referencia continua subiendo. Como resultado ΔT se desviará de los valores obtenidos antes de ocurrir la transición. Cuando la fusión se ha completado, ya que T_m es más diferente a T_b comparada con T_r , un mayor flujo de calor ocurrirá desde el bloque hacia la muestra, a fin de que el estado de equilibrio sea reasumido rápidamente o en otras palabras, ΔT retoma la línea de base.

Variaciones dimensionales en el maquinado del horno y detectores pueden causar una deriva en la línea de base, el DSC-50 posee para la corrección de esta deriva un mecanismo de balance, el objetivo es obtener una línea de base plana paralela al eje temporal dentro del rango de temperaturas de interés. Para una corrección mas fina de la deriva en la línea de base se debe realizar una medición previa colocando dos referencias similares una como muestra y la otra como referencia y programando el mismo ciclo térmico que se utilizará para las muestras, dicha medición será utilizada luego en el procesamiento de los datos para la corrección de dicha deriva.

El DSC-50 usa termocuplas de cromel-alumel para la detección de T_b y T_m , y una termocupla diferencial de cromel-constantán para la detección de ΔT . Una conductividad térmica especial se provee entre muestra y referencia para obtener una línea de base estable.

Un crisol de aluminio se usa como portamuestras el cual es tapado y plegado encerrando las muestras, mientras que un crisol idéntico con cantidad suficiente de alúmina, también plegado, se usa como referencia.

3.6.3 Resultados Experimentales

Los resultados obtenidos por esta técnica para cada polímero, se comparan con sus similares obtenidos por intermedio de la técnica fotoacústica, con el fin de determinar la zona de temperaturas donde se produce la transición vítrea y hallar su temperatura característica.

Dichos resultados se muestran en la figura 3.12, donde se marca la zona donde ocurre el reblandecimiento para cada muestra y se determina el grado de coincidencia entre las dos técnicas, en la determinación de la temperatura de la transición.

Los datos correspondientes a DSC fueron previamente corregidos por línea de base, de la forma explicada con anterioridad, utilizando alúmina como referencia. En los gráficos solo se ha incluido los resultados correspondientes al calentamiento de las muestras, debido a que, en el DSC-50 no se puede controlar la velocidad de enfriamiento, y, en este proceso, no se ha detectado en la señal DSC, alteraciones que puedan entenderse como la transición vítrea del polímero al enfriarse.

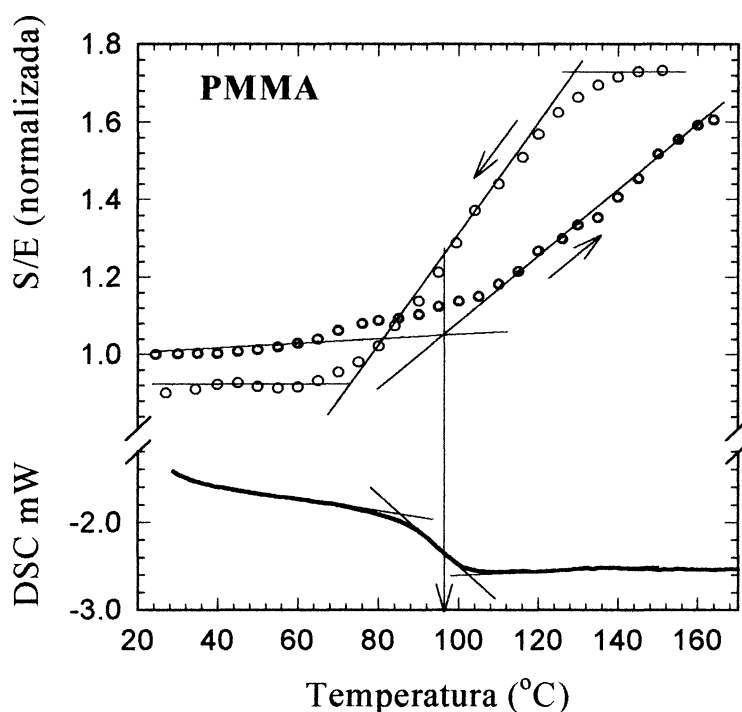


Figura 3.12(a): Resultados experimentales para PMMA, dopado con DR1, parte superior se ve la amplitud fotoacústica normalizada y parte inferior la señal DSC.

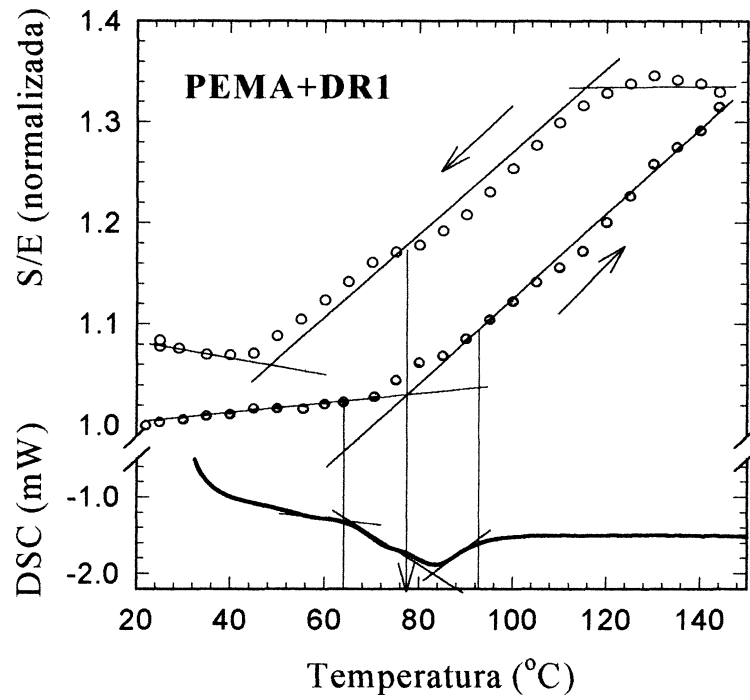


Figura 3.12(b): Resultados experimentales para PEMA, dopado con DR1, parte superior se ve la amplitud fotoacústica normalizada y parte inferior la señal DSC.

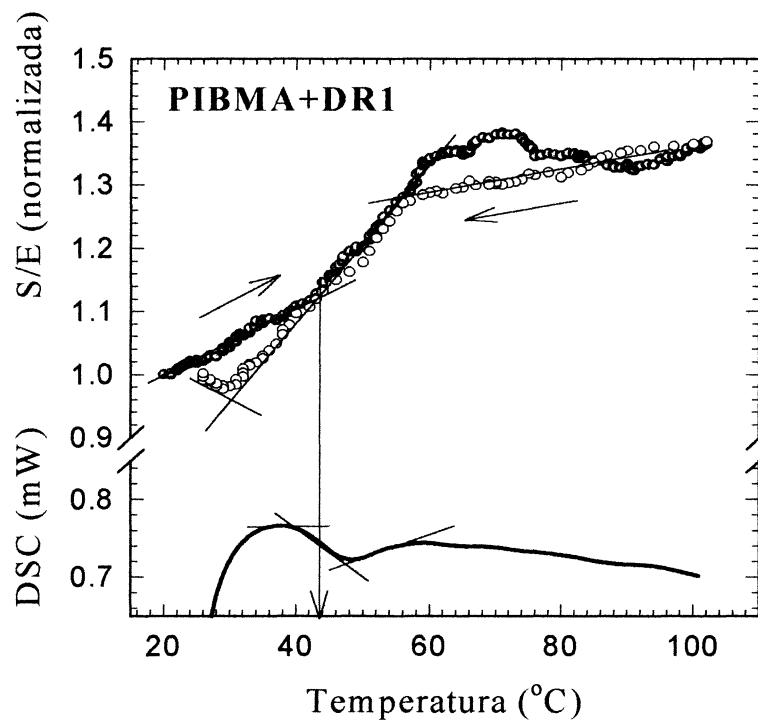


Figura 3.12(c): Resultados experimentales para PIBMA, dopado con DR1, parte superior se ve la amplitud fotoacústica normalizada y parte inferior la señal DSC.

3.7 Estimación de la Energía de Activación.

Las muestras de PIBMA+DR1 han sido estudiadas variando la velocidad de los diferentes ciclos térmicos, estimando la energía de activación del proceso de reblandecimiento por medio del método de Kissinger del “peak shift” en DTA. Este proceso consiste en graficar $\log(T_g^2/v)$ como una función de T_g^{-1} , donde es la temperatura de la transición, y “v” es la velocidad de calentamiento. La pendiente de la línea recta obtenida, determina la energía de activación de la transición.[Kissinger H.E.]

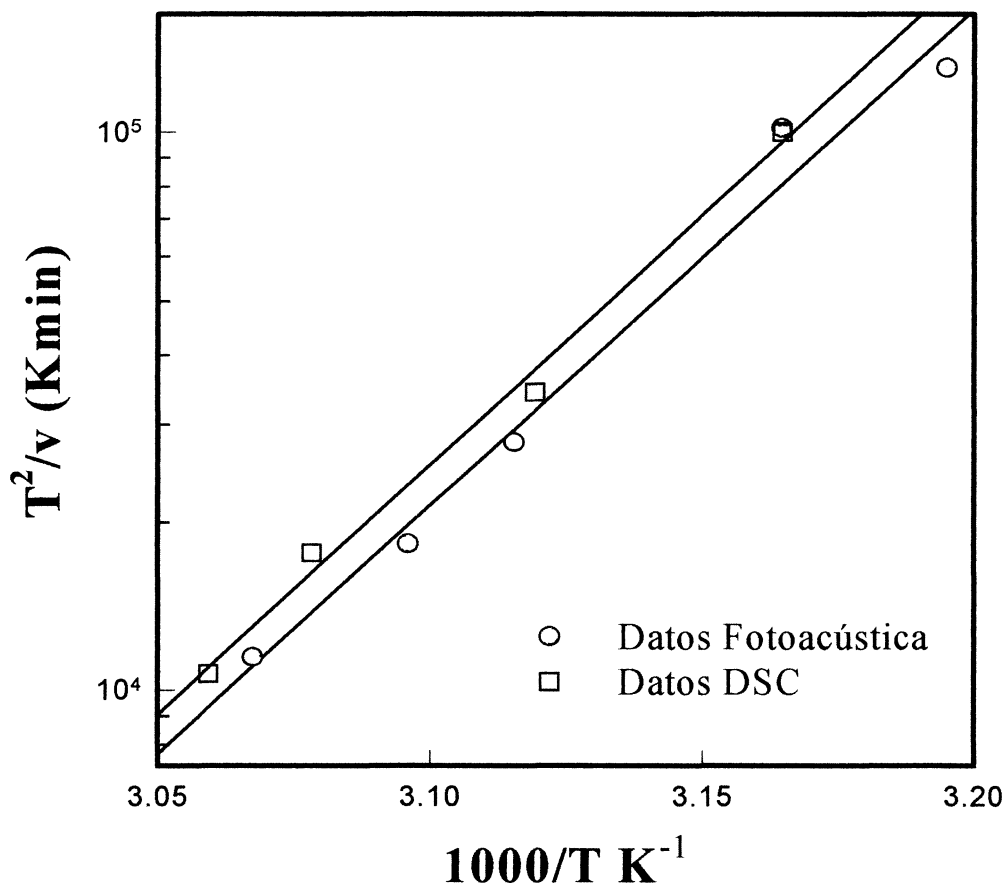


Figura 3.13: Gráficos de Kissinger para la transición vítrea del PIBMA+DR1, determinada por medio de medidas fotoacústicas y calorimétricas. Las pendientes de las rectas de regresión determinan la energía de activación.

En la figura 3.13 se puede ver los resultados obtenidos para el PIBMA dopado con DR1, ya sea por la técnica fotoacústica como por calorimetría diferencial, las pendientes de las rectas de regresión representadas en la figura, determinan una energía de activación de 171.4 ± 9.5 kJ/mol para las medidas de calorimetría diferencial, mientras que para los datos obtenidos por fotoacústica la energía de activación obtenida es de 170.4 ± 13.5 kJ/mol.

3.8 *Discusión y Conclusiones Parciales*

De los resultados obtenidos en la determinación de la temperatura de transición vítrea en polímeros, algunos de los cuales se muestran aquí, podemos extraer las siguientes conclusiones.

Al variar la temperatura de la muestra, la señal fotoacústica sufre cambios importantes, no solo en su amplitud sino además en su velocidad de propagación, dicho cambio puede seguirse a tiempo real, e implica, un corrimiento temporal de la señal. Para las muestras utilizadas en este trabajo, el orden de magnitud de este corrimiento es de aproximadamente $0.5 \mu\text{s}$ (ver figura 3.9a y b) en muestras gruesas, mientras que en películas delgadas (ver figura 3.10) este corrimiento no puede ser detectado, por lo que se concluye que debe ser de menor orden que el error en la medida (aproximadamente $0.1 \mu\text{s}$).

Este cambio en la velocidad de propagación provoca además, variaciones en la figura de interferencia que forman los diferentes trenes de ondas que provienen de múltiples reflexiones viajando sobre la muestra, esto significa que estas señales tendrán un corrimiento mayor que el del primer ciclo debido a un recorrido mayor a través del volumen de la muestra, esto se puede apreciar en la figura 3.6(b) observando como se desplaza hacia la derecha el segundo mínimo de la señal.

Utilizando los datos obtenidos correspondientes al tiempo que transcurre entre el inicio del sincronismo (trigger) y la aparición del primer pico de la señal (parte superior de la figura 3.9 y 3.10), que se denomina retardo de la señal, se puede estimar como varía la velocidad de propagación de las ondas sobre el material en función de la temperatura suponiendo constante el espesor de la muestra. Dichos resultados pueden ser utilizados para corregir los cambios en la amplitud de la señal fotoacústica debido a su dependencia con la

velocidad de propagación de las ondas en el medio, la cual es dada por la ecuación (3.2), además, pueden determinar la zona de temperaturas donde ocurre la transición, debido a que, la velocidad de propagación ondulatoria depende de parámetros como la densidad, módulos de rigidez y compresibilidad del medio (Ver ecuación B.7) los cuales varían cuando el material reblandece.

Para realizar dichos cálculos se obtuvieron las velocidades del sonido a temperatura ambiente en las diferentes muestras y en el sustrato de vidrio. Estas, fueron calculadas fuera del horno, midiendo las variaciones en el retardo de la señal acústica cuando se cambia la distancia entre la zona de incidencia del láser y el detector PZT. En la figura 3.14 se muestra las rectas obtenidas de las cuales se calcula una velocidad del sonido de $C_1 = 2291.9 \pm 0.8 \text{ m/s}$ para el PMMA, de $1951.8 \pm 0.5 \text{ m/s}$ para el PEMA, de $1732.8 \pm 0.5 \text{ m/s}$ para el PIBMA y $5465.0 \pm 6.4 \text{ m/s}$ para el sustrato de vidrio óptico.

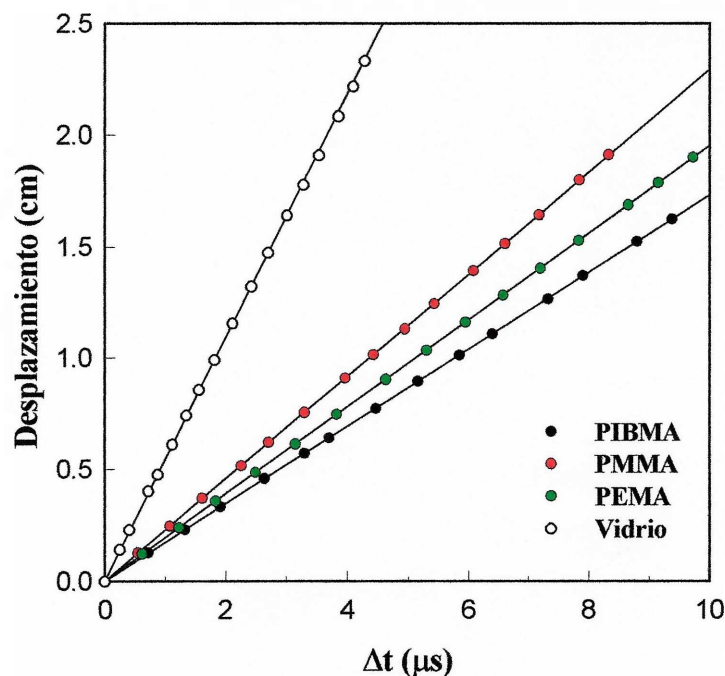


Figura 3.14: Determinación de la velocidad del sonido en los diferentes polímeros y en el sustrato de vidrio a temperatura ambiente

Utilizando estos datos, se corrigen los cambios en la señal acústica debido a las variaciones en la velocidad del sonido en la muestra, la figura 3.15 nos muestra la señal acústica para el PMMA, sin corregir y corregida por el cambio en la velocidad del sonido ambas normalizadas al valor inicial, se puede apreciar que, la forma de la curva S/E en

función de la temperatura es similar, sin variar la determinación de la zona donde se produce la transición vítrea.

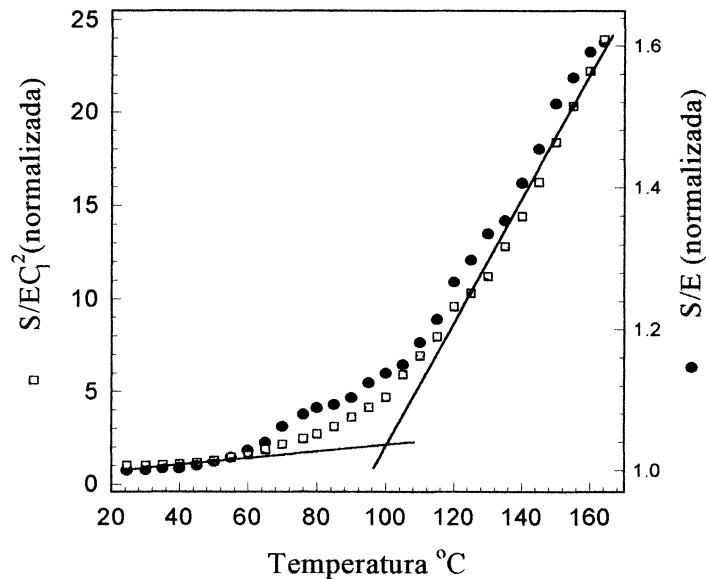


Figura 3.15: Señal acústica para el PMMA, sin corregir y corregida por el cambio en la velocidad del sonido

Como dijimos anteriormente el reblandecimiento del polímero provoca que el espesor de la muestra cambie en el proceso debido a la presión ejercida por los vidrios que la encierran. Después de un ciclo térmico completo el retardo puede no volver al estado inicial estabilizándose, a temperatura ambiente, en un valor menor que el inicial (ver parte superior figura 3.9a), este acercamiento neto de la señal debe ser atribuido a la disminución del camino de la misma en el polímero, midiendo con un tornillo micrométrico, el espesor de la película de PMMA antes y después del tratamiento térmico se obtiene un cambio de espesor de aproximadamente 0.11mm, dividiendo por la velocidad del sonido para el PMMA tenemos una disminución del tiempo de retardo de aproximadamente 0.05 μ s, cantidad que coincide con los datos obtenidos experimentalmente.

Este resultado afirma la suposición que, para una película gruesa, ópticamente opaca, la primer señal acústica detectada, se genera en la superficie del polímero y se propaga por el espesor de la muestra hasta alcanzar el sustrato que la transmite hacia el detector, sufriendo una refracción, producto del cambio de velocidad de propagación en los medios.

Para una película delgada (ópticamente fina) la primer señal acústica detectada, corresponderá a la que se genera en el volumen adyacente al sustrato, aunque para una película del orden de $1,5 \mu\text{m}$ de espesor como las usadas aquí, las señales provenientes de las dos superficies de la película estarán retrasadas una respecto la otra, por un intervalo de tiempo del orden del tiempo de tránsito transversal de la onda acústica en la muestra, el cual se calcula para las tres muestras de la figura 3.3 siendo menor a un nanosegundo en todos los casos, por lo tanto se puede considerar que, la fuente acústica es un disco infinitamente delgado.

Con el objetivo de analizar las propiedades de la señal acústica, en particular sus modos de propagación en el sustrato y su dependencia con la temperatura, se montó sobre el sustrato de vidrio (ver figura 3.4b) otro detector piezoeléctrico, de similares características al descrito anteriormente (ver Apéndice B2) apretándolo contra la superficie lateral del sustrato perpendicularmente a la misma y a 1.5 cm del extremo exterior al horno aproximadamente. Entre el detector y la superficie del sustrato se colocó una fina capa de vaselina sólida para mejorar el acople acústico entre las superficies. Las señales obtenidas por ambos detectores fueron amplificadas por un factor 800 y se muestran en la figura 3.16 para una muestra de PMMA+DR1.

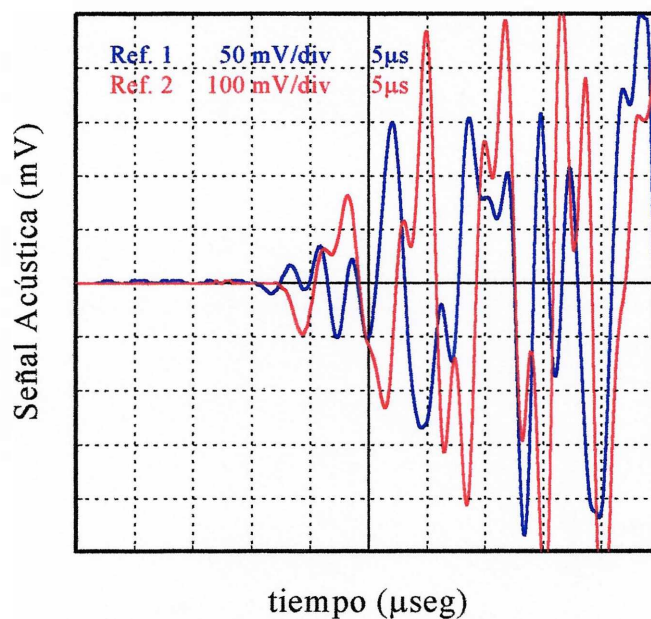


Figura 3.16: Señales obtenidas del osciloscopio usando dos detectores simultáneamente, posición transversal (Rf 1: línea azul) y posición longitudinal (Rf 2: línea roja)

Como se puede observar ambas señales poseen el característico resonar del piezoeléctrico con frecuencias similares, el intervalo de tiempo de inicio entre ambas se correlaciona muy bien con el tiempo que tarda la onda en viajar del primer al segundo detector, mientras que la amplitud del primer pico a pico de la onda fotoacústica es aproximadamente 9 veces mayor en la detectada longitudinalmente (S_L) que en la transversal (S_T), por este motivo se elige la detección longitudinal como se describe en la sección 3.5. Con respecto al comportamiento de cada una de ellas en un tratamiento térmico, en la figura 3.17 se puede observar a S_L y S_T como función de la temperatura de una muestra de PMMA+DR1 sometida a una rampa de calentamiento de 10°C/min. En dicha figura podemos apreciar un comportamiento totalmente contrario de S_T respecto a S_L en la zona de la transición vítrea, de ello podemos inferir que la señal S_T puede ser generada principalmente por los esfuerzos dipolares tangenciales a la superficie los cuales se anulan cuando el polímero reblandece, mientras que la señal S_L será generada principalmente por esfuerzos normales a la misma los cuales no se anulan en el reblandecimiento.

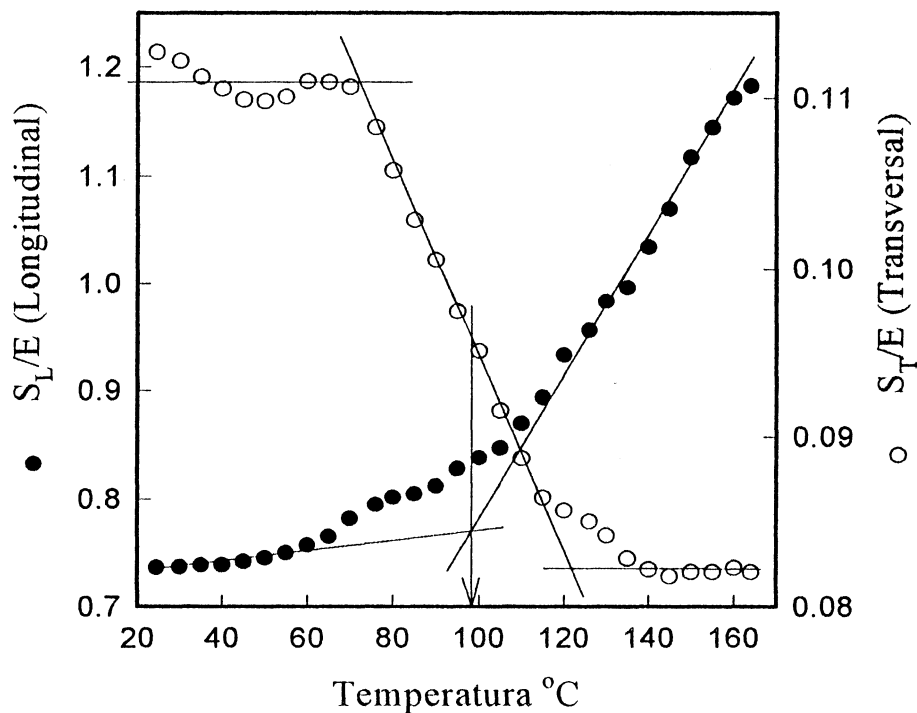


Figura 3.17: Señal fotoacústica longitudinal y transversal medidas simultáneamente para una muestra de PMMA+DR1 sometida a una rampa de temperatura de 10 °C/min.

Del análisis comparativo del comportamiento en función de la temperatura de la señal fotoacústica y la señal de DSC, se puede inferir que, la zona de transición vítrea corresponde en el calentamiento a un cambio en la pendiente de la señal fotoacústica, como se ejemplifica en la figura 3.12, mientras que en el enfriamiento las muestras presentan un comportamiento diferente, coincidiendo la zona de la transición vítrea con la zona donde la señal sufre un cambio tipo escalón, pudiendo establecer, en este caso, la temperatura de transición vítrea como la temperatura a la mitad del cambio.

Tomando en cuenta esta comparación se determina la temperatura de transición vítrea para las diferentes muestras. A partir de la figura 3.12 se obtiene que la temperatura de transición vítrea del PMMA+DR1 será por el método fotoacústico de aproximadamente 96°C mientras que, para el PEMA+DR1 tendremos, por el mismo método, una temperatura de transición de 78°C, estos resultados coinciden bien con los datos hallados por DSC, siendo las temperaturas de transición en este caso de 95°C y 79°C para el PMMA y el PEMA respectivamente.

La dependencia de la señal fotoacústica con respecto a la temperatura en las muestras de PIBMA, registra un marcado incremento cuando se eleva la temperatura por encima de los 90°C aproximadamente, en la figura 3.18 se puede observar los cambios típicos que se registran en la señal cuando se calienta la muestra hasta 130°C.

Esta muestra fue además analizada por la técnica de DTA (Differential Thermal Analysis) utilizando un analizador térmico diferencial marca Shimadzu modelo DTA-50, dichos resultados se muestran en la figura 3.18 en línea azul, también se observan los resultados de DSC en línea roja, siendo la velocidad de calentamiento en todos los casos de 6°C/min. Como se puede apreciar las tres técnicas coinciden bien en la determinación de la temperatura de transición vítrea de alrededor de 52°C. Llama la atención que, para DTA se observa una oscilación de la señal a temperaturas entre 80 a 90°C rango en el cual comienza el incremento en la señal fotoacústica, mientras que en dicho rango no se detectan variaciones en la señal DSC. Por lo cual sería importante en un futuro establecer las causas de esta incongruencia, sean metodológicas o propias de la muestra, ya sea en especial por la existencia de impurezas o solvente residual en la matriz del polímero.

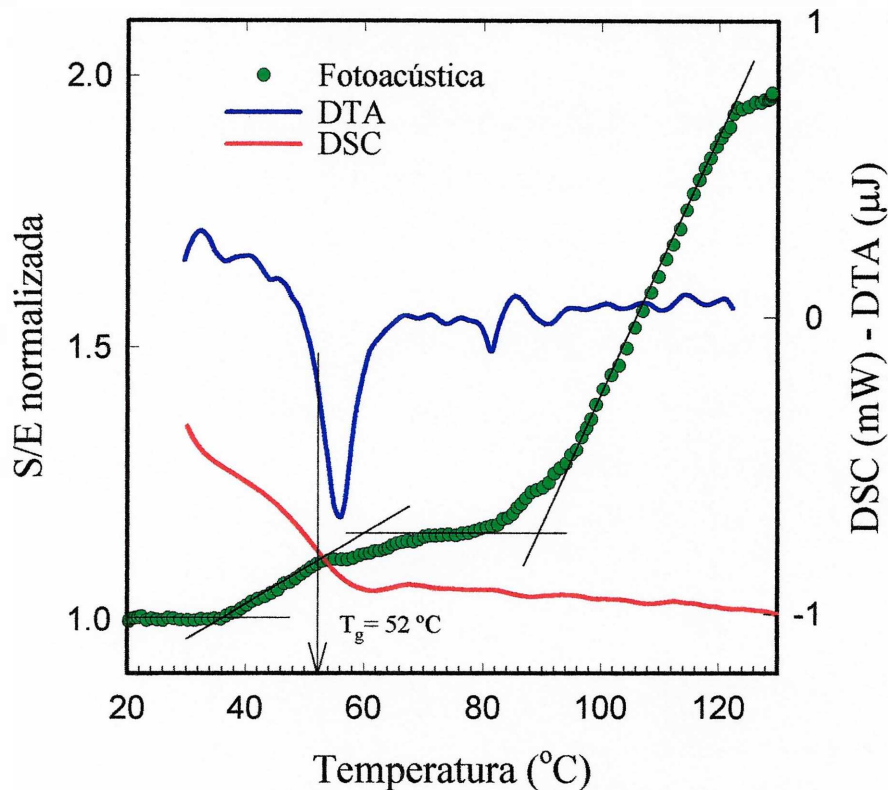


Figura 3.18: Variación de la señal acústica para una muestra de PIBMA+DR1 para un calentamiento hasta 130°C. Las líneas continuas corresponden a idénticas muestras medidas por las técnicas de DSC y DTA (Análisis Térmico Diferencial), todas medidas a una velocidad de calentamiento de 6°C/min.

La técnica fotoacústica usada para la detección de la transición vítrea en polímeros, se basa en el método de acople directo debido a las características del sustrato y el acople de la muestra y detector al mismo, posee las siguientes ventajas:

- a) La gran sensibilidad de la técnica fotoacústica y el excelente acople acústico que proporciona el portamuestras permiten obtener una muy buena señal aún en películas de pocos micrones de espesor como las obtenidas para el desarrollo de esta tesis. En nuestro caso se obtuvo una relación señal ruido no menor a 10 para películas delgadas y a 40 para películas gruesas, mientras que las especificaciones del calorímetro diferencial estipula una mínima sensibilidad de detección a $S/N = 5$, por lo cual tenemos un método muy sensible con mínima cantidad de material.
- b) Las variaciones relativas de la señal permiten la detección de la transición vítrea en polímeros, como así también las variaciones del retardo de la misma permite el cálculo de la velocidad del sonido en las muestras y su dependencia con la temperatura. En este último

caso el porta-objeto debe ser mejorado para evitar las variaciones en el espesor de la muestra cuando se produce el reblandecimiento de la misma.

c) Esta técnica puede ser utilizada en todo tipo de materiales ya sean sólidos o líquidos, sean opacos como transparentes y de forma variada ya sean películas, polvos, cintas, etc., con un requerimiento mínimo de material.

d) Debido a las bajas energías requeridas, el láser pulsado de Nd³⁺-YAG usado aquí, puede ser reemplazado por uno más chico y compacto, como ser un sistema bombeado por diodos. De esta forma, el método desarrollado puede convertirse en un sistema compacto, y ser usado para estudio "in situ" e incorporado dentro de equipos mayores, tales como microscopio electrónico, difractómetro de rayos X o calorímetros de barrido.

3.9 Bibliografía

Auroux A., *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solids Materials*", Edit: Boris Imelik y Jacques C. Vedrine, Cap. 22: *Thermal Methods: Calorimetry, Differential Thermal Analysis, and Thermogravimetry*, Plenum Press, New York (1994).

Clark J.B., Hastie J.W., Kihlberg H.E., Metselaar R. Y Thackeray M.M., "Definitions of term relating to phase transitions of the solid state"(IUPAC Recomendations 1994), *Pure & Appl. Chem.*, 66, 3, (1994)577-594.

Ferry J.D., "*Viscoelastic Properties of Polymers*" (John Wiley & Sons, New York, 3rd edition, 1980) Ch 11, pp. 264-315.

Hutchins D.A., "Mechanisms of pulsed photoacoustic generation", *Can. J. Phys.*, 64, (1986)1247-1264.

Kissinger H.E., "Variation of peak temperature with heating rate in Differential Thermal Analysis", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57, 4, (1956)217-221

Kovacs A.J., "Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique", *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, Bd. 3, S. 394-507(1963).

Kreuzer L.B., *J. Appl. Phys.*, 42, (1971)2934.

Lee W.A. y **Knight G.J.**, "The glass transition temperatures of polymers", *Polymer Handbook*, J.Brandrup y E.H. Immergut, Interscience Publisherst, 1^{ra} Edición, (1966)III-61.

Nelson K.A., **Miller R.J.D.**, **Lutz D.R.** y **Fayer M.D.**, "*J. Appl. Phys.*", 53, (1982)1144.

Patel C.K.N. y **Tam A.C.**, "Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter", *Rev. Mod. Phys.*, 53, 3, (1981)517-550.

Rosencwaig A., "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", *Chemical Analysis (N.Y.)* Vol. 57 (1980).

Rosenwaig A., *Opt. Commun.*, 7, (1973)305.-

Tam A.C., "Applications of photoacoustic sensing techniques", *Rev. Mod. Phys.*, 58, 2, (1986)381-431.

Capítulo 4

Transiciones de Fases en Aleaciones Metálicas Amorfas.

- 4.1 *Introducción*
 - 4.2 *Fotoacústica en Metales Amorfos*
 - 4.2.1 *Desarrollo Experimental*
 - 4.2.2 *Señales Obtenidas*
 - 4.2.3 *Resultados Experimentales*
 - 4.3 *Discusión y Conclusiones*
 - 4.4 *Bibliografía*
-

4. Transiciones de Fases en Aleaciones Metálicas Amorfas.

4.1 Introducción

La estabilidad de metales amorfos puede ser determinada por mediciones térmicas. Cuando un metal amorfo es calentado por encima de su temperatura de transición vítrea, este experimenta primero una transición de segundo orden de vidrio a líquido sobreenfriado y posteriormente una transición de primer orden de líquido a cristal [Scherer, G.W.- Baxi, H.]. Los cambios estructurales son detectados usualmente por Rayos-X o difracción de neutrones, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) o medidas de resistividad eléctrica.

La estabilidad de la fase amorfa y las energías de activación para las transiciones están determinadas por la cinética de transformación, que es, el retardo antes que ocurra la transición, después de calentar la muestra por sobre la temperatura crítica. Cuando se somete las muestras a un recosido isotérmico, la energía de activación se determina a partir de los esquemas de Arrhenius, mientras que, a velocidades de calentamiento constantes, se determina a partir de los esquemas de Kissinger, como se vio en el capítulo anterior.

En este capítulo aplicaremos la técnica basada en el efecto fotoacústico para la determinación de transiciones de fase en aleaciones metálicas. Trabajos anteriores relacionados con la caracterización fotoacústica de transiciones de fase, constan de una lámpara o un láser continuo de baja potencia chopeados y una celda de gas con un micrófono [Siqueira, M.A.]. Esta técnica requiere un volumen muy pequeño de gas en contacto con la muestra y el micrófono [Vargas, H.], este requerimiento es difícil de lograr

cuando el micrófono debe ser colocado lejos de la muestra, fuera de la región de control de temperatura, llevando esto, a diseños muy sofisticados [Fernández, J.; Pichon, C.].

En nuestro caso se usó un láser pulsado como fuente de excitación. La generación de ondas acústicas en fase condensada, por medio de un láser pulsado, es una técnica que ha sido usada extensamente para la caracterización de materiales [Ver Ref. A].

Aquí, la excitación del láser actúa solamente como fuente de ondas acústicas, entonces la energía del pulso debe ser siempre lo suficientemente baja para evitar calentamiento o cambios en la superficie irradiada.

A fin de demostrar la validez de la técnica desarrollada, fue aplicada al estudio de los procesos de cristalización de la aleación amorfa Mg-Zn ($Mg_{70}Zn_{30}$). Esta aleación fue seleccionada por que ha sido completamente estudiada y posee un número grande de publicaciones anteriores, que permiten una comparación fiable con los resultados. Esta aleación presenta una estructura eutéctica a la composición usada, y posee una fase de equilibrio a alta temperatura $Mg_{51}Zn_{20}$ (Mg_7Zn_3) que ha sido caracterizada por Higashi [Higashi, I.]. La muestra se hace amorfa después de un rápido enfriamiento a partir del fundido [Boswell P.; Calka, A.(1977)], con un orden de corto alcance semejante a la fase cristalina del Mg_7Zn_3 [Rubin, H.; Ito, M; Andonov P.(1987)]. Según Andonov [Andonov P.(1989)] este estado es en realidad descrito por la coexistencia de una fase desordenada semejante al estado líquido y agregados con algún orden, los cuales, no han todavía cristalizado. La fase amorfa es solamente marginalmente "estable" [Calka, A. (1986)] y diferentes autores han hallado temperaturas de transición algo diferentes, dependiendo de la historia térmica del material [Pichon, C; Suck, J.B.]. La cristalización al calentar ha sido descrita por varios autores [Calka, A (1977); Boswell, P.; Ito, M.; Matsuda, T.; Shiotani, N.] y ha sido determinada la energía de activación para la cristalización [Boswell, P.; Shiotani, N.].

Para caracterizar la aplicación de la técnica de fotoacústica pulsada a este tipo de muestras, se midieron simultáneamente señales de conductividad eléctrica y fotoacústicas, durante ciclos térmicos diferentes, desde temperatura ambiente hasta 300 °C aproximadamente, identificando completamente las transiciones de fases más importantes que ocurren en este material. También fue medida las energías de activación de la transición y la velocidad de sonido en la fase amorfa y cristalina.

La generación de señales fotoacústicas y cambios con la temperatura, es discutida en términos de los cambios en los parámetros termodinámicos de las muestras.

En este capítulo se muestra, por lo tanto, como la técnica fotoacústica puede ser utilizada en aleaciones amorfas para la caracterización de temperaturas de cristalización y la determinación de las energías de activación para las transiciones. Se puede ver que, los cambios en la señal fotoacústica generada por pulsos láser de baja energía (<200 mJ), son una prueba sensible para detectar la cristalización de una muestra metálica amorfa.

4.2 Fotoacústica en Metales Amorfos.

4.2.1 Desarrollo Experimental

La organización experimental usada se muestra en figura 4.1a). La fuente de excitación fue la segunda armónica ($\lambda = 532$ nm) del láser Nd³⁺-YAG marca Continuum Surelite II, proveyendo pulsos de 7ns de ancho a una velocidad de repetición de 10 Hz, atenuado a menos de 200 mJ, para evitar calentamiento excesivo del material. Las muestras fueron cintas de 20 μ m de espesor, 1 mm de ancho, y cortadas en longitudes desde 1 mm hasta 10 mm aproximadamente, y prensadas entre un sustrato de vidrio en forma de "L" para evitar señales acústicas espúreas, producto de la luz dispersada y absorbida en la superficie del detector [Tam, A.C.] y una cubierta de vidrio en tres partes como lo muestra la figura 4.1b), para asegurar un buen contacto acústico y eléctrico. El brazo corto del sustrato fue situado adentro del horno, y el final del brazo largo fuera del mismo.

La amplitud del pico a pico de la primer oscilación acústica detectada (S) fue estudiada como una función de la temperatura. Las señales acústicas fueron amplificadas (x800), y posteriormente procesadas por un osciloscopio digital (Textronix 2340A) que toma muestras a razón de 10^8 muestras por segundo, con una resolución de 8 bits por punto.

La temperatura del horno fue controlada entre temperatura ambiente y 300°C con velocidades de calentamiento entre 1 °C/min. y 15 °C/min. La temperatura de la muestra fue medida por una termocupla, montada en el sustrato de vidrio a pocos milímetros de distancia de la misma (Ver figura 4.1b). Las medidas de Energía (E) fueron realizadas con un detector piroeléctrico, usando una placa de vidrio como divisor del haz. Para la medida de resistividad (R), se utilizó el método de cuatro puntas usando muestras de 10mm de largo y contactos eléctricos hechos por hojas de cobre prensadas contra la muestra por

láminas de vidrio como muestra la figura 4.1b), el equipo utilizado para tal medición fué un multímetro digital HP modelo 3478A.

Las medidas de la amplitud de la señal acústica, la energía del pulso, la temperatura y la resistividad, fueron realizadas en forma automática y simultánea, tomando 32 promedios cada 10 segundos. Los datos fueron almacenados en una computadora para su posterior procesamiento.

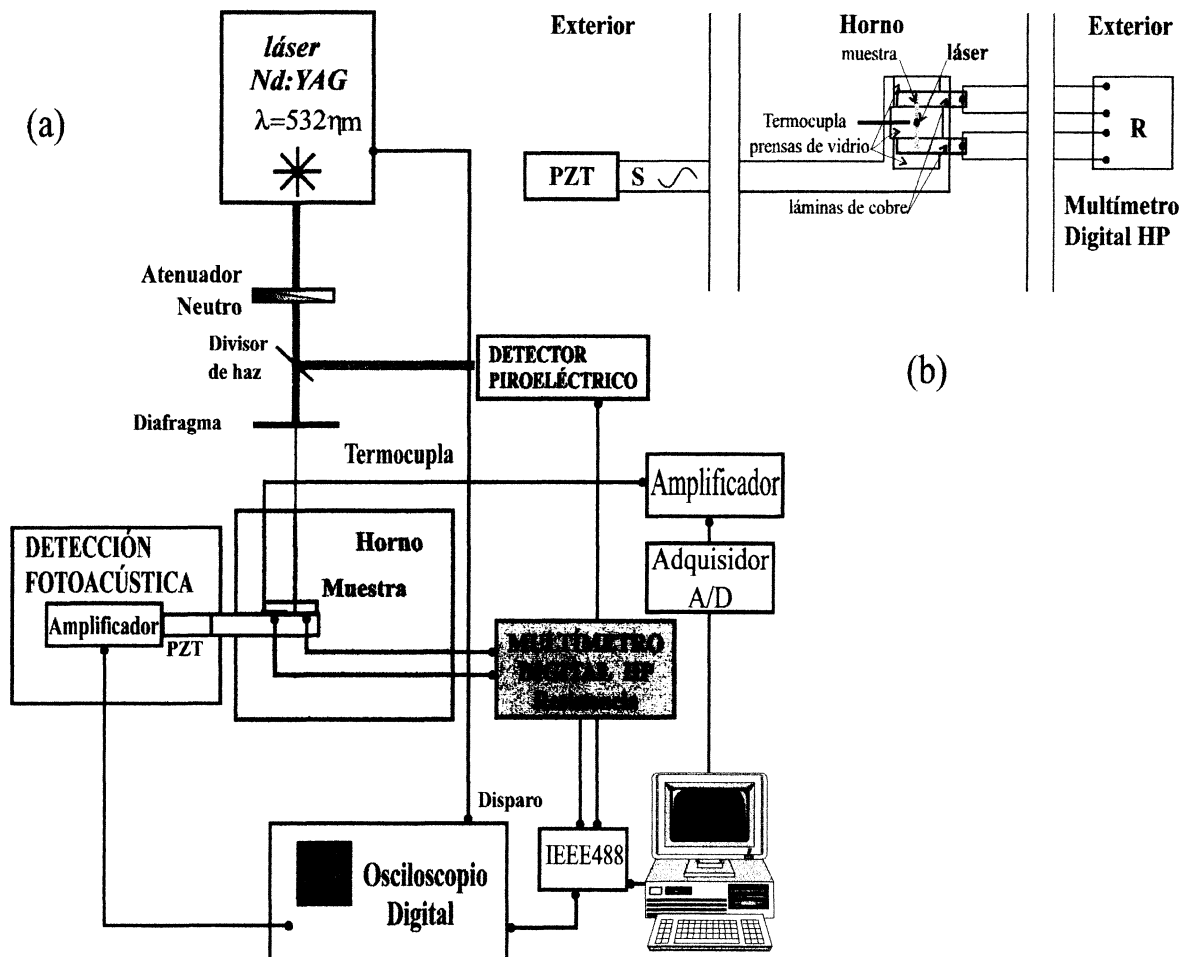


Figura 4.1: a) Esquema experimental, b) portamuestra diseñado para la detección dual de resistencia y fotoacústica

Las muestras ($\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ cercana a la composición eutéctica), fue manufacturada por la técnica del hilado a partir del fundido (melt spinning) [Cahn, R.W.], y por medio de difracción de Rayos X se verificó que el material inicialmente sea amorfo.

4.2.2 Señales Obtenidas

La figura 4.2 nos muestra las señales acústicas obtenidas y los cambios observados en la misma a tres temperaturas diferentes (17°C , 150°C y 250°C). La señal registrada es el resultado de la respuesta del detector a todas las ondas, incluyendo reflexiones y presenta

el característico resonar del cristal piezoelectrico. De aquí en adelante, la selección de la parte de la señal usada para medir, debe ser hecha cuidadosamente. Como se puede ver, excepto la primera parte de la señal, el resto no solamente cambia en amplitud sino también en forma, debido probablemente a efectos de interferencias entre ondas acústicas diferentes, deformaciones de la muestra, etcétera. Tomando esto en cuenta, la amplitud del pico a pico de la primera oscilación fue usada como la señal fotoacústica S , y dividida por la energía de pulso de láser (E) para compensar las fluctuaciones del láser disparo a disparo.

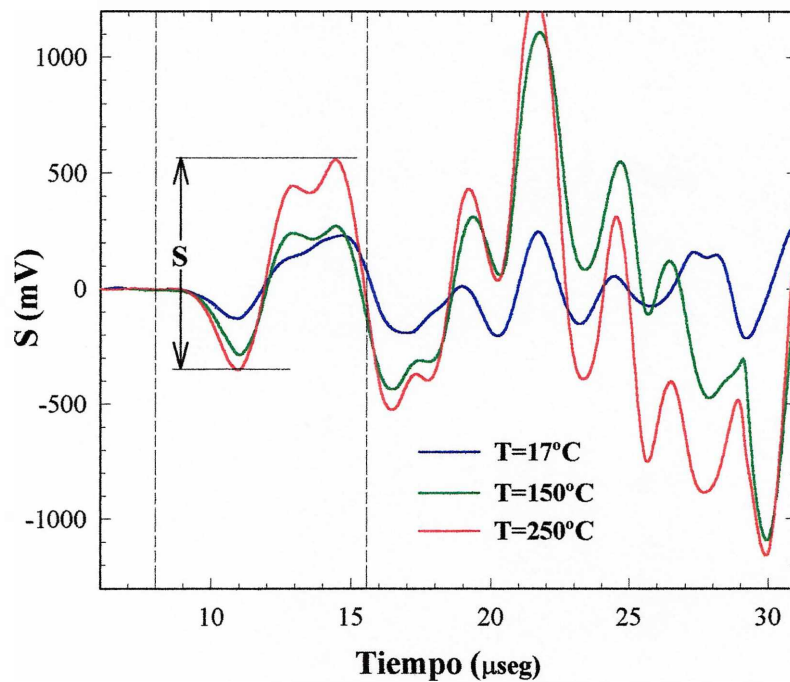


Figura 4.2: Dependencia temporal de la señal fotoacústica a diferentes temperaturas.

4.2.3 Resultados Experimentales

La Figura 4.3 nos muestra una medida simultánea de la señal fotoacústica normalizada S/E y la resistencia R como una función de la temperatura, realizada calentando la muestra a una velocidad de $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En ambos casos se observan cambios en las señales para temperaturas superiores a 85°C (un aumento de S/E y una disminución de R), correspondiente a la cristalización de la muestra, como previamente ha sido reportado en la literatura [Calka, A.(1977); Boswell, P.; Ito, M.; Shiotani, N.]. Después de calentar hasta 300°C , la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente, mostrando la

irreversibilidad de la transición. Ciclos sucesivos de calentamiento y enfriamiento, no muestran más cambios, confirmando la completa cristalización de la muestra.

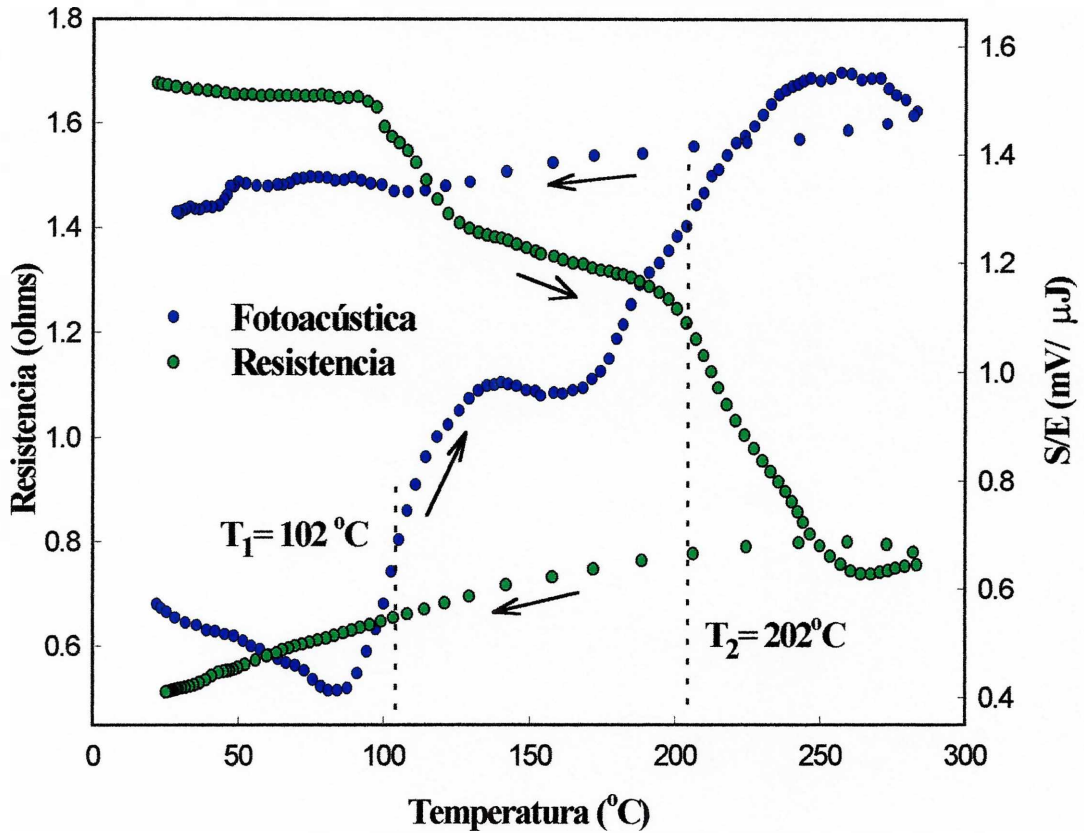


Figura 4.3: Medición simultánea de la resistencia y la señal fotoacústica normalizada (S/E), como una función de la temperatura para la aleación amorfa $Mg_{70}-Zn_{30}$. Las flechas muestran los ciclos de calentamiento (\rightarrow) y de enfriamiento (\leftarrow) respectivamente. La velocidad de variación de la temperatura fue de $9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en ambos procesos.

Ciclos térmicos realizados desde temperatura ambiente hasta 140°C (después de la primera transición), mostraron un comportamiento semejante (cambios solamente en el primer ciclo térmico) consistente con una cristalización completa también en esta etapa. (Ver figura 4.4a)

Por lo tanto dos temperaturas de transición pueden ser fácilmente identificadas, una alrededor de 100°C y la otra alrededor de 200°C .

Para determinar la repetitividad de las medidas, fue realizado un experimento con trozos diferentes de la misma cinta, y realizando el mismo ciclo de calentamiento. Obteniendo curvas semejantes con una reproducibilidad dentro de 5% en los valores de las temperaturas de transición. (Ver figura 4.4b)

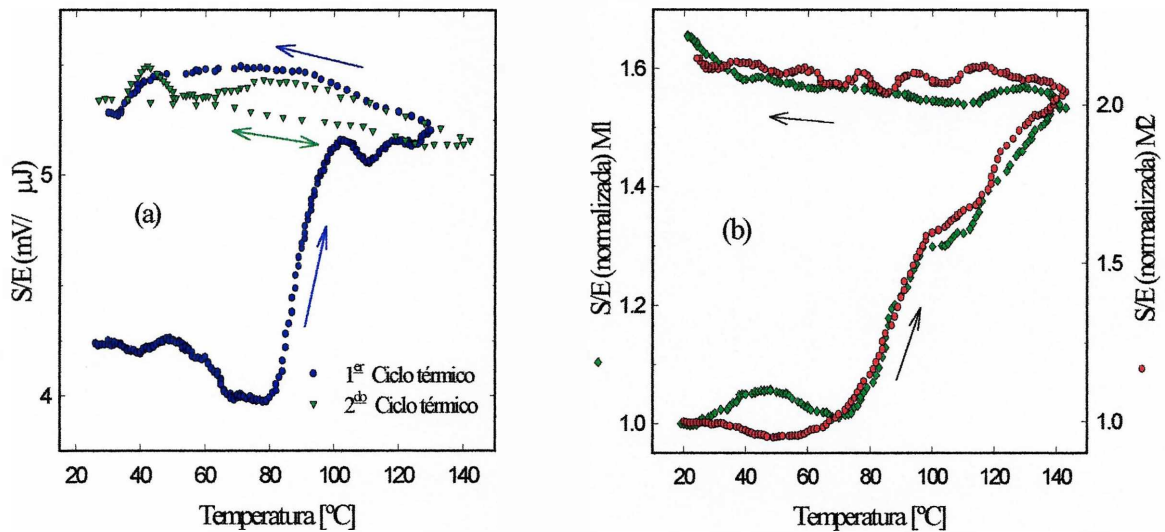


Figura 4.4: (a) Ciclos térmicos realizados a una muestra de $Mz_{70}Zn_{30}$ hasta una temperatura de 140 °C, (b) repetitividad de los resultados determinada sometiendo a dos porciones de una misma muestra a ciclos térmicos similares.

Las energías de activación para los procesos de cristalización fueron estimadas utilizando el método de Kissinger del “peak shift” en DTA. (Ver sección 3.7) [Kissinger, H.E.; Boswell, P.] Dos energías de activación fueron estimadas, correspondientes a los dos pasos de la cristalización.

La figura 4.5 muestra los gráficos de Kissinger correspondientes a los datos obtenidos para velocidades de calentamiento diferentes, entre 1°C/min y 15°C/min. Las energías de activación obtenidas para el dos transiciones son $E_1=153\text{kJ/mol}$, y $E_2=92\text{kJ/mol}$.

Uno de los orígenes posibles de los cambios en la señal fotoacústica es un cambio en la velocidad de sonido, este parámetro no ha sido medido previamente para esta aleación. Con el objetivo para conocer la influencia de los diferentes parámetros en este cambio, la velocidad de sonido fue determinada antes y después de la cristalización de la muestra. Esto fue hecho afuera del horno a temperatura ambiente midiendo el tiempo de llegada de la señal acústica después del disparo del láser, como una función de la distancia entre la zona de incidencia del láser y el detector acústico. La figura 4.6 nos muestra que, la velocidad de sonido en la fase amorfa ($4767\pm 50\text{ m/s}$) es solo un 15% más pequeña que en la fase cristalina ($5562\pm 77\text{ m/s}$).

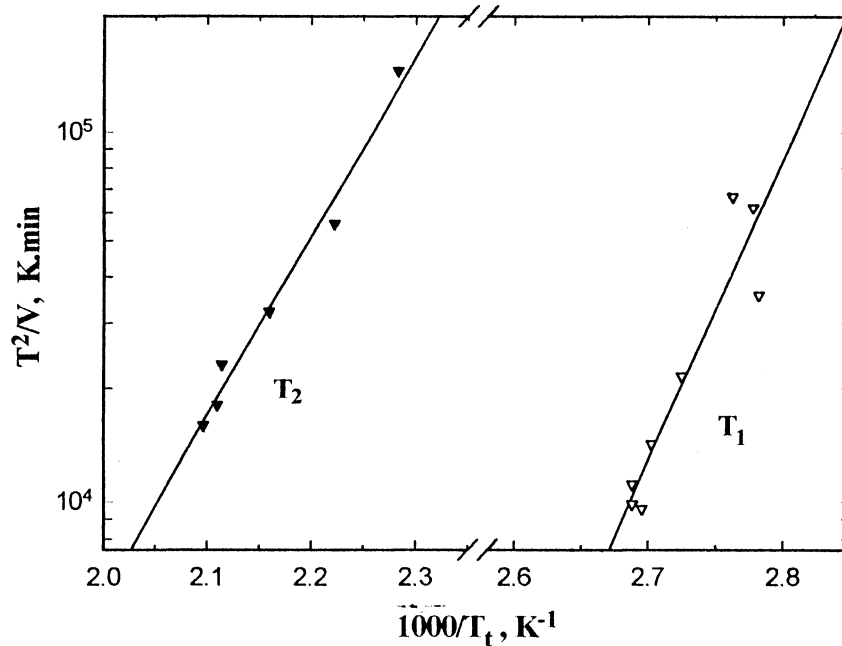


Figura 4.5: Gráficos de Kissinger para los dos pasos del proceso de cristalización del Mg₇₀Zn₃₀. Las pendientes dan las energías de activación correspondientes.

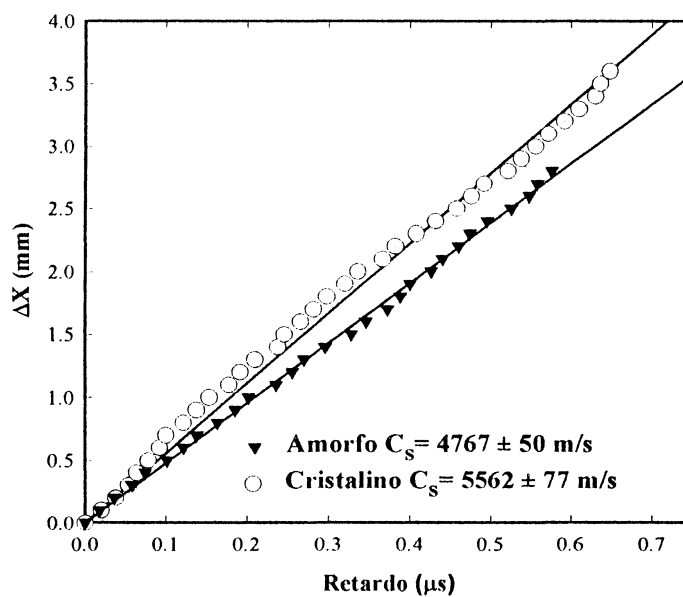


Figura 4.6: Determinación de la velocidad del sonido en las fases amorfa y cristalina. El retardo en el arribo de la señal acústica fue determinado como una función de la distancia entre el lugar de incidencia del láser y la posición del detector PZT.

4.3 *Discusión y Conclusiones.*

El origen de la señal acústica es la onda de presión generada por el calentamiento local del material, después de absorber parte de la energía de láser. La señal detectada depende en una manera complicada de las condiciones geométricas de la excitación y detección del experimento, ya que ondas de volumen y de superficie están acopladas al detector. A pesar de esto, del tratamiento ejecutado por Bunkin y colaboradores, para la generación termoóptica de ondas acústicas en un sólido [Bunkin F.V.], nos da una expresión general para el amplitud del pulso acústico como una función de los parámetros termoelásticos del medio, que puede ser expresada de la forma:

$$S = \frac{\alpha E}{\rho C_p} F(\tau, D) \quad (4.1)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica volumétrica; C_p es la capacidad calorífica a presión constante; E es la fracción de energía del pulso láser absorbida; ρ es la densidad; F es una función de la forma temporal y espacial del pulso de láser y de la geometría de la detección; τ es la duración de pulso de láser, y $D = 2c_s\tau Z/a^2$ es el parámetro de difracción, acústica con c_s la velocidad de sonido; Z la distancia entre la fuente acústica y el detector, y a es el diámetro de la región iluminada.

A partir de la ecuación (4.1), se deduce que, los cambios en la señal fotoacústica dependerán de las variaciones de la velocidad del sonido, la densidad de la aleación, el coeficiente de expansión térmica o el calor específico en la cristalización. El pequeño cambio observado en la velocidad del sonido (15%), junto con la dependencia suave de F con D , no pueden explicar las grandes variaciones observadas en la señal acústica. El cambio en la densidad entre el estado amorfo y cristalino es también muy pequeño [Andonov, P (1987)(1989)].

Durante la transición de vidrio a líquido sobreenfriado, se espera que C_p y α aumenten durante el calentamiento y a la inversa disminuyan en la transición de líquido sobreenfriado a cristal [Scherer, G.W.; Baxi, H.], por lo tanto de la ecuación 4.1 podemos deducir que el signo del cambio en la señal acústica dependerá de cual de las dos magnitudes tiene el mayor cambio relativo.

Es conveniente en esta etapa resumir resultados anteriores obtenidos por otros autores con esta aleación. El cristalización sobre calentamiento ha sido descrita por varios

autores [Calka, A.; Boswell, P.; Ito, M.; Shiotani, N.; Matsuda, T.], mostrando una primera transición cristalina alrededor de los 87 °C, reflejada por una disminución del orden de 10% en la resistividad eléctrica [Boswell, P.; Ito, M.; Shiotani, N.], y dos picos en medidas de DSC [Calka, A.; Matsuda, T.]. Temperaturas de cristalización más pequeñas fueron halladas por Schaal [Schaal, M] usando dispersión Rayos X para ángulos pequeños y velocidad de calentamiento muy lentas (0.375°C/min). Este primer doblete es asociado con la cristalización polimorfa de los granos muy finos de $Mg_{51}Zn_{20}$, el cual es altamente defectuoso, y un subsiguiente proceso de recristalización a granos más perfectos. Un pico DSC mucho más pequeño, ocurre a temperatura más alta (alrededor de 227°C) debido a la precipitación de algunos Mg.

A partir de los resultados fotoacústicos, la primer transición puede ser asignada a la cristalización del material a $Mg_{51}Zn_{20}$ (detectada como un doblete por medio de DSC). Los resultados obtenidos en medidas de resistividad eléctrica son semejante a los publicados previamente [Calka, A.; Matsuda, T.], convalidando la interpretación de los cambios obtenidos en la señal fotoacústica. De la ecuación (4.1), el aumento de la señal fotoacústica en el proceso de cristalización, indica que el cambio en C_p es el mecanismo dominante envuelto en esta transición. Esto es consistente con el reporte de resultados hecho por Andonov y colaboradores [Andonov, P (1989)], que, en sus estudios de difracción, no halló un cambio importante en el coeficiente de expansión térmica, en este rango de temperaturas.

A partir de trabajos nombrados previamente, las energías de activación de los dos picos del doblete DSC fueron determinadas como 160kJ/mol y 120kJ/mol [Boswell, P.]. Shiotani y colaboradores [Shiotani, N.] determinó la energía de activación para composiciones diferentes de Mg. entre 69% y 72% por medio de gráficas de Arrhenius, usando los cambios en la resistividad eléctrica, obteniendo valores entre 150kJ/mol y 130kJ/mol. Calka [Calka, A.] mostró que la energía de activación depende de la composición y envejecimiento de la muestra. Con la técnica de Fotoacústica solamente una energía de activación ($E_1 = 153kJ/mol$) fue determinada con un valor consistente con los datos obtenidos de los trabajos previos publicados para las muestras de $Mg_{70}Zn_{30}$.

La segunda transición detectada, corresponde a la segregación del Mg, como es reportado por varios autores [Calka, A.; Boswell, P.; Ito, M.; Shiotani, N.; Matsuda, T.]. La energía de activación para esta transición no ha sido reportada previamente.

No fue posible determinar la transición vítrea a partir de medidas fotoacústicas, debido probablemente a su proximidad a la temperatura ambiente. Una pequeña disminución en la señal fotoacústica entre temperatura ambiente y 77°C puede ser atribuido al aumento en C_p durante la transición vítrea, pero este resultado no fue lo bastante repetitivo como para determinar una asignación sin ambigüedad. Esto coincide con descubrimientos previos, que mostraron que, cuando se barre con DSC, la transición vítrea endotérmica esta o bien ausente o es extremadamente débil [Calka, A.].

Los aumentos de la señal fotoacústica son un factor del orden de 2 (dos) en la primera transición mientras que la resistividad eléctrica disminuye solamente un 15%, mostrando una sensibilidad menor que el método fotoacústico para esta transición de amorfo a cristal. Esto ocurre debido al gran cambio en C_p para estas transiciones. Para la transición de cristal a cristal, la sensibilidad es semejante, mostrando un cambio relativo del 50% en ambas magnitudes.

De la misma manera como vimos en el capítulo anterior se demuestra aquí, que los cambios en la señal fotoacústica generada por pulsos láser de baja energía (menores de 200mJ), son una prueba sensible a fin de detectar la cristalización de una muestra metálica amorfa.

La técnica desarrollada tiene las ventajas siguientes sobre otros métodos competitivos. Se requiere una mínima cantidad de muestra, y esta puede ser sólido o polvo. Debido a la focalización del láser y a la pequeña profundidad de penetración de la luz, se pueden estudiar películas delgadas amorfas. No se requiere preparación especial de la muestra ni condiciones particulares. tampoco se requiere contactos eléctricos, soldaduras o pegado, ni forma especial de la muestra.

4.4 Bibliografía.

A. Ver por ejemplo: 8th International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Journal de Physique IV, Colloque C7, Vol. 4. C7-545-667. (1994).

Andonov P. y Chieux P., J. of Non-Cryst. Solids, **93**, 331, (1987).

Andonov P. y Chieux P., J. of Non-Cryst. Solids, **108**, 58, (1989).

Baxi H. y Massalski T.B., Mat.Science and Eng., **97**, (1988)291.

Boswell P. Mat. Sci. Eng. **34**, 1 (1978).

Bunkin F.V., Kolomensky A.I. y. Mikhalevich V.G., in "Lasers in Acoustics"chap.IV. Ed. Harwood Academic Publishers, Switzerland 1991.

Cahn R. W., "Metallic Glasses" in Materials Science and Technology vol.. 9. Ed. R.W. Cahn, P. Haasen y E.J. Kramer VCH, New York 1991.

Calka A., J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 1577 (1986).

Calka A., Madhava M., Polk D.E., Giessen B.C., Matyja H. y Vander Sande J.; Script. Metall. **11**, 65 (1977).

Fernandez J., Etxebarria J., Tello M.J. y Lopez Acharri A., J. Phys. D.: Appl. Phys., **16**, 269 (1983).

Higashi I., Shiotani N., Uda M., Mizoguchi T.y Katoh H.; J.Solid State Chem.**36**,225 (1981).

Ito M., Narumi H., Mizoguchi T., Kawamura T., Iwasaki H. y Shiotani N., J. Phys. Soc. Japan, **54**, 1843 (1985).

Kissinger H.E., J.Res.Nat. Bur.Stand.,**57**, 217 (1956).-

Matsuda T. y Mizutani U., Proc. 4th. Int.-Conf. on Rap. Quenched Metals, Sendai, Japón .2, 1315 (1981).

Patel C.K.N. y Tam A.C., Rev. Mod. Phys. **53**, 517 (1981).

Pichon C., Le Liboux M., Fournier D. y Boccara A.C., Appl. Phys. Lett., **35**, (1979)435.

Rudin H., Jost S. y Güntherodt H.J., *J. Non-Cryst. Solids*, **61/62**, 291 (1984).

Schaal M., Lamparter P. y Steeb S., *Z. Naturforsch.* **41a**, 1123 (1986).

Scherer, G.W., "Glass formation and relaxation" en *Materials Science and Technology* vol. 9. Ed. R.W. Cahn, P. Haasen y E.J. Kramer VCH, New York 1991

Shiotani N., Narumi H., Arai H., Wakatsuki K., Sasa Y. y Mizoguchi T.; *Proc. 4th. Int. Conf. on Rap. Quenched Metals*, Sendai, Japan, **2**, 667, (1981).

Siqueira M.A., Ghizoni C.C., Vargas J.I., Menezes E.A., Vargas H. y Miranda L.C.M., *J.Appl.Phys.* **51**, (1980)1403.

Suck J.B., Rudin H., Güntherodt H.S. y Beck H., *J.Phys.C: Sol. State Phys.* **14**, 2305, (1981).

Vargas H. y Miranda L.C.M., *Physics Reports. (Review section of Physics letters)* **161**, 43 (1988).

Capítulo 5

Conclusiones

-
- 5.1 *Conclusiones Generales*
5.2 *Algunas Perspectivas*
-

5 Conclusiones

5.1 Conclusiones Generales

Esta tesis se ha desarrollado en el campo de la física experimental con el objetivo de caracterizar transiciones orden desorden en diferentes materiales amorfos aplicando para ello técnicas alternativas, en todos los casos se han contrastado los resultados obtenidos con los de otras técnicas de uso frecuente en la literatura.

En primer lugar se puede concluir que, mediante la técnica de absorción óptica, se puede determinar el grado de orden logrado en sistemas huésped anfitrión mediante orientación por campo eléctrico corona, midiendo el dichroísmo inducido en la muestra, y que, su posterior seguimiento en el tiempo permite determinar la forma cualitativa de la relajación temporal del colorante en la matriz polimérica en nuestro caso a temperatura ambiente, obteniendo un comportamiento compuesto de dos movimientos con velocidades marcadamente diferentes. Mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos con funciones apropiadas, como en estos casos la función de KWW doble, se calcula los tiempos propios de desorientación de la molécula DR1 en las diferentes matrices, de las cuales solo se obtiene una orientación residual perdurable en el tiempo en PMMA, siendo el valor obtenido para el parámetro de orden S_{∞} , similar al obtenido por medio de generación de segunda armónica para esta muestra.

En segundo lugar, el estudio fotoacústico realizado sobre sistemas huésped anfitrión permite caracterizar la zona de la transición vítrea que estos materiales poseen cuando se eleva su temperatura. Debido a la alta sensibilidad que esta técnica posee se puede estudiar el proceso aunque las muestras sean películas delgadas de pocos micrones de

espesor, o sea con cantidades mínimas de material. La comparación con DSC permite ver la confiabilidad de los resultados obtenidos y poder establecer las ventajas que esta técnica posee frente a otras de uso corriente para la determinación de transiciones de fase.

También se determinó con esta técnica parámetros como la velocidad del sonido en el medio y su variación con la temperatura, lo cual puede ser utilizado además, para la detección de la zona de reblandecimiento del material. Los cambios que sufren los polímeros estudiados al reblandecer, en particular el PIBMA, dificultan en gran manera su estudio por esta técnica, debido a esto, para estos casos se debe mejorar la manera de acoplar la muestra al detector.

En la aplicación de esta técnica a aleaciones metálicas amorfas se determinaron las temperaturas de cristalización y sus energías de activación, las temperaturas de transición son enteramente compatible con las mediciones obtenidas con resistividad eléctrica, mientras que de las energías de activación, solo se tienen datos de la primera transición y no de la segunda. Otro parámetro que se midió por medio de fotoacústica es la velocidad del sonido en fase amorfa y en fase cristalina, este parámetro puede ser tenido en cuenta para comprobar la cristalización de una muestra.

La técnica es simple, de muy fácil implementación y aplicable para todo tipo de material sólido, ya sea polvos, películas delgadas, cintas, etc., las mismas no requieren tratamientos previos ni condiciones especiales, estas ventajas son muy marcadas en el estudio de las aleaciones metálicas, debido a su extrema fragilidad al cristalizarse.

5.2 Algunas perspectivas

La búsqueda de nuevas herramientas de análisis, las cuales posean ventajas, ya sea por mayor simplicidad, confiabilidad, sensibilidad, etc., o menor costo, está en constante desarrollo en el ámbito científico tecnológico.

Ha sido objetivo de esta tesis mostrar las potenciales posibilidades de utilización de técnicas alternativas en el estudio de materiales en estado sólido, las ventajas mostradas en especial por la fotoacústica para seguir procesos térmicos a tiempo real, permite establecer muy buenas perspectivas de aplicación de esta técnica a otros materiales, posiblemente sistemas ternarios como aleaciones amorfas de (Mg-Zn)Sn o (Mg-Zn)Pb entre otras.

Apéndices

-
- A** *Alineación inducida por campo eléctrico*
 - A.1 *Parámetro de orden*
 - A.1.1. Polarización por campo eléctrico
 - A.2 *Bibliografía*
 - B** *Generación y detección de ondas acústicas en sólidos*
 - B.1 *Teoría de generación de ondas acústicas*
 - B.2 *Transductores piezoeléctricos*
 - B.3 *Bibliografía*
-

Apéndice A: Alineación inducida por campo eléctrico.

A1 Introducción - Parámetro de orden

Consideraremos como un campo eléctrico puede producir alineación de las moléculas huésped tanto en un entorno isotrópico como en uno de simetría más baja, como la de un cristal líquido polimérico en su fase orientada. Una suposición importante es que la molécula huésped se asocie con la unidad estructural del anfitrión, de manera que su energía potencial orientacional sea similar a la de la unidad estructural. Esto implica que la molécula huésped no altera significativamente la estabilidad de la fase orientada.

Para hacer una distinción entre las fases isotrópica y orientada mas cuantitativa, usemos un parámetro de orden, el cual será cero en un entorno isotrópico y diferente de cero en el entorno orientado.

La unidad estructural del entorno y las moléculas dopantes tendrán un comportamiento de varillas rígidas; el eje molecular de una varilla se indica con el vector unitario $\hat{\mathbf{A}}$. Las varillas poseen una simetría cilíndrica con respecto de $\hat{\mathbf{A}}$. La dirección promedio de todos los ejes moleculares, se tomará como el eje director de la fase orientada \mathbf{N} , si \mathbf{Z} es el eje del sistema de laboratorio, $\hat{\mathbf{A}}$ puede ser definido por sus ángulos polares θ y ϕ :

$$a_x = \sin\theta \cos\phi, \quad a_y = \sin\theta \sin\phi, \quad a_z = \cos\theta \quad (\text{A},1)$$

El estado de alineación de las varillas puede ser descrito por una función de distribución $f(\theta, \phi)d\Omega$, que es la probabilidad de encontrar las varillas en un pequeño ángulo sólido $d\Omega = \sin\theta$

$d\theta d\phi$ alrededor de la dirección (θ, ϕ) . Para sistemas orientados convencionales se asume que $f(\theta, \phi)$ es independiente de ϕ (quizás incorrectamente para películas delgadas), es decir posee simetría cilíndrica alrededor de \mathbf{N} , por lo cual $f(\theta)$ es todo lo que necesitamos especificar.

Para simplificar se puede asumir que la probabilidad de encontrar varillas (sean dopantes o estructurales) en un ángulo θ con respecto al eje Z o al eje director \mathbf{N} es $f(\theta) \sin\theta d\theta$.

En el caso de un medio isotrópico, todas las direcciones son igualmente probables y por lo tanto:

$$f(\theta) \sin\theta d\theta = \frac{2\pi r \sin\theta r d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \quad (\text{A.2})$$

En un medio orientado hay una alineación preferencial alrededor de \mathbf{N} y $-\mathbf{N}$ y $f(\theta)$ tendrá la forma siguiente:[Williams D.J.]

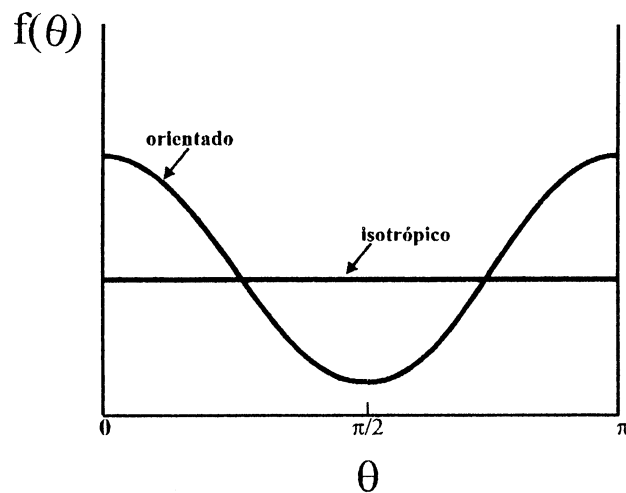


Figura 2,1: función de distribución de varillas para un medio isotrópico y un medio orientado donde $f(\theta) = f(\theta - \pi)$.

Para especificar $f(\theta)$, caracterizaremos la alineación a través de una cantidad numérica relativa como es el parámetro de orden.

La entidad más simple que se puede utilizar es $\langle \cos\theta \rangle$, la orientación promedio del dipolo con respecto a \mathbf{N} .

$$\langle \cos\theta \rangle = \langle \mathbf{A} \cdot \mathbf{N} \rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin\theta d\theta} \quad (\text{A.3})$$

Pero esta cantidad es cero por la razón de simetría especificada anteriormente. El primer multipolo distinto de cero es el proporcional a $\langle \cos^2 \theta \rangle$ definido como,

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (\text{A.4})$$

de manera que si $f(\theta)$ es intensamente aguda alrededor de $\theta = 0, \pi$ (alineación paralela), entonces $\langle \cos^2 \theta \rangle \rightarrow 1$ y $S \rightarrow 1$, y si la orientación es enteramente al azar (como en el caso isotrópico), $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ y $S = 0$. En esta discusión se asume que las moléculas huésped no presentan alineación polar preferencial en las direcciones $\theta = 0$ o π tanto en el medio orientado como en el isotrópico.

A1.1 Polarización por campo eléctrico

Cuando un campo eléctrico externo se aplica sobre estos sistemas, ocurre una polarización debida a deformación de orbitales, a traslación de electrones relativa a cargas positivas y átomos o grupos de átomos relativos a algún otro. Pueden ocurrir también efectos de reordenación cuando el campo eléctrico orienta dipolos permanentes. Entre los efectos que influyen en la obtención y mantenimiento de estructuras ordenadas, los efectos rotacionales dependen fuertemente de los movimientos térmicos de las moléculas (movimiento Browniano), mientras que los efectos traslacionales dependen en menor grado de la temperatura, siendo dependientes de fenómenos intramoleculares. En un medio muy anisotrópico como un cristal líquido orientado, la anisotropía dieléctrica ϵ_a determina, en principio, un parámetro de la alineación macroscópica inducida por campo eléctrico, dada por:

$$\epsilon_a = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} \quad (\text{A.5})$$

donde $\epsilon_{||}$ y ϵ_{\perp} son las componentes de la constante dieléctrica estática paralela y perpendicular a la dirección del vector \mathbf{N} .

La contribución del campo eléctrico al potencial termodinámico es:

$$U(\theta)_n = -\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\mathbf{N} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (\text{A.6})$$

El primer término es independiente de la orientación, pero el segundo favorece la alineación

paralela si $\epsilon_a > 0$ y perpendicular si $\epsilon_a < 0$. En el caso donde N sea paralelo al campo externo la función de distribución mide la distribución de direcciones moleculares con respecto a la dirección del campo eléctrico aplicado

En un medio isotrópico, ϵ es pequeña comparada con kT , y la alineación de especies polares por campo eléctrico externo no provee una contribución significativa a la energía potencial del medio.

La tendencia de las moléculas a alinearse con sus momentos dipolares individuales apuntando en la dirección del campo puede ser determinada por la energía potencial de una molécula individual en el campo aplicado.

En el caso isotrópico, el campo será E_d con correcciones de campo local. En el caso orientado, E_d será la superposición sobre el potencial orientado. Para una especie dipolar única en un entorno alineado, la energía total del dipolo será:

$$U(\theta) = U(\theta)_n - \mu \cdot E_d \quad (A,7)$$

De acuerdo a la ecuación (A,3) y dado que $f(\theta) = e^{-U(\theta)/kT}$:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos\theta e^{-U(\theta)/kT} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-U(\theta)/kT} \sin\theta d\theta} \quad (A,8)$$

Debido a que $U(\theta)$ es diferente para sistemas isotrópicos que para sistemas orientados, puede suponerse que el ordenamiento molecular inducido por campo eléctrico podría ser incrementado por un apropiado cambio de la anisotropía del entorno. Sustituyendo por $U(\theta)$ dada por (A,6) y (A,7) obtenemos:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos\theta e^{\mu E_d \cos\theta / kT} f_n(\theta) \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu E_d \cos\theta / kT} f_n(\theta) \sin\theta d\theta} \quad (A,9)$$

donde $f_n(\theta) = e^{-U(\theta)_n/kT}$. Expandiendo la función exponencial en serie de potencias obtenemos:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \left[\cos^2\theta (\mu E_d / kT) + \cos^4\theta (\mu E_d / kT)^2 / 6 + \dots \right] f_n(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \left[1 + \cos^2\theta (\mu E_d / kT) / 2 + \cos^4\theta (\mu E_d / kT)^2 / 24 + \dots \right] f_n(\theta) d\theta} \quad (A,10)$$

Esta expresión es idéntica para el caso de un entorno isotrópico excepto por el factor $f_n(\theta)$, y por lo cual la alineación para el caso orientado puede ser superior con relación al caso isotrópico.

Utilizando la aproximación para campo débil o sea $\mu E_d/kT \ll 1$ podemos despreciar los términos superiores en la expresión (A,10) y calcular $\langle \cos\theta \rangle$ para el caso isotrópico y para el modelo de Ising, obteniendo:

$$\langle \cos\theta \rangle_{\text{Isotrópico}} = \mu E_d / 3kT \quad (\text{A,11a})$$

$$\langle \cos\theta \rangle_{\text{Ising}} = \mu E_d / kT \quad (\text{A,11b})$$

Para el caso de campo fuerte o para momentos dipolares grandes como en el caso de moléculas ligadas a la cadena del polímero (caso (c), 2.2), para los cuales $\mu E_d/kT \rightarrow 1$ no podemos despreciar los términos superiores de la expresión (A,10). Asumiendo una solución diluida de forma que no considerar interacciones entre las cadenas, se puede utilizar la expansión de Böttcher .

$$\begin{aligned} \langle \cos\theta \rangle &= \coth a - 1/a = L(a) \\ &= 1/3a - 1/45a^3 + 2/945a^5 - 2/9450a^7 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A,12})$$

donde $a = \mu E_d/kT$ y $L(a)$ es la función de Langevin. Esta expresión predice saturación tendiendo a 1, de la alineación polar inducida por campo eléctrico, para valores de a suficientemente grandes, correspondiendo a grandes valores de los dipolos permanentes o campos eléctricos intensos. Bajo condiciones de campo intenso y alta concentración de moléculas dopantes, podemos esperar contribuciones de dipolos inducidos y si hay anisotropía de elementos diferentes del tensor polarizabilidad del campo eléctrico lineal. Para estos casos se puede utilizar la función de Langevin generalizada [Kielich,S] que tiene en cuenta estos factores,

$$L_n(a, \pm b) = \frac{\int_0^\pi (\cos^n \theta) e^{(a \cos \theta \pm b \cos^2 \theta)} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{(a \cos \theta \pm b \cos^2 \theta)} \sin \theta d\theta} \quad (\text{A,13})$$

Donde, para un sistema con un eje de simetría, $b = E_d^2(\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp})/2kT$.

Si suponemos una anisotropía muy baja, o sea $b \rightarrow 0$, tenemos:

$$L_1(a, 0) = a/3 - a^3/45 + 2a^5/945 - 2a^7/9450 + \dots \quad \text{Ecuación (A,12) y el momento impar}$$

apropiado de orden mayor será:

$$L_3(a,0) = (1 + 6/a^2) L_1(a,0) - 2/a + \dots \quad (\text{A},14)$$

El efecto de una anisotropía dieléctrica ϵ_a ya sea positiva o negativa, sobre la alineación polar puede ser vista a partir de las expresiones siguientes las cuales valen para campos eléctricos moderados:

$$L_1(a,\pm b) = a/3 - a^3/45 \pm 4ab/45 + \dots \quad (\text{A},15)$$

$$L_3(a,\pm b) = a/5 - a^3/105 \pm 8ab/105 + \dots \quad (\text{A},16)$$

Estas ecuaciones predicen otra vez un aumento de la alineación polar para un sistema de cadenas polares en forma de bastón o varilla cuando este es admitido a interactuar como puede ser en un régimen no diluido.

A2 Bibliografía

Kielich S., "Optical Second-Harmonic Generation by Electrically Polarized Isotropic Media", IEEE J. Quantum Electronic, **QE-5**, (1969)562-568.

Williams D.J., "Nonlinear Optical Properties of Guest-Host Polymer Structures", en *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D.S.Chesla y J.Zyss, editores,(1987), Vol 1, p.405

Apéndice B Generación y detección de ondas acústicas en sólidos.

B1 Teoría de generación de ondas acústicas

Como vimos anteriormente, cuando un material (en este caso un sólido) absorbe energía al ser irradiado por radiación electromagnética, parte de esta energía puede dar lugar a la generación de calor en el mismo lo que ocasiona en el medio una elevación de la temperatura local, la cual tiende al equilibrio térmico, produciéndose de esta forma la difusión del calor generado. La ecuación de difusión de calor posee la forma:[Gu Liu]

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \chi \nabla^2 T(\mathbf{x}, t) = \mu I(\mathbf{x}, t) \eta \quad (\text{B.1})$$

donde, C_p es la capacidad calorífica del sólido, ρ la densidad, χ la conductividad térmica, $I(\mathbf{x}, t)$ la intensidad incidente, μ el coeficiente de absorción y η es la eficiencia de conversión de calor.

La variación de temperatura en el sólido origina un cambio en algunas de sus propiedades físicas, por ejemplo, se produce una dilatación del material o desplazamiento que responde a las ecuaciones:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (i = 1,2,3) \quad (B.2)$$

siendo σ_{ij} el tensor de esfuerzos dentro del sólido, y $(\partial \sigma_{ij})/(\partial x_j)$ es su divergencia, es decir la fuerza neta actuante por unidad de volumen. Para un medio elástico isotrópico el tensor de esfuerzos puede expresarse como:[Gu Liu]

$$\sigma_{ij} = K (\epsilon_{kk} - \alpha \Delta T) \delta_{ij} + 2 G (\epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \epsilon_{kk}) \quad (B.3)$$

donde K y G son los módulos de compresibilidad y de esfuerzo cortante respectivamente, α es el coeficiente de expansión térmica a presión constante y

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (B.4)$$

es el tensor de deformaciones.

Reemplazando σ_{ij} en la ecuación (B.2) y dividiendo \mathbf{u} en sus componentes irrotacional (longitudinal) \mathbf{u}_l y su componente solenoidal (transversal) \mathbf{u}_t , o sea:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_l + \mathbf{u}_t, \nabla \times \mathbf{u}_l = 0, \nabla \cdot \mathbf{u}_t = 0$$

Podemos escribir a (B.2) de la forma:

$$\nabla^2 \mathbf{u}_l - \frac{1}{C_l^2} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_l}{\partial t^2} = \frac{3K\alpha}{3K + 4G} \nabla T \quad (B.5)$$

para la componente longitudinal de la onda, y

$$\nabla^2 \mathbf{u}_t - \frac{1}{C_t^2} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_t}{\partial t^2} = 0 \quad (B.6)$$

para la componente tangencial.

En las expresiones anteriores C_l y C_t son las componentes longitudinal y transversal de la velocidad de propagación de la onda acústica respectivamente, y vienen dadas por las expresiones:

$$C_1 = \sqrt{\frac{3K + 4G}{3\rho}} \quad C_t = \sqrt{G/\rho} \quad (\text{B.7})$$

De las expresiones para el desplazamiento se puede ver que solo la componente longitudinal depende del gradiente de temperatura y, por lo tanto, es la que nos concierne en este caso.

Debido al carácter irrotacional de \mathbf{u}_l , este puede ser expresado como el gradiente de un campo escalar ψ :

$$\mathbf{u}_l = \nabla\psi \quad (\text{B.8})$$

y la señal fotoacústica se obtiene de la resolución de la ecuación:

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{C_1^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \frac{3K\alpha}{3K + 4G} \Delta T \quad (\text{B.9})$$

Para obtener la solución de la forma de la onda acústica resuelta en tiempo es necesario resolver $T(\mathbf{x},t)$ de la ecuación (B.1), la cual puede ser simplificada despreciando los fenómenos de difusión térmica, por lo cual se podrá eliminar el término $\kappa\nabla^2T$ en (B.1) siendo $\kappa=\chi/(\rho C_p)$ la difusividad térmica. Cuando se usan como fuente pulsos cortos, el tiempo de detección puede ser muy corto ($t \approx 20\mu\text{s}$, en nuestro caso), y la longitud de difusión térmica $(4\kappa t)^{1/2}$ será mucho mas pequeña que la distancia de propagación de la onda acústica $C_1 t$. Esto implica que podemos despreciar la difusión térmica sin mucho error. Por lo tanto omitiendo $\kappa\nabla^2T$ en (B.1) y sustituyendo luego en (B.5) tendremos:

$$\nabla^2\varphi - \frac{1}{C_1^2} \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \frac{3K}{3K + 4G} \left(\frac{\mu\alpha}{\rho C_p} \right) I(\mathbf{x}, t) \quad (\text{B.10})$$

donde ahora φ es un potencial escalar tal que $\mathbf{v} = \partial\mathbf{u}/\partial t = \nabla\varphi$ de donde $\varphi = \partial\psi/\partial t$.

En este caso solo es necesario resolver una única ecuación diferencial en vez de dos, esta es la denominada *aproximación adiabática*.

Sin necesidad de resolver estas ecuaciones, podemos analizar el estudio cualitativo

desarrollado por Patel y Tam para poder obtener una expresión que nos permita determinar la dependencia de la amplitud del primer ciclo de la señal fotoacústica (S), resuelta en el tiempo, con respecto a las variables implicadas en el proceso de generación y propagación del fenómeno fotoacústico.

De acuerdo a las características de la excitación y propiedades ópticas de la muestra se supone que la misma es ópticamente delgada, es decir, que presenta una absorción baja a la longitud de onda de la radiación, por lo que se puede suponer que la fuente acústica es uniforme en toda su longitud, la segunda suposición de partida es que la duración del pulso láser, τ_L , sea lo suficientemente breve (generalmente hasta milisegundos) como para poder despreciar la difusión térmica durante la duración del pulso (aproximación adiabática), de acuerdo a ello se puede diferenciar dos regímenes complementarios de excitación pulsada:

- a) Para pulsos láser largos, del orden de milisegundos o muy enfocados, tal que la zona excitada se expanda durante el tiempo de duración del pulso, se cumple que el radio de excitación R_s es menor que el radio efectivo de propagación acústica definido como $R=C_1\tau_L$.
- b) Para pulsos láser cortos, del orden de los nano-microsegundos el radio R_f es mayor que la distancia de propagación acústica R (ver figura B.1) por lo cual el extenso radio medio excitado no tiene tiempo suficiente para expandirse isobáricamente durante el pulso de excitación, por lo que, un incremento de la presión, ΔP_0 , tendrá lugar en la superficie exterior a la zona iluminada, inmediatamente después del pulso láser.

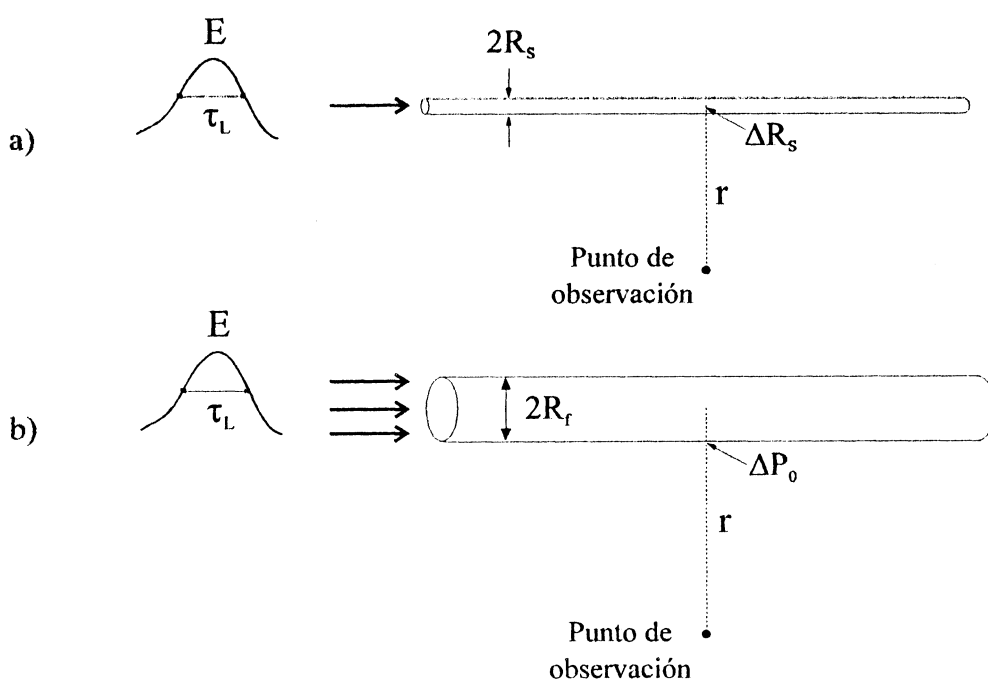


Figura B.1: Generación fotoacústica pulsada para absorción débil; a) $R_s < C_1\tau_L$; b) $R_f > C_1\tau_L$.

En nuestra cuestión, analizaremos el caso para pulsos cortos ($\tau_l \approx 7\text{ns}$). Como observamos anteriormente para este punto, inmediatamente después del pulso láser, se producirá un incremento de la presión, ΔP_0 , en la superficie exterior a la zona iluminada, dada por:

$$\Delta P_0 = K \frac{\Delta V}{V} = \rho \left(C_l^2 - \frac{4}{3} C_t^2 \right) \alpha \Delta T \quad (\text{B.11})$$

donde K es el módulo de compresibilidad, definido en (B.7) y α es el coeficiente de expansión volumétrica, definido como $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$. El incremento de la temperatura inmediatamente después del pulso láser viene dada por:

$$\Delta T = \frac{E_C}{\rho V_l C_p} \quad (\text{B.12})$$

donde $V_l = \pi R_f^2 l$ es el volumen de la fuente (l es el espesor de la muestra) y E_C es la fracción de la energía incidente que se convierte en calor, la cual depende de la energía incidente, de la absorción y de la eficiencia de conversión de energía en calor, de esta forma ΔP_0 se puede escribir como:

$$\Delta P_0 = \frac{\left(C_l^2 - \frac{4}{3} C_t^2 \right) \alpha E_C}{\pi R_f^2 l C_p} \quad (\text{B.13})$$

La amplitud de la onda de presión acústica, $P_f(r)$, en el punto de observación, a una distancia $|r|$ mucho mayor que l y que R_f (en nuestro caso $r \approx 10^{-1}\text{m}$, $l \approx 2 \times 10^{-6}\text{m}$ y $R_f \approx 7 \times 10^{-4}\text{m}$) puede suponerse que sea aproximadamente esférica por lo cual: [Landau L.]

$$P_f(r) = \Delta P_0 \left(R_f / r \right) = \frac{\left(C_l^2 - \frac{4}{3} C_t^2 \right) \alpha E_C}{\pi R_f l r C_p} \quad (\text{B.14})$$

C_l y C_t pueden ser relacionadas por medio del coeficiente de Poisson σ que representa el cociente entre las deformaciones longitudinales y tangenciales. Por lo que $C_l^2 = g(\sigma) C_t^2$ y la ecuación (B.14) podrá escribirse de la siguiente manera:

$$P_f(r) = \Delta P_0 \left(R_f / r \right) = \frac{C_l^2 g'(\sigma) \alpha E_C}{\pi R_f l r C_p} \quad (\text{B.15})$$

Este desarrollo no provee información acerca de la forma temporal del pulso fotoacústico generado y por lo tanto no es viable para estudiar la dependencia de la forma de la onda acústica con el radio de enfoque ni con la duración del pulso láser. Aunque es importante ver que de las expresiones anteriores pueden extraerse algunas conclusiones significativas y muy útiles a la hora de mejorar la señal fotoacústica. Así por ejemplo, tendremos mejoras en la señal acústica, variando algunos parámetros de la siguiente manera:

- i) Disminuyendo el tamaño del haz láser.
- ii) Disminuyendo la distancia entre el punto de generación de la señal fotoacústica y el punto de observación.
- iii) Incrementando la energía generada en calor, E_C , aumentando la potencia incidente.

También puede observarse que la señal fotoacústica dependerá de algunas de las propiedades físicas del medio, de modo que aumentará si lo hacen, α , μ y C_l , y si disminuye C_p .

Existen limitaciones a estas condiciones, de forma que, un aumento excesivo de μ puede provocar el no cumplimiento de la condición de que la muestra sea ópticamente delgada. En cuanto a la potencia incidente, tiene como límite el punto de ruptura dieléctrica y fenómenos de adsorción no lineales.

B2 Transductores piezoeléctricos

Cuando se excita un material con un pulso de luz de duración τ_L , se genera como hemos visto una onda de presión debido a las desexcitaciones no radiativas generadas en el medio, la duración del tránsito de la onda de presión τ_P viene dada por la expresión:[Tam A.C.]

$$\tau_P = \left(\tau_L^2 + \tau_E^2 + \tau_{NR}^2 \right)^{1/2} \quad (\text{B.16})$$

donde τ_L es la duración del pulso láser, τ_E es el tiempo de tránsito del sonido debido al

tamaño finito de la zona iluminada ($\tau_E = R_f/C_1$), y τ_{NR} es el tiempo de relajación no radiativa del estado excitado de la muestra.

Tomemos ahora algunas consideraciones prácticas. Supongamos un diámetro de enfoque de 1mm en un medio sólido donde la rapidez del sonido es aproximadamente 2000m/s (Ver sección 3.6); el tiempo de tránsito es entonces del orden de 0,25 μ s. Con un láser de 7ns (Láser de Neodimio-YAG Q-switch), la señal correspondiente a la desexcitación de singletes de moléculas típicas de colorante tendrá una duración de aproximadamente 1 μ s. Por lo tanto el tiempo de tránsito de la onda de presión será del orden del microsegundo.

Este tipo de señales puede ser detectada por transductores piezoeléctricos cerámicos PZT, los cuales son resonantes a frecuencias del orden de los 400 kHz. lo que implica un tiempo de respuesta del orden de pocos microsegundos, compatible con los tiempos estimados para la señal fotoacústica. Los micrófonos, no pueden usarse para este tipo de experiencias, debido a su lenta respuesta y su pobre acoplamiento acústico con sólidos o líquidos.

El efecto piezoeléctrico, es decir la formación de polarización eléctrica debida a deformación mecánica, es el fenómeno por el cual se genera una diferencia de potencia entre los extremos del cerámico cuando se lo somete a presiones (Ver figura B.2), dicha diferencia de potencial a circuito abierto viene dada por:

$$V = d_{33} L \Delta p / \epsilon \quad (B.17)$$

donde d_{33} es el coeficiente piezoeléctrico longitudinal y ϵ la constante dieléctrica. La sensibilidad esta determinada por el coeficiente $g_{33} = d_{33}/\epsilon$, y la frecuencia de resonancia del transductor se calcula suponiendo ondas estacionarias a lo largo de este, tal que $L = \lambda_a/2$ donde λ_a es la longitud de onda acústica, por lo cual:

$$v_{res} = \frac{v_s}{\lambda_a} = \frac{v_s}{2L} \quad (B.18)$$

Siendo v_s la velocidad del sonido, el tiempo de subida (risetime) se puede estimar como 1/4 del período, o sea $t_r = L/2C_1$.

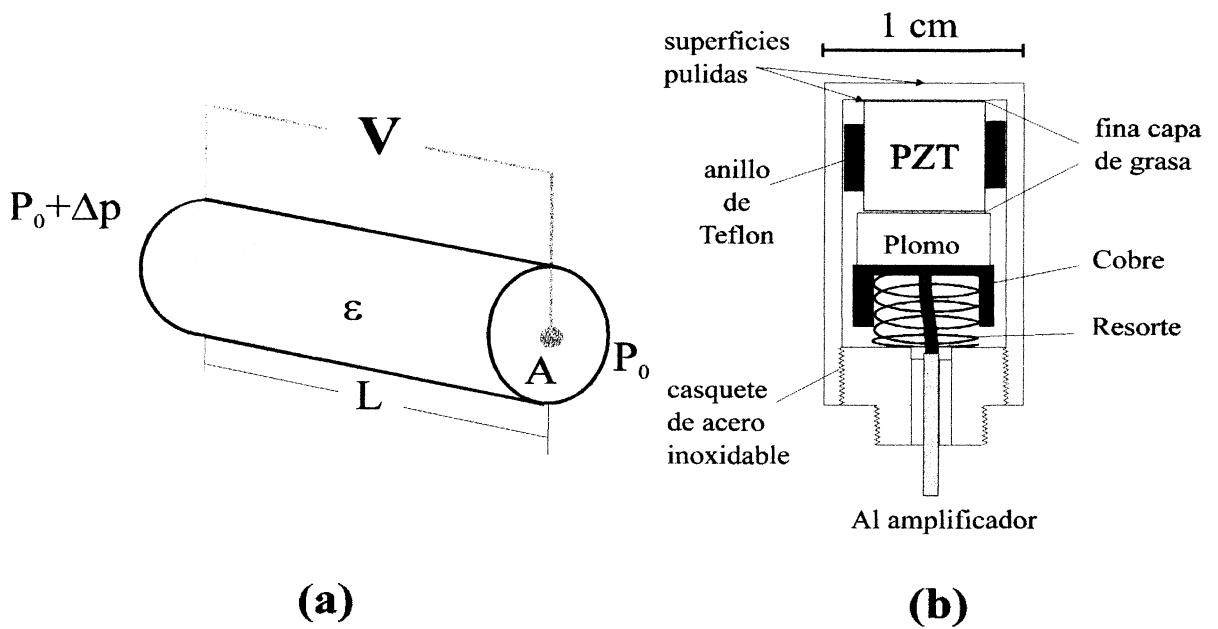


Figura B.2: a) Transductor piezoeléctrico. b) Corte transversal del transductor piezoeléctrico casero construido con un cilindro de zirconato de titanio y plomo (PZT), de 4mm de diámetro y 4 mm de longitud

El transductor piezoeléctrico fue montado en un encapsulado de acero inoxidable. En la figura B.2b) podemos ver un corte transversal del mismo.

El material piezoeléctrico usado en este trabajo fue zirconato de titanio y plomo (PZT), siendo sus dimensiones las de un pequeño cilindro de 4mm de diámetro y de 4mm de longitud. Utilizando los valores de los principales parámetros del PZT [Braslavsky S.E.] se puede estimar la sensibilidad del transductor, su frecuencia de resonancia y el tiempo de subida, resultando: [Murphy Gonzalez M. A.]

$$\text{Sensibilidad} \approx 20 - 50 \mu\text{V N}^{-1} \text{m}^2$$

$$v_{\text{res}} \approx 412 \text{ kHz.}$$

$$t_r \approx 0.6 \mu\text{s.}$$

Las señales típicas que se obtienen del PZT antes de la amplificación son del orden de los microvoltios por lo cual son necesarios amplificadores que, dadas las características eléctricas de los PZT, deben tener alta impedancia y de banda de frecuencia elevada. En este trabajo se utilizó un circuito simple para elementos PZT como el descrito por Bilmes [Bilmes G.M.]

B3 Bibliografía

Bilmes G.M., “Fotoacústica con Láseres pulsados. Aplicación al estudio de procesos fotofísicos en cianinas empleadas en Láseres de pulsos ultracortos”, Tesis Doctoral, U.N.L.P., (1987).

Braslavsky S.E. y **Heihoff K.**, CRC Handbook of Organic Photochemistry, Vol 1, Cap. 14, Edit. Scaino J.C. (1989).

Gu Liu, “Theory of the photoacoustic effect in condensed matter”, *Applied Optics*, 21, 5, (1982)955-960.

Landau L. D. y **Lifshitz E.M.**, “Fluid Mechanics”, Edit. Pergamon, New York, Cap. VIII (1959)

Murphy González M. A., “Espectroscopia Láser Optogalvánica, Fotoacústica y de Fluorescencia”, Tesis Doctoral, U.N.L.P., Cap. III, (1997).

Tam A.C., “Applications of photoacoustic sensing techniques”, *Rev. Mod. Phys.*, 58, 2, (1986)381-431