Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Rotación molecular y fotoisomerización de sondas ópticas en polímeros

Levitus, Marcia

1998

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Levitus, Marcia. (1998). Rotación molecular y fotoisomerización de sondas ópticas en polímeros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3032_Levitus

Cita tipo Chicago:
Levitus, Marcia. "Rotación molecular y fotoisomerización de sondas ópticas en polímeros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3032_Levitus

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Tesis
3032
ej.2

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA

Rotación molecular y fotoisomerización de sondas ópticas en polímeros

Autora: Marcia Levitus

Director: Pedro F. Aramendía

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

1998

ej 2

Resumen

El objetivo de esta tesis es estudiar rotaciones e isomerizaciones moleculares de sondas ópticas incorporadas en matrices poliméricas. Estos procesos tienen en común el hecho de que involucran grandes movimientos moleculares, por lo que son sensibles al grado de flexibilidad del entorno y al volumen disponible para el movimiento.

Las rotaciones moleculares fueron estudiadas a través de medidas de anisotropía de fluorescencia. En una primera parte del trabajo se estudió la rotación de una serie de carbocianinas en alcoholes normales con el fin de investigar la dinámica de la rotación molecular. Los resultados mostraron que el régimen hidrodinámico de rotación, así como la influencia de factores no hidrodinámicos como la fricción dieléctrica, depende del grado de interacción soluto-solvente, determinado principalmente por la capacidad de la cianina de establecer uniones puente de hidrógeno. Por otro lado, se estudió la rotación molecular de una serie de sondas que difieren en forma y tamaño, en una matriz de poliestireno entrecruzado. Los resultados mostraron que estas sondas pueden realizar amplios movimientos durante el tiempo de vida del estado excitado, con una pequeña restricción que correlaciona con el tamaño de la sonda. Las restricciones al movimiento pueden provenir de interacciones sonda-matriz, o pueden deberse a limitaciones en el volumen libre.

En una segunda parte del trabajo se estudió el fotocromismo y termocromismo de espiropiranos y espirooxazinas en poli(metacrilatos de alquilo). Estas sustancias isomerizan al ser irradiadas en el UV, formando una merocianina, un isómero coloreado producido por apertura de un ciclo. La merocianina revierte térmicamente a la cerrada, que es la más estable. En el caso del fotocromismo, el trabajo se centró en el estudio de la cinética de la transfromación térmica entre la merocianina y el isómero cerrado. El objetivo principal fue analizar las causas por las cuales la matriz provoca desviaciones en la cinética respecto del comportamiento monoexponencial observado comúnmente en solución. El análisis cinético se realizó mediante los modelos habituales de bibliografía, y se elaboró uno nuevo que incorpora la dinámica de la matriz en forma simultánea al decaimiento de la sonda. Los modelos fueron analizados comparativamente, y se discuten las ventajas y desventajas de cada uno. En forma similar a lo realizado para la cinética, en el estudio del termocromismo el objetivo fue el de analizar la influencia de la matriz sobre el equilibrio entre la forma abierta y cerrada, y su dependencia con la temperatura. Los resultados fueron analizados mediante un modelo que se elaboró en este trabajo para interpretar cuantitativamente las desviaciones obtenidas respecto del comportamiento observado en los solventes comunes. Este modelo supone que las distribuciones de energía total de las formas abierta y cerrada es Gaussiana.

Por último se estudiaron las propiedades piezoeléctricas y de electrostricción de películas delgadas de poli(metacrilato de isobutilo) conteniendo espiropirano y merocianina, con el objetivo de investigar los posibles cambios en las propiedades dieléctricas y mecánicas de la película al inducir la isomerización fotoquímicamente. Las medidas permitieron detectar un efecto piezoeléctrico fotoinducido y además medir el momento dipolar del fotoisómero directamente en la matriz de polímero, lo cual no había podido lograrse hasta el momento mediante las técnicas comunes debido a su corto tiempo de vida.

Palabras clave: anisotropía de fluorescencia, carbocianinas, poli(metacrilatos de alquilo), poliestireno, cinética microheterogénea, fotocromismo, termocromismo, espiropiranos, espirooxazinas, momento dipolar, efecto piezoeléctrico, electrostricción.

Abstract

The aim of this work is to study molecular rotations and isomerizations of optical probes in polymer matrixes. The common feature of these processes is that they involve big molecular movements, and are consequently sensitive to the flexibility of the environment and the free volume.

Molecular rotations were studied by means of steady state fluorescence anisotropy. In the first part of the work, the rotation of a series of carbocyanines in normal alcohols was studied in order to obtain information about the rotation dynamics. Results show that the hydrodynamic regime for rotation, as well as the influence of non-hydrodynamical factors such as dielectric friction, are dependent on the degree of solute-solvent interaction, mainly determined by the hydrogen-bonding capability of the carbocyanine.

Molecular rotations were also studied in a crosslinked polystyrene matrix using probes with different size and shape. Results show that the probes can perform ample movements during the excited state lifetime, with a small restriction which depends on the probe size. This restriction can be due to interactions of the probes with the matrix, or may be due to the restricted free volume available for rotation.

In the second part of this work, the photochromism and thermochromism of spiropyrans and spirooxazines were studied in a series of poly(alkyl methacrylates). When these compounds are irradiated with UV-light, a ring opens by cleavage of a carbon-oxygen bond leading to the formation of an open-form colored isomer, which is similar to a merocyanine dye. The merocyanine reverts thermally to the closed form, which is more stable.

In the case of photochromism, the work was focused on the study of the kinetics of the thermal back reaction of merocyanine to spiropyran. The main goal was to analyze the reasons of the matrix-induced deviations from the simple kinetic behavior observed in most liquids. The kinetic analysis was performed using models available in the literature, and a new model was developed which takes into account the simultaneous relaxation of the matrix and the probe. The kinetic models were analyzed comparatively, and the advantages and disadvantages of each one are discussed. In a similar way, the study of the thermochromism was focused on the analysis of the influence of the matrix in the equilibrium between the closed and open forms, and its temperature dependence. In this case also, a new model was developed in order to explain the observed deviations from the usual behavior in common solvents. This model assumes that the closed and open forms have a Gaussian distribution of total energies.

In the last part of the work, the piezoelectric and electrostriction properties of a thin film of poly(isobutyl methacrylate) containing spiropyran were studied in order to measure the changes in mechanical and dielectric properties produced as a result of ring opening. These measurements allowed the determination of the dipole moment of a metastable molecule such as the merocyanine, and revealed a photoinduced piezoelectric effect.

Key words: fluorescence anisotropy, carbocyanines, poly (alkyl methacrylates), polystyrene, microheterogeneus kinetics, photochromism, thermochromism, spyropiran, spirooxazin, dipole moment, piezoelectric effect, electrostriction.

Agradecimientos.

Al Dr. Pedro F. Aramendía, por haberme dado la oportunidad de trabajar con él, por el estímulo y apoyo permanentes, por su optimismo cotidiano, y por enseñarme que ser un excelente científico y docente no es para nada incompatible con ser una gran persona.

A todo el grupo de fotoquímica, los que están (Enrique, Lelia, Marta, Martín, Gabriela, Daniel, Mariano, Sandra y Nora) y los que se fueron (Anita, José, Cecilia, Axel, Nacho, Ariel y Mariana), por el buen ambiente de trabajo.

A la profesora Dra. Tereza Dib Zambón Atvars por haberme permitido realizar medidas en su laboratorio del Instituto de Química, Universidad Estadual de Campinas, Brasil, por haberme ayudado con los "secretos" sobre la preparación de películas de polímeros, y por la gran hospitalidad que me brindó junto con su familia.
A Sahori, Edgardo, Marcio, Marcelo, Paulo, y Deborah, del grupo de Tereza, por haberle hecho honor al viejo mito de que los brasileros son simpáticos, amables y divertidos.

Al profesor Dr. Dieter Neher por haberme permitido trabajar dos meses bajo su dirección en el Instituto Max-Planck de Investigaciones en Polímeros, Mainz, Alemania.
A Grunnar Glaßer por haberme dedicado casi todo su tiempo para ayudarme a realizar tantos experimentos en tan poco tiempo.
A los "angloparlantes" Tannie, Sussanah, Angela, Tom, Tim, Micke y Susy , y a las "francoparlantes" Cecille y Marie-Sophie por haberme hecho agradable la estadía.

Al Dr. Jorge Sproviero, por sus hermosas clases sobre polímeros en el departamento de Química Orgánica, y por haberme dado las primeras pautas sobre cómo preparar las muestras.

A Hugo, Diana y Valeria por la ayuda en las medidas en las que necesitaba más de dos manos.

A la gente del DQIAyQF por todos los momentos compartidos, las horas de docencia, los cafés y las charlas de pasillo.

A la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad de Buenos Aires por la ayuda económica brindada a través de las becas de investigación

A Rita y Rubén, mis viejos, por el estímulo constante, la paciencia infinita y por haberme contagiado su vocación por la docencia y la investigación.

A Hugo, por hacerme la vida feliz.

Esta tesis está dedicada a dos personas de profunda vocación científica y docente, que vieron truncadas sus carreras prematuramente en 1966 por cometer el pecado de intentar construir una universidad democrática y de excelencia. Aún luego de haber sufrido maltratos y humillaciones, la vocación fue tan grande que volvieron a intentarlo a partir de 1983, y junto con otros como ellos reconstruyeron el DQIAyQF. Así, gracias a sus esfuerzos, tuve la suerte de poder hacer esta tesis, y por eso, papá y mamá, esta tesis es para ustedes.

Indice.

● *Sección 1. Introducción*

1.1. Propiedades fisicoquímicas de polímeros. 1
1.2. Sondas Opticas 10
1.3. Objetivos del trabajo 17

● *Sección 2. Rotaciones Moleculares*

2.1. Anisotropía de fluorescencia 19
2.2. Experimental 28
2.3. Rotación de carbocianinas en solución 35
2.4. Rotación de sondas fluorescentes en poliestireno-co-2% divinilbenceno 59

● *Sección 3. Fotoisomerizaciones I. Fotocromismo y termocromismo de espiropiranos y espirooxazinas en polímeros.*

3.1. Fotocromismo y termocromismo de espiropiranos y espirooxazinas 69
3.2. Cinética de reacciones en polímeros 74
3.3. Experimental 82
3.4. Espiropiranos, resultados y discusión 90
3.5. Espirooxazinas, resultados y discusión 105

● *Sección 4. Fotoisomerizaciones II. Efecto piezoeléctrico fotoinducido de espiropiranos en polímeros.*

4.1 Introducción 125
4.2 Experimental 128
4.3 Resultados y discusión 131

● *Sección 5. Conclusiones* 137

● *Apéndices*

Apéndice I 141
Apéndice II 143
Apéndice III 146

● *Bibliografía* 148

Indice de símbolos y abreviaturas.

Entre paréntesis se consigna el número de ecuación donde aparece por primera vez y/o el capítulo donde se lo utiliza, a menos que se lo utilice con mucha frecuencia a lo largo de todo el trabajo.

α coeficiente de expansión térmica (1.9)

α parámetro del modelo de exponencial extendida (3.8).

β ángulo formado entre los dipolos de la transición μ_{abs} y μ_{em} (2.3)

γ_i i=1, 2, 3. proyecciones del vector unitario de μ_{abs} a lo largo de los ejes principales de la molécula (2.11)

ε coeficiente de absorción molar (sección 3)

ε constante dieléctrica (sección 4)

η coeficiente de viscosidad

θ inclinación de los dipolos respecto del campo eléctrico (sección 4)

θ_0 semiángulo del cono en el modelo de "Wobbling-in-cone" (2.24)

κ compresibilidad (1.5)

κ_b compresibilidad "bulk" (sección 4)

κ_p compresibilidad aparente (sección 4)

λ longitud de onda

μ_0 momento dipolar estático (sección 4)

$\hat{\mu}(t)$ vector unitario que define la orientación de la sonda al tiempo t. (2.18)

μ_{abs} momento dipolar de la transición para la absorción

μ_{em} momento dipolar de la transición para la emisión

ν número de Poisson (1.3, sección 4)

ξ coeficiente de fricción (1.12)

σ desviación estándar de la distribución de energías de las sondas en el polímero a t=0. (3.5)

τ_f tiempo de vida de fluorescencia (2.6)

τ_m tiempo medio de relajación de la matriz (3.16).

ϕ_f rendimiento cuántico de fluorescencia (2.31)

ϕ_r tiempo de correlación rotacional (1.13)

ω frecuencia de la componente alterna del campo eléctrico (sección 4)

6-NO_2BIPS: (1,3',3'-trimetil-6-nitrospiro-[2,2'-indolin-2H-1-benzopirano) (secciones 3 y 4)

a constante de electrostricción (sección 4)

a,b,c longitudes de los semiejes del elipsoide utilizado para modelar las sondas.

ΔA diferencia de absorbancia antes y después de irradiar las muestras. (Sección 3)

C_1, C_2 constantes del modelo de Williams, Landel y Ferry (WLF) (1.8)

$\overline{c_p}$	capacidad calorífica molar a presión constante. (3.22)
D	coeficiente de difusión (1.12)
d	constante piezoeléctrica (sección 4)
D_i	i=1, 2, 3. constantes principales de difusión rotacional para un elipsoide (2.8)
E	campo eléctrico (sección 4)
E	energía de la sonda en estado fundamental. (3.4)
E	módulo de Young (1.1)
$\mathbf{E}$	vector eléctrico de la luz de excitación (capítulo 2.1)
E_0	amplitud de la componente alterna del campo eléctrico (sección 4)
E_0	energía media de las sondas en el polímero a t=0. (3.5)
E_c	componente continua del campo eléctrico (sección 4)
f	factor de campo local de Onsager (sección 4)
f	factor de forma para la rotación de un elipsoide (1.13)
g	factor de condición de contorno hidrodinámica (1.13)
$g(E)$	función de distribución de energías de las sondas en el polímero (3.5)
h	separación entre las placas del capacitor de placas paralelas (sección 4)
$\overline{\Delta H}^0$	diferencia de entalpías estándar por mol de reactivo (3.20)
I	momento de inercia (2.17)
$I_\perp$	intensidad de la componente de la emisión fluorescente perpendicular a **E**. (2.2)
$I_{//}$	intensidad de la componente de la emisión fluorescente paralela a **E** (2.2).
I_f	intensidad de fluorescencia (2.34)
k	constante de Boltzmann.
k	constante de velocidad del modelo de exponencial extendida (3.8)
k_∞	constante de velocidad de primer orden a tiempo infinito (3.16)
$k(E)$	constante específica de velocidad dependiente de la energía de la sonda. (3.4)
$k(E_0)$	constante específica de velocidad evaluada en el centro de la distribución (3.6).
$K(T)$	parámetro del modelo ampliado de Richert (capítulo 3.4)
k_0	constante de velocidad de primer orden a tiempo cero (3.16)
K_{eq}	constante de equilibrio entre SO y MC (3.15)
k_f	constante de velocidad de la emisión fluorescente (2.31)
k_{ic}	constante de velocidad de la conversión interna (2.31)
k_{iso}	constante de velocidad de la isomerización (2.30)
MC	fotomerocianina, isómero coloreado de SP o SO (secciones 3 y 4).
P	polarización del dieléctrico (sección 4)
$P(t)$	concentración de sonda en función del tiempo (3.1)
P_0	concentración inicial de sonda (3.6).

$P_2(x)$	segundo polinomio de Legendre (2.18)
q	función de partición molecular (3.23)
q_i	i=1, 2, 3. proyecciones del vector unitario de μ_{em} a lo largo de los ejes moleculares (2.11)
r	anisotropía de fluorescencia (2.1)
$\langle r \rangle$	anisotropía de fluorescencia estacionaria (2.6)
r_∞	anisotropía de fluorescencia a tiempo infinito (2.21)
r_0	anisotropía de fluorescencia límite o máxima (2.3)
R	constante de los gases
S	parámetro de orden de Saupe (2.22)
$\overline{\Delta S}^0$	diferencia de entropías estándar por mol de reactivo (3.29)
SO	espirooxazina (sección 3)
SP	espiropirano (secciones 3 y 4)
T	temperatura
t	tiempo
T_g	temperatura de transición vítrea
UV	ultravioleta (secciones 3 y 4)
V	volumen
V_h	volumen hidrodinámico (2.53)
V_{vdW}	volumen de van der Waals (1.13)
$W(\theta)$	función de distribución de orientaciones moleculares (2.23)
WLF	Williams, Landel y Ferry (1.7).

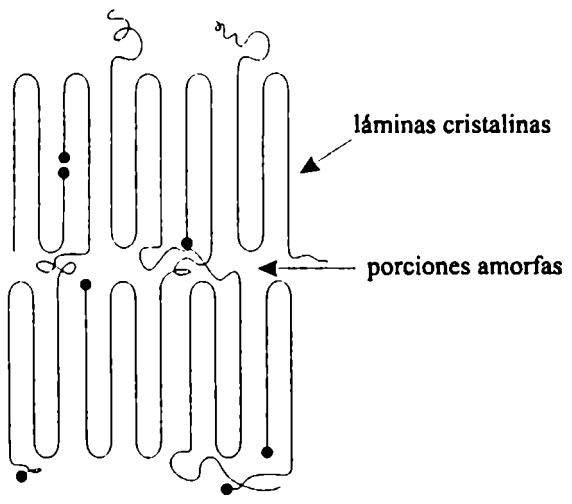
1 Introducción

1.1 Propiedades fisicoquímicas de polímeros.

Químicamente, los polímeros están formados por largas cadenas de muy alto peso molecular. Los primeros polímeros usados fueron productos naturales, como almidón, algodón, proteínas y lana. Al comienzo del siglo XX comenzaron a producirse los primeros polímeros sintéticos, lo que constituyó una verdadera revolución en el campo de los materiales.

Las propiedades físicas de los polímeros dependen, además de la naturaleza química del monómero, del peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la forma de las cadenas. Muchos polímeros cristalizan, mientras que otros son amorfos debido a que sus cadenas son demasiado irregulares como para permitir un empaquetamiento regular. Los polímeros cristalinos son en realidad solo semicristalinos, dado que siempre contienen regiones amorfas. El poli(etileno) es un ejemplo de esta clase de polímeros (ver fig.1.1); la porción amorfa le imparte flexibilidad, mientras que las largas cadenas que conectan distintas regiones cristalinas son la causa de la dureza.

Figura 1.1. Morfología del poli(etileno)



A temperaturas suficientemente bajas todos los polímeros amorfos son rígidos y vítreos. Al calentar, estos polímeros se ablandan en un rango de temperaturas característico conocido como la región de transición vidrio-elastómero. Más allá de esta temperatura el material se vuelve flexible y elástico. La temperatura de transición vítrea, T_g, constituye el parámetro físico más importante de los polímeros amorfos dado a que las propiedades físicas del material cambian por completo al ocurrir la transición, determinando sus cualidades como material.

Propiedades mecánicas

(tomado de [Sperling. L.H. 1986])

1- Módulo de Young (E).

Determina la relación entre la deformación (ε) y el esfuerzo (σ, medido como fuerza por unidad de área) de compresión o elongación.

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1.1}$$

Si la longitud inicial de la muestra es L_0, y la longitud de la muestra una vez sometida a la fuerza de elongación (o compresión) es L, la deformación se define como $\varepsilon = (L-L_0)/L_0$. (ver fig. 1.2a)

2-Módulo de rigidez (G).

Determina la relación entre deformación (s) y esfuerzo (f) para una deformación por cizalladura (ver fig.1.2b)

$$G = \frac{f}{s} \tag{1.2}$$

3- Número de Poisson (ν).

Cuando un material es deformado, generalmente cambia su volumen. El número de Poisson da la relación entre el esfuerzo aplicado en una dirección y los esfuerzos inducidos en las direcciones perpendiculares. (ver fig. 1.2a)

$$-\nu\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \tag{1.3}$$

Si V representa el volumen de la muestra,

$$\frac{\partial \ln V}{\partial \ln x} = \frac{\partial \ln x}{\partial \ln x} + \frac{\partial \ln y}{\partial \ln x} + \frac{\partial \ln z}{\partial \ln x} = 1 + \frac{\partial \ln y}{\partial \ln x} + \frac{\partial \ln z}{\partial \ln x} = 1 - 2\nu \tag{1.4}$$

Un valor de ν=0.5 implica que no hay cambio en el volumen, mientras que un valor de ν=0 implica que no hay contracción lateral al elongar en la dirección longitudinal. Valores típicos son ν=0.49-0.499 para elastómeros y ν=0.2-0.4 para plásticos.

4- Módulo de compresibilidad (B).

Mide la deformación ante una presión hidrostática.

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{1.5}$$

La magnitud inversa es la compresibilidad, $\kappa=1/B$.

Las cuatro propiedades mecánicas principales se relacionan entre sí de la siguiente manera:

$$E = 3B(1-2\nu) = 2(1+\nu)G \tag{1.6}$$

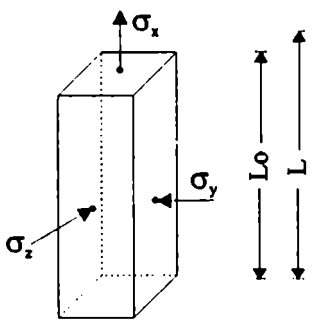


Figura 1.2a

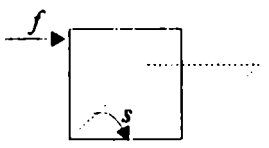
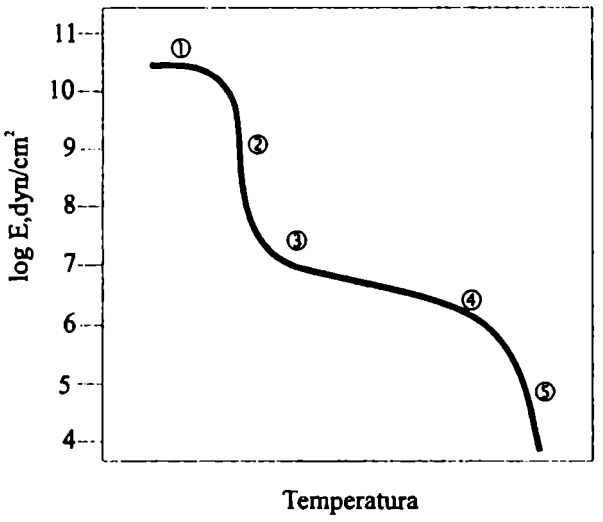


Figura 1.2b

La transición vítrea:

La figura 1.3 muestra la dependencia del módulo de Young con la temperatura para un polímero amorfo típico como el poli(metacrilato de metilo) [Tobolsky, A.V.1960]

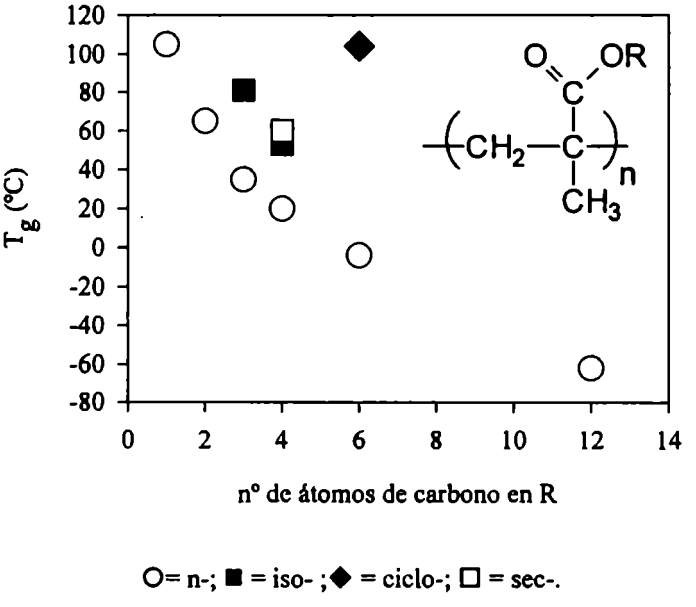
Figura 1.3. Dependencia del módulo de Young con la temperatura para un polímero amorfo típico.



En el estado vítreo (región ①), los movimientos moleculares están restringidos a movimientos rotacionales de corto alcance y vibraciones y una gran variedad de polímeros de naturaleza química diferente tienen aproximadamente el mismo módulo de Young (aproximadamente 3.10^{10} dyn/cm^2). La región ② es la región de transición vítrea. El módulo de Young disminuye alrededor de dos órdenes de magnitud en un rango de 20-30°C. Mientras que en el estado vítreo los movimientos moleculares involucran solamente 1-4 átomos, en esta región hay movimientos moleculares coordinados de largo alcance de entre 10 a 50 átomos [Brandruys, J. 1975] .

La temperatura de transición vítrea depende fuertemente de la estructura. En la familia de los poli(metacrilatos de alquilo), cuanto menor es el tamaño del grupo alquilo mayor es la energía requerida para activar los movimientos moleculares de largo alcance debido a que la interacción entre cadenas es más fuerte. Esa dependencia se muestra en la figura 1.4 [Rogers, S.S. 1957].

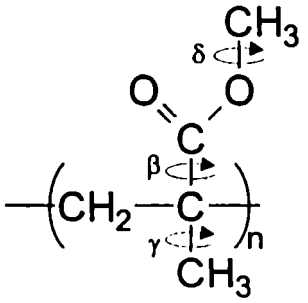
Figura 1.4. Dependencia de la estructura en la T_g de los poli(metacrilatos de alquilo).



Luego de la disminución brusca en la región de transición vítrea, existe una región en la cual el módulo de Young se mantiene

aproximadamente constante (región ③). En esa región, los polímeros exhiben características de elastómeros. Existen rápidos movimientos moleculares coordinados que permiten que el elastómero pueda recuperar su forma inicial luego de ser estirado varias veces su tamaño original.

Figura 1.5. Movimientos intermoleculares en el poli(metacrilato de metilo) que dan lugar a transiciones en el estado vítreo



Si se aumenta la temperatura, el aumento en los movimientos moleculares permiten que grupos de cadenas se muevan coordinadamente y puedan fluir. (región ④). En esta región se mantiene el comportamiento elástico, pero si la temperatura se sigue aumentando (región ⑤), el polímero fluye comportándose como un líquido viscoso.

Los cambios grandes en los movimientos moleculares provocan un cambio grande en la capacidad calorífica de la muestra al pasar por la T_g. Esta propiedad se utiliza en técnicas como la calorimetría diferencial de barrido para medir temperaturas y entalpías de transiciones.

Si existe entrecruzamiento entre las cadenas del polímero, la movilidad de los segmentos disminuye aumentando la temperatura de transición vítrea. Por ejemplo la temperatura de transición vítrea del caucho natural aumenta alrededor de 50°C al pasar de 0% a 12% de enlaces sulfuro.

Transiciones en el estado vítreo:

En el estado vítreo las cadenas tienen una movilidad muy limitada, y las transiciones que se observan son de muy baja magnitud. Usualmente las transiciones se nombran alfabéticamente con letras griegas en el orden que aparecen al bajar la temperatura. La transición α es la transición vítrea, en la cual ocurren movimientos de largo alcance de segmentos de cadenas. En el poli(metacrilato de metilo) la transición de mayor temperatura en el estado vítreo es la transición β, asociada a movimientos del grupo éster. Las otras dos transiciones que se observan en el estado vítreo en este polímero, la

γ y la δ, están asociadas con movimientos de grupos metilo. La primera de ellas corresponde a los grupo metilo unidos directamente a la cadena de polímero (metilos α), mientras que la segunda corresponde a los grupo metilo del grupo éster (ver fig. 1.5).[Mc Crum, N.G. 1967]

La ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF):

En 1955 Williams, Landel y Ferry, mostraron que la dependencia con la temperatura de cualquier propiedad mecánica o eléctrica de un polímero amorfo por encima de su temperatura de transición vítrea puede ser descripta por una función empírica simple, a_T, que representa la relación entre los tiempos de relajación a una temperatura respecto de los medidos a una temperatura de referencia T_0.

$$a_T = \frac{t(T)}{t(T_0)} \tag{1.7}$$

El valor de a_T refleja la dependencia con la temperatura del coeficiente de fricción de los segmentos de cadenas, que a su vez determina las velocidades de los reordenamientos conformacionales [Williams, M. 1955].

Williams, Landel y Ferry encontraron que eligiendo apropiadamente T_0 se puede obtener una curva patrón de $\log(a_T)$ vs $(T-T_0)$. Por ejemplo, eligiendo como temperatura de referencia la temperatura de transición vítrea, T_g, esta relación implica que todos los polímeros se encuentran en estados correspondientes en relación a las relajaciones mecánicas y eléctricas a un dado valor de $T-T_g$.

Estudiando diversos polímeros y otros líquidos que forman vidrios, postularon la siguiente relación empírica:

$$\log a_T = -\frac{C_1^0(T-T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \tag{1.8}$$

donde C_1 y C_2 son constantes empíricas cuyos supraíndices indican la temperatura utilizada como referencia.

La ecuación 1.8 se denomina ecuación de Williams, Landel y Ferry, o en forma abreviada WLF, cuando la temperatura de referencia es la temperatura de transición vítrea.

Las constantes C_1 y C_2 dependen de la naturaleza del polímero [Sperling, L.H.1986] (ver tabla 1.1). Si no se tiene información de un polímero en particular pueden usarse las constantes universales que fueron propuestas por Williams, Landel y Ferry en base a un estudio sobre una variedad muy grande de polímeros.

Tabla 1.1. Constantes de la ecuación de WLF.

Polímero	C_1	C_2	T_g (K)
Poliestireno	14.5	50.4	373
Poli(metacrilato de etilo)	17.6	65.5	335
Caucho natural	16.7	53.6	200
Constantes universales	17.4	51.6	

Volumen libre y su relación con la transición vítrea:

Según postuló Eyring [Eyring, H. 1936], el movimiento molecular en una fase condensada depende de la presencia de huecos o vacancias. Cuando una molécula se mueve hacia un hueco, el hueco intercambia su lugar con la molécula. En el caso de movimientos de cadenas de polímeros, como los movimientos son cooperativos se necesita que existan varios huecos en una misma zona. Este conjunto de huecos se denomina volumen libre.

En la transición vidrio-elastómero no hay un cambio termodinámico de fases sino un cambio en la movilidad de las cadenas, y por lo tanto, en los tiempos de relajación. En el estado vítreo la movilidad de las cadenas es muy baja y por lo tanto los tiempos de relajación muy largos.

El concepto de volumen libre, V_f, está relacionado con la diferencia entre el volumen total del polímero a una dada temperatura, V, y el volumen ocupado, V_0. El valor de V_0 no incluye solamente el volumen de Van der Waals de las moléculas sino también el volumen asociado con los movimientos vibracionales de las mismas.

El coeficiente de expansión térmica (α), definido en la ecuación 1.9, sufre una discontinuidad en la temperatura de transición vítrea, siendo mayor por encima de T_g (α_R), que en el estado vítreo (α_G). (Los subíndices provienen del inglés "rubbery" y "glassy").

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.9}$$

Esta diferencia puede ser atribuida a que por encima de T_g se crean volúmenes libres adicionales al aumentar la temperatura. Por debajo de T_g, en cambio, el volumen libre específico se mantiene constante, de modo que la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica, $\Delta\alpha=\alpha_R-\alpha_G$, puede ser considerada como el coeficiente de expansión del volumen libre por encima de la T_g.

La figura 1.6 muestra los volúmenes específicos normalizados por el volumen en la temperatura de transición vítrea (V_{Tg}).

Cuando la temperatura es suficientemente alta los movimientos térmicos del elastómero son rápidos. Un descenso de la temperatura es acompañado de un colapso de volumen libre y los reordenamientos moleculares ocurren en tiempos mayores. Si el polímero no cristaliza existe una temperatura en la cual el colapso de los volúmenes libres deja de existir en la escala de tiempo experimental. A partir de esta temperatura, que es la temperatura de transición vítrea, la única contracción que ocurre al enfriar es la contracción característica de un vidrio, con una pendiente α_G.

Para una gran cantidad de sistemas poliméricos la fracción de volumen libre a la T_g es igual a [Tager, A. 1978]

$$f_g = \frac{V_f^g}{V^g} = 0.025 \pm 0.003 \tag{1.10}$$

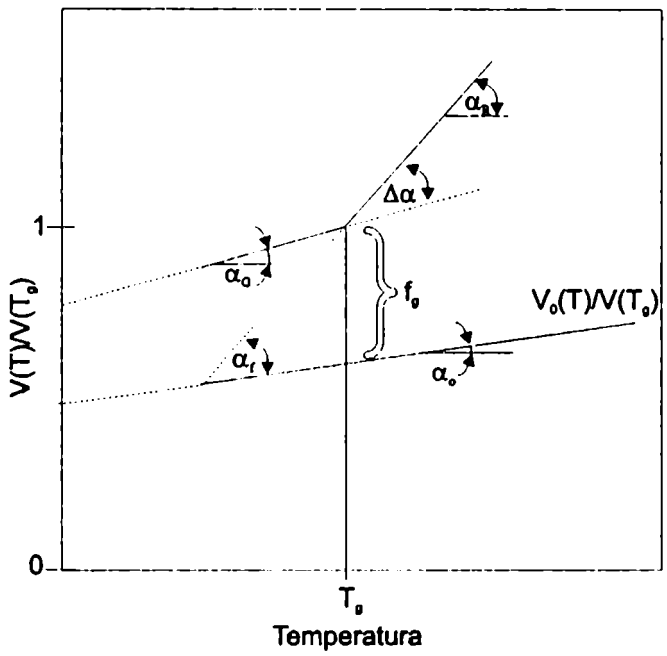
donde V_f^g es el volumen libre específico a la temperatura de transición vítrea y V^g el volumen específico total a la misma temperatura.

La fracción de volumen libre, f_g, puede ser calculada a cualquier temperatura mayor a T_g como

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g) \cong f_g + \Delta\alpha (T - T_g) \tag{1.11}$$

donde se supone que $\alpha_0 = \alpha_g$.

Figura 1.6. Dependencia del volumen libre con la temperatura.



Volumen total específico, V, y volumen ocupado específico, V_0, normalizados en función de la temperatura.

α_G y α_R representan los coeficientes de expansión térmica del polímero por debajo y por encima de T_g respectivamente. α_o y α_f representan los coeficientes de expansión térmica del volumen ocupado y del volumen libre, respectivamente.

1.2 Sondas ópticas.

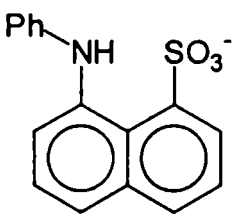
Una sonda óptica es una molécula cuyas propiedades fotoquímicas y/o fotofísicas dependen del entorno en el que se encuentran. De esta manera las propiedades estructurales y dinámicas del medio se reflejan en las propiedades de la sonda, lo cual permite estudiar propiedades del entorno a nivel microscópico a partir de las propiedades ópticas de la sonda.

Mediante el uso de sondas ópticas es posible estudiar propiedades tanto estáticas como dinámicas del sistema de interés.

Un gran número de sondas ópticas se basan en los efectos del entorno sobre sus propiedades de absorción y/o emisión: posición del máximo de la banda de absorción o emisión, rendimiento cuántico de luminiscencia, tiempo de vida del estado excitado y polarización de la emisión.

Por ejemplo, moléculas que presentan un gran cambio de momento dipolar al ir del estado fundamental al estado excitado son adecuadas para sensar la polaridad del entorno. En estos casos los rendimientos cuánticos de fluorescencia y la posición del máximo de la banda de emisión dependen de la polaridad del medio. Por ejemplo, al ir de hexano a agua, el rendimiento cuántico de fluorescencia del 1-anilinonaftaleno 8-sulfonato (1,8-ANS) varía desde 0.004 a 0.98 y el máximo de emisión se corre desde los 515 nm a 454 nm [Kalyanasundaram, K., 1991].

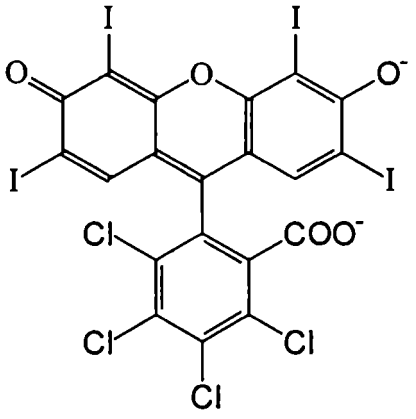
Figura 1.7. estructura del 1,8-ANS



Ciertas moléculas orgánicas presentan propiedades de absorción y emisión que son sensibles a la capacidad de formar enlaces hidrógeno del solvente. En el caso del colorante rosa de bengala, existe un aumento drástico en el tiempo de vida de fluorescencia al ir de un solvente prótico a uno aprótico, haciéndolo útil para sensar la capacidad del entorno en establecer enlaces hidrógeno. El cambio en el tiempo de vida se debe al efecto del solvente sobre la diferencia entre las energías del singulete y del triplete del colorante, modificando el rendimiento cuántico de cruce entre sistemas.

Existen muchos otros ejemplos de sondas que se basan en efectos del entorno sobre sus características de luminiscencia. Para un análisis más detallado consultar [Ramamurty, 1991]

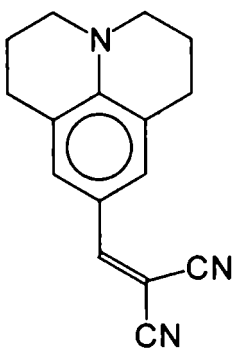
Figura 1.8. Estructura del rosa de bengala



Por otro lado, los movimientos moleculares son sensibles al grado de rigidez del medio. De este modo, el estudio de los movimientos moleculares permite obtener información tanto estática como dinámica acerca de la viscosidad del entorno y del volumen libre disponible para el movimiento. Los movimientos pueden ser internos, como en el caso de isomerizaciones o rotaciones de un grupo respecto del resto de la molécula, o globales, donde la molécula rota como un todo.

Por ejemplo, el julolidinmalononitrilo (JMN, figura 1.9) es usado como sonda sensible a la movilidad del entorno, y por lo tanto puede usarse para estudiar relajaciones a nivel molecular que ocurren luego de una perturbación (por ejemplo, un cambio brusco en la temperatura) [Loufty, R. 1980; Royal, J.S. y Torkelson, J.M 1992]. En este caso se estudia la eficiencia cuántica de fluorescencia; la conversión interna, que compite con la fluorescencia, involucra una serie de rotaciones internas las cuales, al verse cada vez más impedidas al aumentar la rigidez del medio, provocan un aumento en la eficiencia de emisión.

Figura 1.9. estructura del JMN

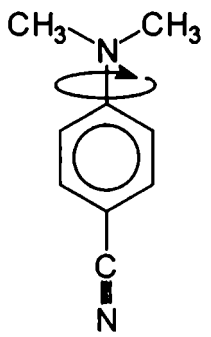


Otro tipo de movimientos moleculares estudiados son las isomerizaciones, donde una mitad de la molécula rota respecto de la otra. El requerimiento de volumen de este proceso depende del volumen de los grupos que rotan, permitiendo el estudio de la distribución de volúmenes libres. Por ejemplo, mediante el uso de moléculas con distintos requerimientos de volumen para la

isomerización se ha determinado que el envejecimiento físico del poli(metacrilato de metilo) produce un angostamiento de la distribución de volúmenes libres del polímero. En este caso se ha observado que el envejecimiento disminuye en mayor medida la capacidad de isomerizar de las moléculas que requieren grandes volúmenes en comparación con las que tienen menores requerimientos [Royal, J.S.; Victor, J.G. y Torkelson, J.M. 1992].

Un gran número de N,N-dialquilaminas para-sustituídas que presentan fluorescencia dual son útiles para sensar simultáneamente polaridad y rigidez del medio. La fluorescencia dual se forma por emisión desde un estado altamente polar que se origina por transferencia de carga interna entre el grupo amino donor y un grupo aceptor en posición para- respecto de él. Este estado, denominado generalmente estado TICT (del inglés 'twisted intramolecular charge transfer'), se estabiliza mediante rotación del enlace C_{arilo}-N_{amino}, quedando el grupo amino perpendicular al plano del anillo. La figura 1.10 muestra la estructura del dimetil amino-benzonitrilo (DABN), uno de los compuestos más estudiados de este tipo.

Figura 1.10. Estructura del DABN



Debido a que la formación de este estado involucra un movimiento molecular interno, la posición de la banda de emisión , su intensidad y la velocidad de formación del estado TICT dependen de la rigidez del medio. Por otro lado, debido a su carácter zwitteriónico, estos parámetros dependen además de la polaridad del medio. De esta manera, estos compuestos son capaces de sensar simultáneamente la polaridad y flexibilidad del entorno que los rodea. [Loutfy, R.O. 1986; Al-Hassan, K.A. 1994; Al-Hassan, K.A. y Rettig, W. 1986; Dey, J. 1997]

No sólo los movimientos internos son sensibles a la rigidez del entorno, la difusión rotacional implica el movimiento de la molécula como un todo y el requerimiento de volumen es similar al de una isomerización. La diferencia entre estos dos procesos es la escala de tiempo en la que los movimientos ocurren.

La difusión rotacional es en general estudiada a través de medidas de anisotropía de fluorescencia. Cuando una molécula fluorescente es excitada con luz polarizada, su emisión tendrá un estado de polarización máximo si la molécula no cambia su orientación durante el tiempo de vida del estado excitado. Si en cambio la molécula cambia su orientación, la emisión se verá despolarizada y el grado de despolarización permite obtener información acerca del ángulo promedio de rotación de los cromóforos en el tiempo de vida del estado excitado. El tiempo de correlación rotacional de la molécula depende de la viscosidad del solvente, la forma y tamaño de la molécula, las condiciones de contorno hidrodinámicas de la difusión rotacional, y de las posibles interacciones específicas con el solvente. En medios heterogéneos los valores de despolarización de fluorescencia también están controlados por el volumen libre disponible para la rotación y dependen de la distribución de fluoróforos si esta no fuera homogénea.

El hecho de que el valor de anisotropía de fluorescencia dependa de la difusión rotacional ha resultado en numerosas aplicaciones de esta técnica en estudios de dinámica macromolecular. La técnica de anisotropía de fluorescencia se ha utilizado ampliamente en el campo de la biología molecular en el estudio de procesos tales como asociación de proteínas a ligandos, desnaturalización de proteínas y ADN, movilidad y microviscosidad de membranas, etc. [Lakowicz,1983]. En el campo de los polímeros sintéticos, se han realizado hasta el momento un número limitado de estudios con esta técnica en relación a su gran potencial.

Un gran número de las aplicaciones en el área de los polímeros involucran el estudio de la distribución de orientaciones moleculares en sistemas parcialmente ordenados en los cuales no existe movimiento de la sonda en el tiempo de vida del estado excitado. En este caso es posible obtener los momentos de segundo y cuarto orden de la función de distribución de orientaciones moleculares [Michl, J. 1986; Nobbs,J.H. 1995]

En medios isotrópicos se han utilizado sondas fluorescentes unidas covalentemente a la matriz para estudiar la movilidad de segmentos de cadenas tanto en el estado sólido como en solución [Monnerie, L. 1995; Soutar,I.1996]. Por otro lado, si la sonda no está unida a la matriz, sino simplemente dispersa, se puede obtener información acerca del volumen libre accesible para la rotación.

En cuanto al estudio de las rotaciones en solución, el gran interés se debe a que los movimientos rotacionales en solución reflejan las interacciones entre una molécula de soluto y el solvente que la rodea. Por esta razón, los estudios de la dinámica rotacional son un buen punto de partida para explorar la naturaleza de la fricción con el solvente y cómo ésta influye sobre otras dinámicas más complejas como la de las reacciones químicas. [Voth, G.A.1996; Horng, M.-L.1997].

El coeficiente de fricción, ξ, es el factor de proporcionalidad entre la fuerza de fricción y la velocidad. Su magnitud se relaciona con el coeficiente de difusión rotacional alrededor de un determinado eje , D, según

$$D = \frac{kT}{\xi} \tag{1.12}$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Algunos aspectos de la fricción soluto-solvente pueden ser descriptos satisfactoriamente utilizando teorías hidrodinámicas, como la de Stokes-Einstein-Debye (SED). En esta teoría se predicen los tiempos de correlación rotacionales, ϕ_r, para el caso de esferas y elipsoides de revolución relacionando la fricción a nivel molecular con la viscosidad macroscópica:

$$\phi_r = \frac{\eta V_{vdW} fg}{kT} \tag{1.13}$$

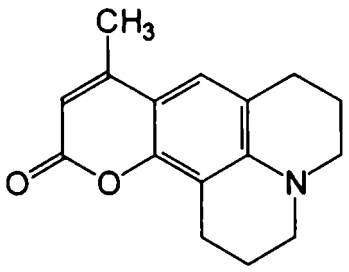
En esta ecuación, V_{vdW} es el volumen de Van der Waals del soluto, f es un parámetro que tiene en cuenta su forma a través de la relación de ejes, y g es un parámetro determinado por la condición de contorno hidrodinámica. Bajo condiciones hidrodinámicas "stick", una primera capa de solvente rota junto con la molécula, de modo de que la viscosidad del solvente es la responsable de la fricción. En este caso g=1. En condiciones "slip", la fuerza tangencial ejercida por el solvente sobre el cuerpo que rota es nula, y en este caso la fricción se debe únicamente al solvente que debe ser desplazado en el movimiento. En

este caso $0<g<1$, y su valor particular depende de la forma de la molécula. Dado que una esfera no desplaza solvente al rotar, $g=0$ para una esfera en condiciones slip.

Si bien esta teoría justifica los resultados experimentales en casos sencillos, muy frecuentemente se observan desviaciones. Estas desviaciones pueden ser provocadas por interacciones tanto específicas como inespecíficas entre soluto y solvente, o por cambios en la condición de contorno hidrodinámica al variar el valor de η/T.

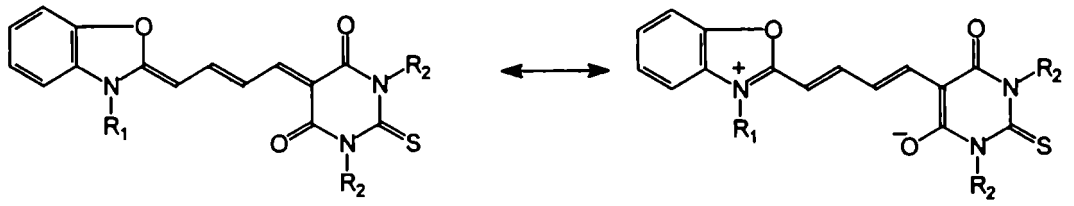
La rotación de la Cumarina 102 en decalina por ejemplo, puede ser descripta adecuadamente por la ecuación de DSE bajo condiciones slip. Sin embargo, la rotación del mismo compuesto en trifluoretanol (TFE) solo es descripta adecuadamente si se toma como cuerpo rotante un complejo 1:1 soluto-solvente.[Moog, R.S. 1993]. En este caso ϕ_r sigue siendo proporcional a η/T pero la pendiente es anómala si se tiene en cuenta únicamente el volumen de la molécula de cumarina.

Figura 1.11. Estructura de la Cumarina 102



Otro ejemplo de desviaciones causadas por interacciones específicas es el de la rotación de Merocianina 540, (MC540), en alcoholes y nitrilos. Las desviaciones observadas fueron atribuidas a interacciones específicas soluto-solvente con el estado zwitteriónico del colorante. [Bessire, D.R. 1994].

Figura 1.12. Estructuras de resonancia de la Merocianina 540. $R_1=(CH_2)_3SO_3^- Na^+$; $R_2= (CH_2)_3CH_3$.

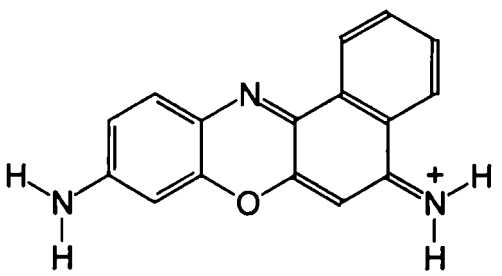


El hecho de que las desviaciones fueran mayores en el caso de los nitrilos fue asociado a que la MC540 se solvata más en estos solventes que en los alcoholes.

En cuanto a las interacciones no específicas, es de particular interés el efecto de fricción dieléctrica. En teorías puramente hidrodinámicas se supone que la fricción entre soluto y solvente depende únicamente de la forma del soluto y la viscosidad del solvente. De este modo, estas teorías predicen que dos solutos de igual forma pero de muy distinta polaridad sufrirán la misma fricción en cualquier solvente de una dada viscosidad. Sin embargo, existe una fricción "extra" debida a interacciones electrostáticas, denominada fricción dieléctrica. Generalmente la fricción total se supone igual a la suma de las contribuciones hidrodinámica y dieléctrica: $\xi_{tot.} = \xi_{hid.} + \xi_{diel.}$

Como ejemplo, la rotación del Violeta de Cresilo y de colorantes de estructura similar (Oxazina 720, Rojo Nilo, y Azul Nilo) en alcoholes, requiere la inclusión de una contribución dieléctrica para explicar los altos tiempos de rotación observados experimentalmente. Por otro lado, la rotación de los mismos colorantes en amidas y solventes apróticos es descripta satisfactoriamente teniendo en cuenta únicamente la componente hidrodinámica [Dutt, G.B. 1990].

Figura 1.13. Estructura del Violeta de Cresilo



Los ejemplos anteriores muestran el interés del estudio de las rotaciones moleculares en solventes. Dicho estudio se lleva a cabo generalmente mediante medidas de anisotropía de fluorescencia, dado que la difusión rotacional es la causa principal de la despolarización de la emisión en condiciones controladas.

1.3 Objetivos del trabajo.

El objetivo de esta tesis es estudiar rotaciones moleculares e isomerizaciones de sondas ópticas incorporadas en matrices poliméricas. Estos procesos tienen en común el hecho de que involucran grandes movimientos moleculares, por lo que son sensibles al grado de flexibilidad del entorno y al volumen libre disponible para el movimiento.

Las rotaciones moleculares (sección 2) fueron estudiadas a través de medidas de anisotropía de fluorescencia. En una primera parte del trabajo se estudió la rotación difusional de una serie de carbocianinas en alcoholes primarios, en función de la temperatura (cap. 2.3). El propósito de este estudio fue el de analizar la influencia de distintos factores, hidrodinámicos y no hidrodinámicos, sobre la dinámica de la rotación difusional de un colorante catiónico en solventes polares.
En el capítulo 2.4 se discuten los resultados de las investigaciones hechas en polímeros. En este caso se estudió la rotación de sondas de distinta forma y tamaño en una matriz de poli(estireno) entrecruzado, con el objetivo de obtener información acerca del volumen libre disponible para la rotación. Esta etapa del trabajo requirió la puesta a punto de la técnica de medición de anisotropía de fluorescencia estacionaria en fase sólida, haciendo hincapié en la influencia de factores tales como la luz dispersa y la reflectancia difusa sobre los valores medidos.

En las secciones 3 y 4 se discuten los resultados obtenidos en el estudio de isomerizaciones en matrices poliméricas.
En la sección 3 se estudia el fotocromismo de un espiropirano y una espirooxazina en poli(metacrilatos de alquilo). Para la espirooxazina, que presenta termocromismo, también se estudió el equilibrio entre los isómeros en ausencia de luz. Estas moléculas están formadas por dos unidades heterocíclicas unidas entre sí por un átomo de carbono en común. Al irradiar en el UV (fotocromismo) o en forma térmica (termocromismo), se escinde una unión C-O y uno de los anillos se abre formando un isómero coloreado, menos estable que la forma cerrada. Esta transformación conlleva un cambio en la geometría molecular y en el momento dipolar de la molécula.

En el caso del fotocromismo, el trabajo se centró en el estudio de la cinética de la transformación térmica *isómero abierto* → *isómero cerrado* que ocurre al interrumpir la irradiación UV. El objetivo principal fue el de analizar las causas por las cuales la matriz provoca desviaciones en la cinética respecto del comportamiento monoexponencial, que exhiben estos compuestos en la mayoría de los solventes comunes.

El análisis de los datos cinéticos se realizó mediante los modelos habituales de bibliografía, y dado que ninguno de ellos describe los resultados en forma completamente satisfactoria, se elaboró un nuevo modelo que incorpora la dinámica de la matriz en forma simultánea al decaimiento de la sonda. En esta parte del trabajo (capítulos 3.4 y 3.5) se presenta este modelo y se discuten los beneficios y desventajas respecto de los modelos de literatura.

En forma similar a lo realizado para la cinética, en el estudio del termocromismo de SO (cap. 3.5), el objetivo fue el de analizar la influencia de la matriz sobre el equilibrio y su dependencia con la temperatura. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante un modelo que se elaboró en este trabajo para interpretar cuantitativamente las desviaciones respecto del comportamiento observado en los solventes comunes.

Por último, en la sección 4 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades piezoeléctricas y de electrostricción de películas delgadas de poli(metacrilato de isobutilo) conteniendo el mismo espiropirano utilizado en la sección 3. En este caso, la finalidad del trabajo consistió en investigar los posibles cambios en las propiedades dieléctricas y mecánicas de la película al inducir la isomerización mediante irradiación en el UV. Las medidas permitieron detectar un efecto piezoeléctrico fotoinducido y además medir el momento dipolar del fotoisómero directamente en la matriz de polímero, lo cual no había podido lograrse hasta el momento mediante las técnicas comunes debido a su corto tiempo de vida.

2 Rotaciones moleculares

2.1 Anisotropía de fluorescencia.

Si se excita una muestra con luz polarizada, la emisión también resulta polarizada debido al fenómeno de fotoselección de los fluoróforos. La fotoselección se produce debido a que la probabilidad de absorción depende de la orientación relativa del momento dipolar de la transición para la absorción del fluoróforo respecto del eje de polarización de la luz de excitación. La emisión puede ser despolarizada por una serie de factores como ser difusión rotacional de las moléculas, transferencia de energía y vibraciones torsionales. En condiciones controladas, la difusión rotacional es la principal causa de despolarización, y las medidas de despolarización de fluorescencia brindan información acerca del desplazamiento angular de un fluoróforo en el tiempo de vida del estado excitado.

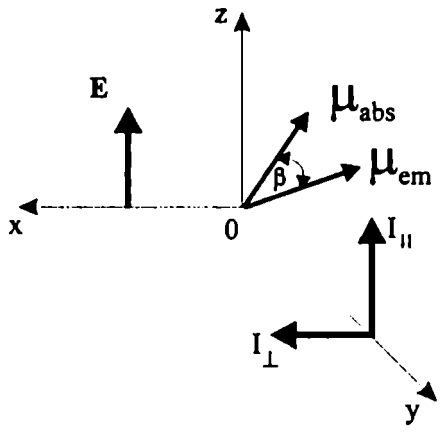
La medida más útil del estado de polarización de la luz emitida es la anisotropía (o despolarización) de fluorescencia, r, cuya definición fue dada por Jabloski como [Kawski, A.1993]:

$$r^2 = \frac{(I_1 - I_2)^2 + (I_2 - I_3)^2 + (I_3 - I_1)^2}{2.I} \tag{2.1}$$

donde I_1, I_2, I_3 e $I = I_1+I_2+I_3$ representan las intensidades de las componentes de la emisión fotoluminiscente en ejes mutuamente perpendiculares, y la intensidad total respectivamente. La orientación de estos ejes se elige de manera que exista la mayor diferencia posible entre la componente más intensa y la más débil.

Si la excitación se produce con luz linealmente polarizada, la dirección del vector eléctrico $\boldsymbol{E}$ define un eje de simetría de modo que las intensidades de las componentes perpendiculares a ese eje deben tener igual magnitud. En este caso, se pueden definir dos intensidades: $I_{//}$, que es la componente paralela al vector eléctrico de excitación $\boldsymbol{E}$, e $I_{\perp}$, que representa las dos componentes perpendiculares a esa dirección (figura 2.1).

Figura 2.1. Geometría del sistema. La luz de excitación, *E*, está polarizada en la dirección *z*. La fluorescencia se observa según *y*. Los vectores μ_{abs} y μ_{em} representan los momentos de la transición para la absorción y para la emisión fluorescente.



Para el caso particular de excitación con luz linealmente polarizada, se obtiene entonces la siguiente expresión:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \tag{2.2}$$

Si se excita una solución rígida isotrópica con luz linealmente polarizada, y en ausencia de factores despolarizantes, se obtiene el valor máximo observable de anisotropía, r_0. El valor de r_0 depende únicamente del ángulo β que forman los momentos dipolares de la transición para la absorción (μ_{abs}) y para la emisión (μ_{em}) según la ecuación de Perrin: (ver figura 2.1)

$$r_0(\beta) = \frac{2}{5}\left(\frac{3}{2}\cos^2\beta - \frac{1}{2}\right) \tag{2.3}$$

De acuerdo con la ecuación 2.3, los valores posibles de r_0 están en el rango $-0.2 \leq r_0 \leq 0.4$ para muestras isótropas. El valor máximo, $r_0 = 0.4$ se obtiene cuando $\beta = 0°$, es decir,

los momentos dipolares de la transición para la emisión y para la absorción son paralelos. Los valores experimentales de r son siempre menores debido a los factores que provocan la despolarización de la emisión.

En lo que sigue, al hacer referencia a experiencias de fluorescencia con luz polarizada se considerará siempre que la muestra es isótropa y la luz linealmente polarizada.

Despolarización de la fluorescencia por difusión rotacional en moléculas esféricas:

Si los movimientos térmicos de la molécula luminiscente están gobernados por las leyes del movimiento Browniano, la anisotropía de fluorescencia decae con una cinética monoexponencial con un tiempo característico que depende del coeficiente de difusión rotacional, D, de la molécula.

$$r(t) = r_0 e^{-6Dt} \tag{2.4}$$

Para moléculas esféricas, D se relaciona con la viscosidad macroscópica, η, y el volumen de la molécula, V, según la ecuación de Stokes-Einstein:

$$6D = \frac{kT}{V\eta} \tag{2.5}$$

Mediciones estacionarias de anisotropía de fluorescencia, realizadas bajo excitación continua, dan como resultado el promedio temporal de la función $r(t)$ definida en la ecuación 2.4. Suponiendo que la fluorescencia total $I(t)$ decae también con una cinética monoexponencial se obtiene:

$$\langle r \rangle = \frac{\int_0^\infty r(t).I(t).dt}{\int_0^\infty I(t).dt} = \frac{r_0}{1 + 6.D.\tau_f} \tag{2.6}$$

donde τ_f es el tiempo de vida de fluorescencia.

La ecuación 2.6 suele escribirse también de la siguiente manera:

$$\langle r \rangle = r_o \frac{\phi_r}{\phi_r + \tau_f} \tag{2.7}$$

donde ϕ_r, el tiempo de correlación rotacional, se define como $1/6D$ y es el tiempo característico con el que decae la anisotropía resuelta en el tiempo. (ecuación 2.4).

Despolarización de la fluorescencia por difusión rotacional en moléculas asimétricas:

El caso más estudiado es el de moléculas con geometría elipsoidal donde se puede definir el tensor de difusión, D, con componentes D_1, D_2, y D_3, que corresponden a las rotaciones de la molécula alrededor de tres ejes mutuamente perpendiculares paralelos a los ejes principales de la molécula. Si se excita la muestra con un pulso del luz polarizada, se necesitan hasta seis constantes de tiempo diferentes para describir el comportamiento de las componentes paralela y perpendicular de la fluorescencia [Kawski,A. 1993]:

$$\begin{aligned} I_{\parallel}(t) = P(t)\Big\{ & \frac{1}{9} + \frac{4}{15}.q_1.q_2.\gamma_1.\gamma_2.\exp\left[-3(D_3 - D).t\right] \\ & + \frac{4}{15}.q_2.q_3.\gamma_2.\gamma_3.\exp\left[-3(D_1 - D).t\right] + \frac{4}{15}.q_3.q_1.\gamma_3.\gamma_1.\exp\left[-3(D_2 - D).t\right] \\ & + \frac{1}{15}(B + A)\exp[-(6D + 2\Delta).t] + \frac{1}{15}(B - A)\exp[-(6D - 2\Delta).t]\Big\} \end{aligned} \tag{2.8}$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{1}{6}.P(t) - \frac{1}{2} I_{\parallel}(t) \tag{2.9}$$

Donde $P(t)$ es la probabilidad de que una molécula permanezca excitada al tiempo t. Si la fluorescencia decae con una cinética monoexponencial, existe un único tiempo de vida, τ_f, y $P(t)$ se expresa como:

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \tag{2.10}$$

Los parámetros de las ecuaciones 2.8-2.10 se definen en las siguientes ecuaciones:

$$B = q_1^2\gamma_1^2 + q_2^2\gamma_2^2 + q_3^2\gamma_3^2 - \frac{1}{3} \tag{2.11}$$

$$\begin{aligned} A.\Delta = {} & D_1\left(q_2^2\gamma_2^2 + q_3^2\gamma_3^2 - 2.q_1^2\gamma_1^2 + \gamma_1^2 + q_1^2\right) + D_2\left(q_3^2\gamma_3^2 + q_1^2\gamma_1^2 - 2.q_2^2\gamma_2^2 + \gamma_2^2 + q_2^2\right) \\ & + D_3\left(q_1^2\gamma_1^2 + q_2^2\gamma_2^2 - 2.q_3^2\gamma_3^2 + \gamma_3^2 + q_3^2\right) - 2D \end{aligned} \tag{2.12}$$

$$\Delta = (D_1^2 + D_2^2 + D_3^2 - D_1D_2 - D_2D_3 - D_3D_1)^{1/2} \tag{2.13}$$

$$D = \frac{1}{3}\left(D_1 + D_2 + D_3\right) \tag{2.14}$$

donde γ_1, γ_2 y γ_3 son los cosenos directores del dipolo de absorción μ_{abs} a lo largo de los tres ejes principales fijos a la molécula, y q_1, q_2 y q_3, son las componentes correspondientes al dipolo de emisión, μ_{em}. Estas componentes cumplen la igualdad: $\sum_i \gamma_i^2 = \sum_i q_i^2 = 1$. La constante D es el promedio de las tres constantes principales de difusión y Δ se relaciona con la anisotropía de la difusión. Los subíndices 1, 2 y 3 se refieren a los ejes principales para la difusión rotacional de la molécula.

El decaimiento de la anisotropía con el tiempo resulta:

$$\begin{aligned} r(t) = {} & 0.3\{4q_1q_2\gamma_1\gamma_2 \exp[-3(D_3 - D).t] + 4q_2q_3\gamma_2\gamma_3 \exp[-3(D_1 - D).t] \\ & + 4q_3q_1\gamma_3\gamma_1 \exp[-3(D_2 - D).t] + (B + A)\exp[-(6D + 2\Delta).t] \\ & + (B - A)\exp[-(6D - 2\Delta).t]\} \end{aligned} \tag{2.15}$$

donde se usaron las ecuaciones 2.2 y 2.8-2.14.

En el caso general, la ecuación 2.15 muestra que el decaimiento de la anisotropía es la suma de cinco términos exponenciales. Si la molécula posee cierta simetría, y si uno o los dos momentos de transición están orientados sobre alguno de los ejes principales de la molécula, uno a varios términos de la ecuación 2.15 se anulan. Por ejemplo, para rotores simétricos, la molécula posee un eje de simetría tal que $D_1=D_{\parallel}$ y $D_2=D_3=D_{\perp}$. Si además μ_{abs} y μ_{em} son paralelos al eje de simetría de la molécula, la anisotropía decae monoexponencialmente según:

$$r(t) = \frac{2}{5} e^{-6D_{\perp}t} \tag{2.16}$$

Tiempo de correlación rotacional para el rotor libre:

La ecuación de Stokes-Einstein predice una dependencia lineal de ϕ_r con η con ordenada al origen nula. Sin embargo los datos experimentales de ϕ_r a muy bajas viscosidades muestran una pequeña ordenada al origen que indica que existe un tiempo de correlación rotacional aún a viscosidad nula, ϕ_0. Este tiempo de reorientación remanente se interpreta generalmente como el tiempo de correlación rotacional para el rotor libre, que depende del momento de inercia de la molécula de la siguiente manera [Kawski, A. 1993]:

$$\phi_0 = \frac{2\pi}{9}\left(\frac{I}{kT}\right)^{1/2} \tag{2.17}$$

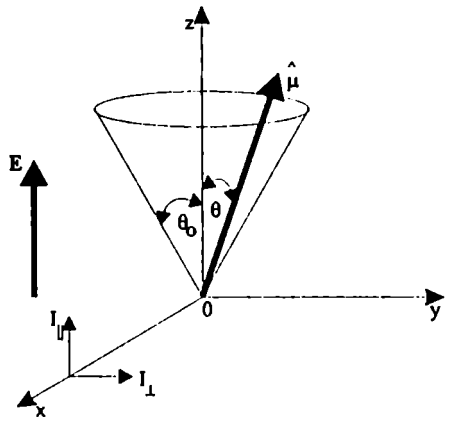
Algunos autores consideran el efecto inercial mediante otros modelos que no se considerarán aquí en detalle [Alicki, R. 1993].

El tiempo para el rotor libre suele ser del orden de los picosegundos y su contribución es importante sólo a valores de η/T bajos, independientemente del modelo.

Medios heterogéneos, rotación impedida:

Si las moléculas luminiscentes se encuentran en un entorno anisotrópico, como un cristal líquido, una membrana biológica o un polímero, la anisotropía de fluorescencia decae desde un valor inicial, r_0, a un valor estacionario, r_∞ [Veatch, E.R. 1977]. La desviación respecto del modelo de Perrin puede explicarse por el hecho de que la molécula no rota libremente sino que realiza movimientos irregulares dentro de un ángulo sólido definido. El modelo más utilizado en este caso es el de "Wobbling-in-cone". En este modelo los movimientos están restringidos a un volumen definido por un cono de semiángulo θ_0 (figura 2.2). Como se verá en los párrafos siguientes, el valor de r_∞ / r_0 puede interpretarse en términos de θ_0, pero esta interpretación es dependiente del modelo de potencial utilizado. Una interpretación alternativa e independiente del modelo es en función del parámetro de orden, S.

Figura 2.2. Modelo de Wobbling-in-cone



Si al menos uno de los dos momentos dipolares de la transición, μ_{abs}, o μ_{em}, está orientado a lo largo del eje de simetría (el eje molecular más largo), la anisotropía de fluorescencia dependiente del tiempo puede expresarse en términos de la función de correlación como:

$$r(t) = \frac{2}{5} P_2(\cos\beta)\left\langle P_2[\hat{\mu}(0).\hat{\mu}(t)]\right\rangle \qquad (2.18)$$

donde β es el ángulo entre μ_{abs} y μ_{em}, y $P_2(x)=3/2x^2-1/2$ es el segundo polinomio de Legendre. El vector unitario $\hat{\mu}(t)$ define la orientación de la sonda al tiempo t en el sistema de coordenadas fijo al medio heterogéneo que contiene la molécula, por ejemplo, una membrana. El símbolo $\langle(...)\rangle$ indica el promedio definido como:

$$\langle(...)\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\theta d\theta (...) W(\theta) \tag{2.19}$$

donde $W(\theta)$ es la función de distribución de orientaciones normalizada.

Como se mencionó anteriormente, para obtener una expresión explícita de $r(t)$ es necesario suponer un modelo para la dinámica de la sonda. Sin embargo r_0 y r_∞ pueden calcularse independientemente del modelo, y tienen las siguientes expresiones:

$$r_0 = \frac{2}{5} P_2(\cos\beta)\langle P_2[\hat{\mu}(0).\hat{\mu}(0)]\rangle = \frac{2}{5} P_2(\cos\beta) \tag{2.20}$$

$$r_\infty = \frac{2}{5} P_2(\cos\beta)\langle P_2(\cos\theta)\rangle^2_{t=\infty} \tag{2.21}$$

Estas ecuaciones muestran que el comportamiento límite de la anisotropía de fluorescencia se relaciona con el parámetro de orden definido por Saupe como

$$S = \langle P_2(\cos\theta)\rangle \tag{2.22}$$

El parámetro de orden de Saupe define el primer término no trivial en la expansión de la función de distribución de orientaciones en términos de los polinomios de Legendre.

$$W(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4l+1}{4\pi} \langle P_{2l}(\cos\theta)\rangle P_{2l}(\cos\theta) = \frac{1}{4\pi} + \frac{5}{4\pi}\langle P_2(\cos\theta)\rangle P_2(\cos\theta) + ... \tag{2.23}$$

De esta manera, el parámetro S brinda información acerca de la función de distribución de orientaciones independiente del modelo de potencial.

El modelo en el cual la molécula puede rotar libremente en un cono de semiángulo θ_0 se corresponde con la siguiente función de distribución normalizada:

$$W(\theta) = \begin{cases} (1/2\pi)(1-\cos\theta) & 0 \le \theta \le \theta_0 \\ 0 & \theta \ge \theta_0 \end{cases} \tag{2.24}$$

Utilizando está distribución en las ecuaciones 2.20-2.22 se obtiene:

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2}\cos\theta_0 (1 + \cos\theta_0) \tag{2.25}$$

$$\frac{r_\infty}{r_0} = S^2 \tag{2.26}$$

Para obtener una expresión para *r(t)* es necesario evaluar $\langle P_2[\hat{\mu}(0).\hat{\mu}(t)] \rangle$, lo que requiere suponer un modelo determinado para la dinámica de la sonda. Para una sonda con un sólo tiempo de correlación rotacional, el potencial de la ecuación 2.24 da:

$$r(t) = r_\infty + [r_0 - r_\infty] \exp(-6Dt) \tag{2.27}$$

Para experimentos estacionarios, se obtiene un promedio de *r(t)* (ecuación 2.6), y si la fluorescencia total decae con una cinética monoexponencial se obtiene:

$$\langle r \rangle = r_\infty + (r_0 - r_\infty) \frac{\phi_r}{\phi_r + \tau_f} \tag{2.28}$$

donde ϕ_r y τ están definidos en la ecuación 2.7.

Si la rotación de la molécula dentro del cono es completamente libre, ϕ_r depende únicamente del momento de inercia según la ecuación 2.17.

2.2 Experimental

Esta sección contiene la descripción de los procedimientos experimentales utilizados en el estudio de las rotaciones moleculares tanto en solución como en polímeros, los reactivos usados y las técnicas de preparación de muestras.

Reactivos y solventes.

a- Colorantes:

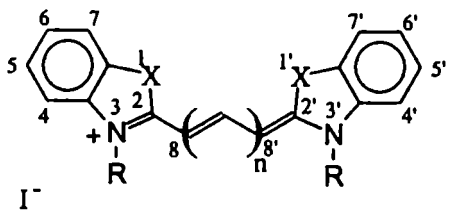
Todas las carbocianinas utilizadas [ioduro de 3,3'-dietiloxacarbocianina (DOCI), ioduro de 3,3'-dietiltiacarbocianina (DTCI), ioduro de 3,3'-dietiloxadicarbocianina (DODCI), ioduro de 3,3'-dietiltiadicarbocianina (DTCI) y ioduro de 1,1',3,3,3',3',-hexametilindodicarbocianina (HIDCI)] fueron suministradas por Kodak, Lambda Physik o Exciton.

La Rodamina 101 y la Cumarina 153 fueron suministradas por Kodak.

En todos los casos los colorantes, grado de pureza para láser, fueron utilizados sin purificación adicional luego de ser controlados por HPLC [Negri, R.M. 1994].

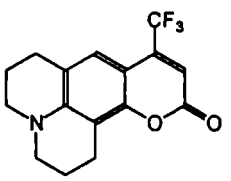
La figura 2.3 muestra las estructuras de los colorantes utilizados en el trabajo.

Figura 2.3. Estructuras de las colorantes utilizados como sondas ópticas. La numeración de los átomos de las carbocianinas no incluye los carbonos de la cadena polimetínica.

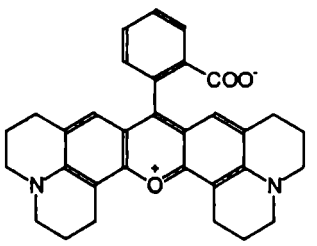


Carbocianinas

cianina	n	X	R
DTCI	1	S	C_2H_5
DTDCI	2	S	C_2H_5
DOCI	1	O	C_2H_5
DODCI	2	O	C_2H_5
HIDCI	2	$C(CH_3)_2$	CH_3



Cumarina 153



Rodamina 101

b- Solventes:

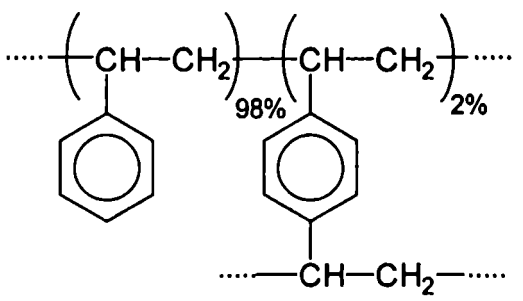
Los alcoholes, metanol (MeOH), etanol (EtOH), pentanol (PeOH), octanol (OcOH) y decanol (DecOH), calidad para análisis, fueron destilados antes de su uso.

El glicerol (87% *V/V*) y el diclorometano (calidad HPLC) fueron usados sin posterior purificación.

c-Polímeros:

El polímero utilizado fue un copolímero de estireno-divinilbenceno (98:2) (ver figura 2.4), 200-400 mesh, suministrado por Eastman-Kodak. Antes de su uso, el polímero (150 g) fue secuencialmente lavado con: etanol-dioxano-agua (30:4:1, v/v/v), 5 l; etanol, 300 ml; etanol-dioxano (2:1) 300 ml; etanol-dioxano (1:1) 300 ml; dioxano 1 l; dioxano-éter (1:1) 500 ml; dioxano-éter (1:2) 500 ml; y éter 1 l. Posteriormente fue secado en estufa de vacío a 80 °C sobre P_2O_5 hasta peso constante. La muestra de polímero fue preparada según este procedimiento por el Prof. J.L. Bourdelande y el Dr. G. Marqués (Universidad Autónoma de Barcelona, España)

Figura 2.4. Estructura del poliestireno-co-2% divinilbenceno.



Preparación de las muestras de Poliestireno-co-2% divinilbenceno conteniendo las distintas sondas.

Se suspendieron alrededor de 0.5g del polímero (en forma de polvo) en una solución de la sonda en diclorometano. En todos los casos la proporción sonda/polímero fue menor que 0.2% *P/P*. El polímero es insoluble en todos los solventes, pero algunos de ellos,

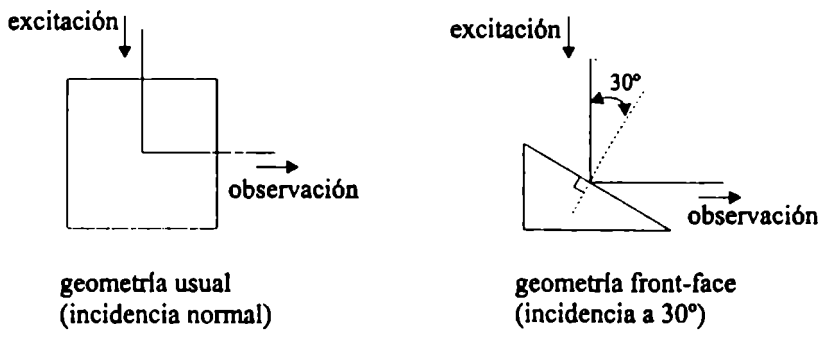
como el diclorometano, lo hinchan aumentando el volumen libre y permitiendo la incorporación de solutos. La suspensión fue agitada durante 30 hs en oscuridad en un balón de 25 ml de capacidad a temperatura ambiente y luego filtrada y lavada exhaustivamente con metanol (un solvente que no hincha el polímero) hasta que las alícuotas de lavado fueran incoloras. De esta manera se remueve por completo el colorante que pudiera haber quedado adsorbido en la superficie del polímero. La muestra fue finalmente secada en una estufa de vacío por al menos 24 hs para eliminar todos los restos de solvente. Para asegurar homogeneidad, la muestra fue molida antes de su uso.

Medidas de aniostropía de fluorescencia estacionaria.

Aspectos generales:

Los espectros de emisión, excitación, y anisotropía de fluorescencia estacionaria fueron registrados en un espectrofluorímetro comercial (Perkin Elmer LS5 o PTI Quantamaster) provisto de polarizadores de película de polímero en la excitación y emisión. Las muestras líquidas fueron medidas con la geometría habitual (excitación normal a la superficie de la cubeta y detección de la emisión a 90°), mientras que las muestras sólidas fueron medidas con geometría front-face (ver figura 2.5). En esta geometría la excitación forma un ángulo de 30° con la normal a la superficie de la muestra y la emisión se registra a 90° respecto de la excitación. El ángulo de 30° se elige de modo de minimizar la luz reflejada que entra al detector maximizando el ángulo sólido de colección de luz emitida.

Figura 2.5. Geometrías utilizadas en la medición de fluorescencia

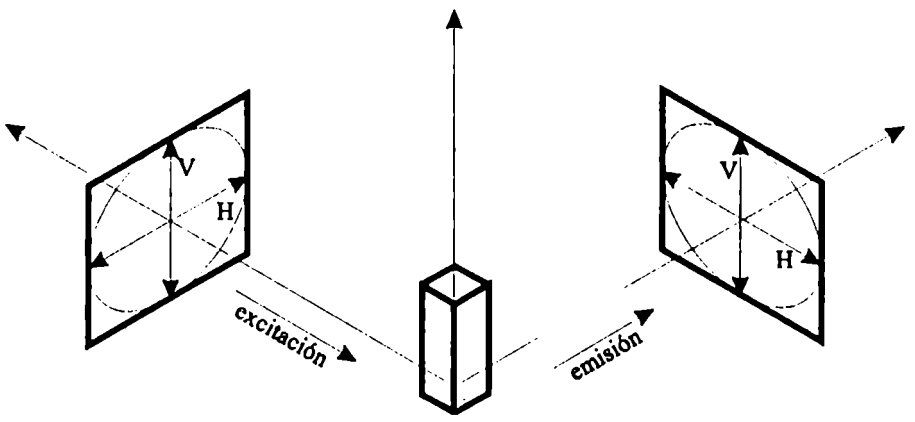


La anisotropía de fluorescencia estacionaria, $\langle r(\lambda)\rangle$ se calculó para cada longitud de onda de emisión como

$$\langle r(\lambda)\rangle = \frac{I_{VV}(\lambda) - I_{VH}(\lambda)G(\lambda)}{I_{VV}(\lambda) + 2I_{VH}(\lambda)G(\lambda)} \qquad G(\lambda) = \frac{I_{HV}(\lambda)}{I_{HH}(\lambda)} \tag{2.29}$$

$I(\lambda)$ representa la intensidad de emisión a cada longitud de onda, y los subíndices V y H denotan la orientación del vector E de la radiación de excitación y emisión respectivamente. Las orientaciones V y H se definen en la figura 2.6 donde se esquematiza el arreglo utilizado en las mediciones con incidencia normal.

Figura 2.6. Esquema del arreglo utilizado en la medición de la anisotropía de fluorescencia estacionaria. V y H definen la orientación del eje del polarizador. El análisis de la emisión se realiza siempre a 90° respecto de la excitación.



El factor $G(\lambda)$ mide cuánto más sensible son los componentes ópticos del equipo a la luz verticalmente polarizada respecto de la luz horizontalmente polarizada. Cuando el vector E de la radiación de excitación tiene orientación H, las dos intensidades medidas, I_{HH} e I_{HV} deberían ser iguales dado que el sistema tiene simetría axial y en ambos casos el polarizador de emisión es perpendicular al polarizador de excitación. De esta manera,

cualquier diferencia entre las dos intensidades refleja una diferencia de sensibilidad instrumental al sentido de polarización de la luz.

Determinación de r_0:

En los casos en los que los valores de anisotropía de fluorescencia máxima, r_0, no fueron hallados en la literatura, se los midió a partir de medidas de $\langle r \rangle$ en glicerol 87% *V/V* en agua. Las medidas fueron realizadas entre 40°C y -10°C. En los casos en los que fue necesario se utilizó N_2 para soplar las ventanas de la celda y evitar la condensación de agua. En todos los casos se observó que $\langle r \rangle$ alcanzó un valor límite al disminuir la temperatura aproximadamente por debajo de los 0°C. Este valor límite es el valor de anisotropía de fluorescencia en ausencia de despolarización por difusión rotacional. En el límite de alta viscosidad, el tiempo de correlación rotacional es mucho mayor que el tiempo de vida de fluorescencia, de modo que el valor de anisotropía de fluorescencia estacionaria que se mide coincide con r_0.

Medidas de $\langle r \rangle$ en muestras líquidas:

Para las medidas de anisotropía de fluorescencia de carbocianinas en alcoholes, se utilizó una cubeta de cuarzo termostatizable de 10 mm de paso óptico para la absorción y 4 mm para la emisión. La temperatura se controló con un termostato-criostato Lauda RCS6 y fue medida dentro de la cubeta con un termómetro de resistencia de platino Pt100.

En todos los casos la absorbancia fue mantenida menor que 0.05 en 1 cm para minimizar los efectos de despolarización debidos a transferencia de energía o reabsorción de luz.

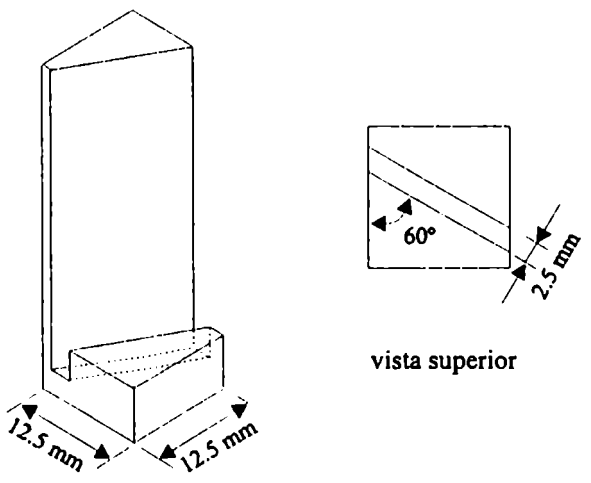
Se midió la anisotropía de fluorescencia estacionaria a diferentes combinaciones de longitud de onda de excitación y emisión, observándose un valor independiente de la longitud de onda en la banda de absorción principal en el visible y en todo el espectro de emisión. Los valores más precisos de $\langle r \rangle$ se obtuvieron observando la emisión cerca del máximo y excitando alrededor de 30 nm hacia el azul.

Las medidas fueron hechas en el rango de temperaturas 0°C-70°C aproximadamente con excepción del MeOH donde el rango fue menor debido a su bajo punto de ebullición y DecOH, cuyo punto de fusión es aproximadamente 10°C.
Los valores de viscosidad de los solventes en función de la temperatura fueron obtenidos de la literatura. [Landolt-Börnstein 1967]

Medidas de ⟨r⟩ en muestras sólidas:

Las muestras de colorantes incorporados al poliestireno entrecruzado (sólidos en forma de polvos) fueron medidas en una cubeta de cuarzo de 0.1 mm de paso óptico. Para obtener la geometría deseada se construyó un accesorio de bronce que fija la cubeta en una posición de modo de que la incidencia es a 30° respecto de la normal a la superficie (figura 2.7.)
Este accesorio se coloca en el mismo portaceldas utilizado para cubetas de 1 cm de paso óptico, termostatizado por circulación de agua. Para minimizar la luz reflejada se colocó antes de la ranura de emisión un filtro de corte de transmitancia menor al 0.5% a la longitud de onda de excitación.

Figura 2.7. Soporte utilizado en las medidas con geometría front-face. El soporte se coloca en el portaceldas utilizado habitualmente con cubetas de 1 cm de paso óptico.



Para estudiar la influencia de la reflectancia difusa, *R*, sobre la polarización de la emisión de la sonda, se preparó un conjunto de muestras de Rodamina 101 con igual concentración de sonda, pero menores niveles de reflectancia difusa que la muestra contenida en la cubeta de 0.1 mm de paso óptico descripta en el párrafo anterior. Las muestras con menores niveles de *R* fueron preparadas pegando una fina capa de sólido sobre papel negro mediante cinta adhesiva doble engomada. Muestras con valores intermedios de *R* fueron preparadas en una cubeta de cuarzo de 0.01 mm de paso óptico.

Medidas de reflectancia difusa.

La reflectancia difusa de las muestras fue medida en un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu 3101-PC provisto de una esfera integradora. En todos los casos se utilizó $BaSO_4$ como referencia.

Modelado molecular.

La optimización de geometrías de las distintas moléculas fue realizada con el método semiempírico AM1.

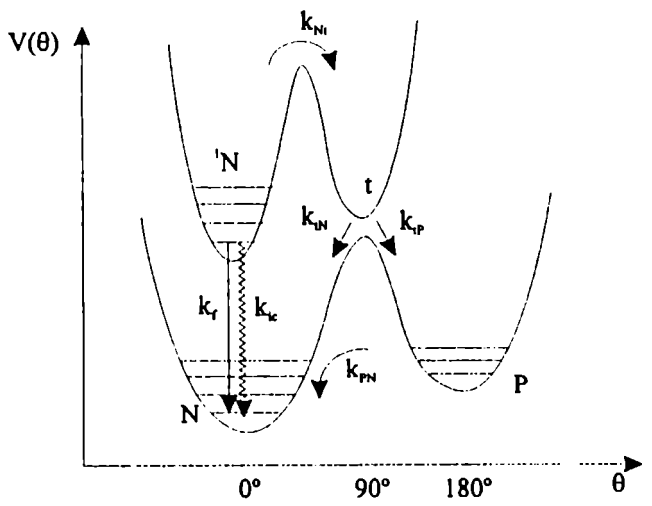
2.3 Rotación de carbocianinas en solución: propiedades fotofísicas de las carbocianinas, resultados y discusión.

Propiedades fotofísicas de las carbocianinas:

Las carbocianinas constituyen una familia de colorantes polimetínicos ampliamente utilizados en diversas áreas tecnológicas e industriales, principalmente en el desarrollo de láseres [Arthurs, E.G.1972; Mialocq, J.C.1979] y en la industria fotográfica [Sturmer, D.M. 1977; Glafkides, P.1953]. El mayor interés en fotobiología está dado por la similitud estructural de las cianinas con una variedad de compuestos naturales como los pigmentos intervinientes en el proceso de visión [Sheves M.1986]. y por su uso como sondas fluorescentes de propiedades de biomembranas [Waggoner, A.S. 1977; Minch M.J. 1979; Nakashima N. 1982; Grieser F.1985].

Las cianinas presentan una banda de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ en el visible o infrarrojo cercano dependiendo de la longitud de la cadena polimetínica. Son muy solubles en solventes polares y solventes clorados, presentan un coeficiente de absorción molar (ε) mayor que 10^5 $M^{-1}cm^{-1}$ y son intensamente fluorescentes. Además de estas características comunes con muchos otros colorantes, las cianinas presentan isomerización cis-trans fotoinducida. La absorción de luz desde el estado fundamental del isómero térmicamente estable (N) conduce la primer estado singulete excitado (^1N). Desde este estado, la cadena polimetínica puede rotar alrededor de alguna de las uniones carbono-carbono

Figura 2.8. Superficie de energía potencial para la fotoisomerización de las cianinas



θ = coordenada de rotación, N = estado fundamental de la forma normal, ^1N = primer estado excitado singulete de la forma normal, t = estado torsionado, P = estado fundamental del fotoisómero.

dando un estado torsionado (t) que puede decaer a la superficie de potencial del estado fundamental para dar el fotoisómero (P) o el isómero termodinámicamente más estable. (ver fig.2.8). [Dempster, D.N. 1972; Rullierè, C. 1976; Velsko, S.P., 1982; Sundström, V. 1982; Bilmes, G. 1987; Korppi-Tommola, J.E.I. 1991; Ponterini,G. 1992]

El proceso de torsión ($^1N \rightarrow t$) compite con los otros procesos que ocurren desde el primer estado singulete: la emisión de fluorescencia y la conversión interna. (El cruce entre sistemas singulete-triplete ha sido estudiado para muchas cianinas [Dempster, D.N. 1972; Chibisov, A.K.1974; Byers, G.W. 1976] siendo en todos los casos menor que el 3%).

La isomerización involucra un gran movimiento molecular y al ser un proceso activado se ve muy influenciado por la temperatura y el medio. La energía de activación depende de la viscosidad del medio y en el caso de las carbocianinas en menor medida de la polaridad. Esta dependencia puede describirse con una ecuación del tipo [Fleming, G.R. 1984]:

$$k_{iso} = D\eta^{-a} \exp(-E_0 / RT) \tag{2.30}$$

donde $0 \leq a \leq 1$, D y E_0 son parámetros ajustables.

Debido al proceso de fotoisomerización, el tiempo de vida de fluorescencia, τ_f, depende, además de la temperatura, de la viscosidad del medio:

$$\tau_f = \frac{\phi_f}{k_f} = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{iso}} \tag{2.31}$$

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{k_f}{\phi_f} = \frac{k_f}{\phi_{f_{máx}}} + D\eta^{-a} \exp(-E_0 / RT) \tag{2.32}$$

donde k_{ic} es la constante de velocidad de conversión interna y $\phi_{f\,máx}$ el rendimiento cuántico de fluorescencia máximo, obtenido a altas viscosidades cuando se congela la isomerización:

$$\phi_{f\,máx} = \frac{k_f}{k_f + k_{ic}} \tag{2.33}$$

Los valores necesarios para calcular τ_f a partir de la ecuación 2.32 se dan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades fotofísicas de las carbocianinas.

sustancia	$\tau_f^{a,b}$ (ns)	$\phi_f^{a,b}$	k_f^b (10^8 s^{-1})	$\phi_{f\,máx}^b$	D^c	a	E_0 (KJ.mol^{-1})
DOCI	0.3	0.12	4.6	1.00	$2.0 \times 10^{11\,b}$	0.92^b	10^b
DTCI	0.3	0.071	2.7	1.00	$2.3 \times 10^{11\,b}$	0.82^b	10^b
DODCI	1.2	0.42	4.0	0.90	$8.0 \times 10^{11\,d}$	0.43^d	11.3^d
DTDCI	1.5	0.35	2.4	0.65	$5.6 \times 10^{12\,b}$	0.51^b	24^b
HIDCI	0.6	0.14	2.4	0.60	$4.1 \times 10^{12\,b}$	0.72^b	20^b

a En etanol a 25°C. *b* Tomado de [Aramendía, P.F.1994]. *c* Valores para η en cP y k_{iso} en s^{-1}. *d* Tomado de [Velsko, S.P.1983].

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia utilizados en este trabajo fueron tomados de [Aramendía, P.F, 1994]. En ese trabajo, se midió el ϕ_f de cada carbocianina en cada alcohol a 25°C utilizando como referencias violeta de cresilo y rodamina 101. Las determinaciones a 25°C se realizaron integrando la banda de emisión en cada uno de los alcoholes. Dado que la distribución espectral de estas sustancias no cambia con la temperatura, los valores de ϕ_f a otras temperaturas fueron calculados como

$$\phi_f(T) = \phi_f(25°C)\frac{I_f(T)}{I_f(25°C)} \tag{2.34}$$

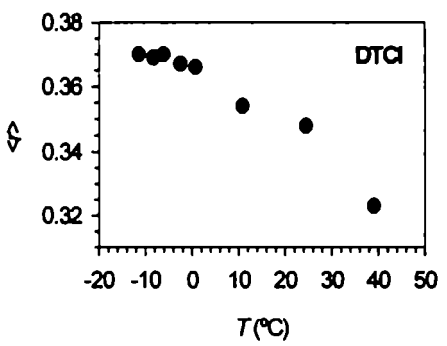
donde I_f es la intensidad de fluorescencia medida en idénticas condiciones a T y a 25°C.

Resultados:

En el caso de DOCI, DTCI y HIDCI en metanol y etanol, y para DODCI y DTDCI en metanol, se observó un aumento de la anisotropía de fluorescencia estacionaria, $\langle r \rangle$, al aumentar la temperatura. En todos los otros casos se observó el comportamiento normal, es decir, $\langle r \rangle$ disminuyó al aumentar la temperatura. La dependencia de $\langle r \rangle$ con la temperatura en los diferentes alcoholes utilizados se muestra en la figura 2.9.

Los valores de r_0 fueron obtenidos a partir de medidas de $\langle r \rangle$ en glicerol 87% V/V. En todos los casos se observó que $\langle r \rangle$ alcanzó un valor límite aproximadamente por debajo de los 0°C. Los resultados para DTCI se muestran como ejemplo en la figura 2.10. En todos los casos los valores de r_0 son muy cercanos a 0.4, el valor esperado para una molécula con simetría C_{2v} como lo son las carbocianinas utilizadas.[Michl,J. 1986.]

Figura 2.10. Determinación de r_0 a partir de medidas de $\langle r \rangle$ en glicerol.



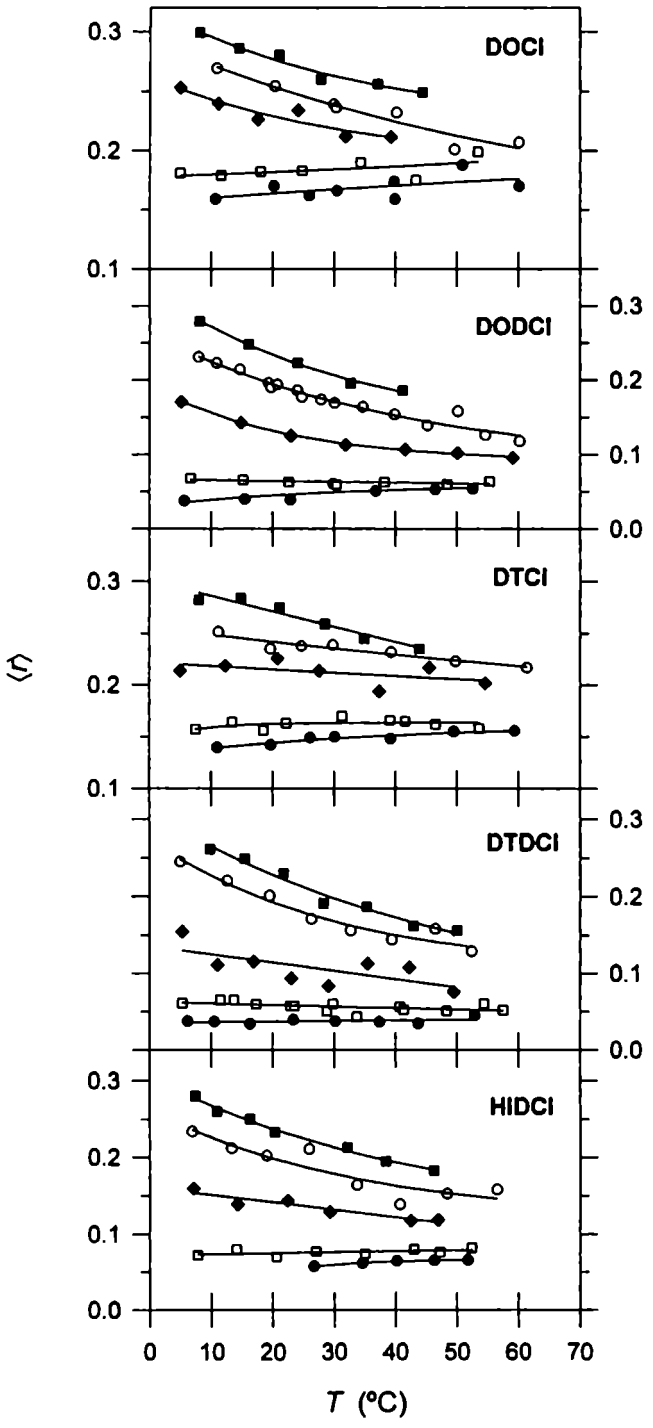
A partir del valor de r_0 se puede calcular el ángulo entre los momentos dipolares de absorción y emisión (β) de acuerdo con la ecuación 2.3.

Los resultados se muestran el la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Anisotropía de fluorescencia máxima, r_0, y ángulo formado entre los dipolos de absorción y emisión, β, para las carbocianinas estudiadas.

	DOCI	DTCI	DODCI	DTDCI	HIDCI
r_0	0.376	0.370	0.375	0.370	0.377
β	11.5°	12.9°	11.8°	12.9°	11.3°

Figura 2.9. Anisotropía de fluorescencia estacionaria en función de la temperatura.



MeOH (●); EtOH (□); PeOH (◆); OcOH (O); DecOH(■)

Para simular la dinámica rotacional de las carbocianinas bajo distintas condiciones hidrodinámicas, las moléculas fueron modeladas como elipsoides simétricos (prolados) y asimétricos. La figura 2.11 muestra la estructura de las carbocianinas junto con los ejes que definen los elipsoides (el 3° eje es perpendicular al plano del papel).

Figura 2.11. Geometría de los elipsoides utilizados para modelar las carbocianinas.

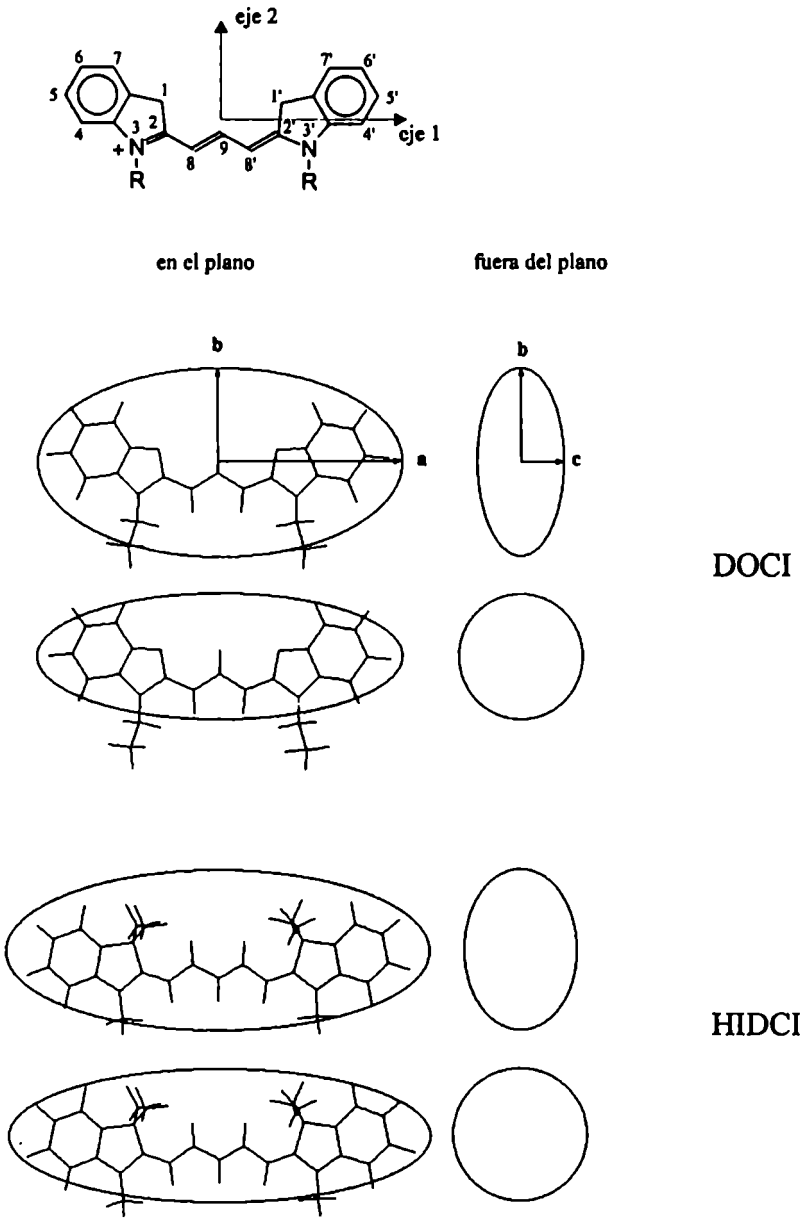


Diagrama superior: estructura molecular de una carbocianina mostrando la numeración de los átomos y la orientación de los ejes principales de rotación. Abajo: geometrías minimizadas de DOCI y HIDCI junto con los elipsoides simétricos y asimétricos utilizados para modelar las moléculas. A la derecha se muestran las proyecciones de los elipsoides en un plano perpendicular al de la molécula.

Los valores de las longitudes de los ejes fueron obtenidos por modelado molecular usando los siguientes criterios. El volumen de van der Waals (V_{vdW}) fue calculado para el catión con el método aditivo de Edward y Bondi [Edward,J.T. 1970; Bondi,A. 1964]. En este método el volumen de la molécula se calcula como suma de incrementos de átomos o grupos individuales, los cuales se encuentran tabulados para los átomos y grupos más comunes. Los volúmenes obtenidos por este método son similares a los obtenidos para cianinas por otros métodos. [Laitinen, E. 1994; Churio,M.S. 1994]. El semieje *a* fue fijado como la distancia entre los hidrógenos unidos a los carbonos 5 y 5' más dos veces el radio de van der Waals de un átomo de hidrógeno. (ver figura 2.11). Para los rotores prolados, los otros ejes moleculares (*b*=*c*) fueron calculados a partir de la ecuación 2.35.

$$V_{vdW} = \frac{4}{3}\pi abc \tag{2.35}$$

Para los rotores asimétricos la longitud del semieje molecular más corto, *c*, fue fijado en 2.0Å (valor típico para un anillo aromático) para todas las moléculas excepto HIDCI, para la cual se utilizó 2.6 Å debido a los grupos metilo unidos a los carbonos 1 y 1'. La longitud del semieje restante, *b*, fue calculado según la ecuación 2.35. La figura 2.11 muestra dos ejemplos donde se ven las proyecciones en el plano y fuera del plano de los elipsoides simétricos y asimétricos superpuestos a la molécula optimizada mediante el método semiempírico AM1. La tabla 2.3 reúne los parámetros geométricos obtenidos según estos criterios.

Tabla 2.3. Parámetros geométricos de las carbocianinas modeladas como elipsoides simétricos y asimétricos.

		rotor prolado		rotor asimétrico		
sustancia	V_{vdW} (Å)	*a* (Å)	*b* (Å)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)
DOCI	303	8.4	2.9	8.4	4.3	2.0
DTCI	326	8.7	3.0	8.7	4.5	2.0
DODCI	331	9.7	2.9	9.7	4.1	2.0
DTDCI	354	10.0	2.9	10.0	4.2	2.0
HIDCI	386	9.6	3.1	9.6	3.7	2.6

Para un elipsoide con orientaciones de los momentos dipolares de absorción y emisión arbitrarios, la expresión general para la anisotropía de fluorescencia dependiente del tiempo, *r(t)*, es la suma de cinco exponenciales (ecuación 2.15). Para las carbociananinas, con simetría C_{2v}, el momento dipolar de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ está orientado a lo largo del eje más largo de la molécula (eje 1 en la figura 2.11). En este caso, *r(t)* se reduce a una biexponencial:

$$r(t) = 0.3\{(B+A)\exp[-(6D+2\Delta)t] + (B-A)\exp[-(6D-2\Delta)t]\} \qquad (2.36)$$

donde B, A, D y Δ dependen de los cosenos directores de los momentos dipolares de la absorción y emisión (γ_i y q_i respectivamente con i=1,2,3) según las ecuaciones 2.11-2.14. De acuerdo con la definición de los ejes dada en la figura 2.11, γ_1=1 y γ_2=γ_3=0. Para determinar los valores de las tres componentes q_i se debe considerar el ángulo entre los dipolos de transición, β. Este ángulo define la superficie de un cono sobre la cual se encuentra el dipolo de emisión y fija solamente el valor de q_1 como q_1=cos β. Para los otros dos valores, q_2 y q_3, se consideraron dos situaciones límites: caso I, donde el dipolo de emisión se encuentra en el plano definido por los ejes 1 y 3, y caso II, donde el dipolo de emisión se encuentra en el plano definido por los ejes 1 y 2. En el caso I, q_2=0 y q_3=sen β; y en el caso II, q_2=sen β y q_3=0. Considerando estas orientaciones de los momentos dipolares de las transiciones, los parámetros B y A toman las siguientes expresiones:

$$B = \cos^2\beta - \frac{1}{3} \qquad (2.37)$$

$$A.\Delta = D_1\left(\frac{1}{3} - \cos^2\beta\right) + D_2\left(\cos^2\beta - \frac{2}{3}\right) + \frac{D_3}{3} \qquad \text{(caso I)} \qquad (2.38a)$$

$$A.\Delta = D_1\left(\frac{1}{3} - \cos^2\beta\right) + \frac{D_2}{3} + D_3\left(\cos^2\beta - \frac{2}{3}\right) \qquad \text{(caso II)} \qquad (2.38b)$$

con D y Δ definidas en las ecuaciones 2.13 y 2.14.

Las tres constantes principales de difusión, D_i, se relacionan con los coeficientes de fricción, ξ_i, según [Kim, Y.-R.,1992]

$$D_i = \frac{kT}{\xi_i} \tag{2.39}$$

Los coeficientes de fricción dependen de la viscosidad y de las longitudes de los ejes del elipsoide y tienen las siguientes expresiones:

$$\xi_1 = \frac{16\eta\pi(b^2 + c^2)}{3(b^2 Q + c^2 R)} \tag{2.40}$$

$$\xi_2 = \frac{16\eta\pi(a^2 + c^2)}{3(a^2 P + c^2 R)} \tag{2.41}$$

$$\xi_3 = \frac{16\eta\pi(a^2 + b^2)}{3(a^2 P + b^2 Q)} \tag{2.42}$$

donde P, Q y R son las integrales elípticas definidas como:

$$P = \int_0^\infty (a^2 + x)^{-1}\left[(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)\right]^{-1/2} dx$$

$$Q = \int_0^\infty (b^2 + x)^{-1}\left[(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)\right]^{-1/2} dx \tag{2.43}$$

$$R = \int_0^\infty (c^2 + x)^{-1}\left[(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)\right]^{-1/2} dx$$

Las ecuaciones 2.40-2.43 son válidas únicamente si la condición de contorno para la rotación es del tipo "stick". En el caso "slip" el coeficiente de fricción es menor y experimentalmente se observan tiempos de correlación rotacional que son 5 a 10 veces menores a los calculados utilizando la condición de contorno stick. La relación entre los

coeficientes de fricción bajo el régimen stick y bajo el régimen slip está dada por un coeficiente que depende de la relación entre las longitudes de los ejes del elipsoide:

$$\xi_{slip} = \xi_{stick} \cdot g(\rho) \tag{2.44}$$

El coeficiente $g(\rho)$ es igual a 1 bajo condiciones stick y menor que 1 bajo condiciones slip. Los valores de $g(\rho)$ para rotores simétricos fueron tomados de la tabla calculada por Hu y Zwanzig [Hu,C.M. 1974], mientras que los correspondientes a rotores asimétricos fueron tomados de la tabla calculada por Youngren y Acrivos [Youngren, G.K., 1975] y corregida por Sension y Hochstrasser. [Sension, R.J.,1993].

Las ecuaciones 2.13, 2.14 y 2.37-2.44 , junto con los valores de $g(\rho)$ obtenidos de literatura, permiten calcular todas las constantes de la ecuación 2.36 y así predecir la forma del decaimiento de $r(t)$. Esta ecuación puede reescribirse en función de los tiempos de correlación rotacional de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} r(t) &= (r_0 - \delta).\exp[-C_1.(T/\eta).t] + \delta.\exp[-C_2.(T/\eta).t] = \\ &(r_0 - \delta)\exp[-t/\phi_{r1}] + \delta\exp[-t/\phi_{r2}] \end{aligned} \tag{2.45}$$

donde ϕ_{r1} y ϕ_{r2} son los tiempos de correlación rotacional y r_0, C_1, C_2 y δ se relacionan con los parámetros definidos anteriormente según las siguientes ecuaciones:

$$r_0 = \tfrac{3}{5} B \tag{2.46}$$

$$\delta = 0.3(B - A) \tag{2.47}$$

$$C_1 = \frac{\eta}{T}(6D + 2\Delta) = \frac{\eta}{T}\frac{1}{\phi_{r1}} \qquad C_2 = \frac{\eta}{T}(6D - 2\Delta) = \frac{\eta}{T}\frac{1}{\phi_{r2}} \tag{2.48}$$

Los valores de C_1, C_2 y δ fueron calculados para todas las cianinas modeladas como rotores simétricos y asimétricos, considerando las dos orientaciones del dipolo de emisión descriptas anteriormente y bajo las condiciones de contorno stick y slip. Los resultados se muestran en la tabla 2.4 junto con los resultados experimentales.

Tabla 2.4. Valores de los parámetros que determinan la anisotropía de fluorescencia dependiente del tiempo, de acuerdo con la ecuación 2.45, calculados para los dos modelos de rotores que se describen en el texto.

	DOCI	DTCI	DODCI	DTDCI	HIDCI
			Rotor prolado		
C_1^{stick} (cP/(s.K))	2.1×10^7	1.9×10^7	1.5×10^7	1.4×10^7	1.5×10^7
C_1^{slip} (cP/(s.K))	3.6×10^7	4.3×10^7	2.9×10^7	2.6×10^7	3.2×10^7
			Rotor asimétrico		
C_1^{stick} (cP/(s.K))	1.9×10^7	1.7×10^7	1.4×10^7	1.3×10^7	1.4×10^7
C_2^{stick} (cP/(s.K))	3.7×10^7	3.3×10^7	3.4×10^7	3.2×10^7	3.5×10^7
C_1^{slip} (cP/(s.K))	4.4×10^7	4.1×10^7	3.0×10^7	2.8×10^7	3.8×10^7
C_2^{slip} (cP/(s.K))	9.1×10^7	8.5×10^7	1.2×10^8	1.1×10^8	5.9×10^8
			Dipolo de emisión en el plano (*a,c*)		
δ^{stick}	2.6×10^{-4}	3.4×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.8×10^{-4}	1.1×10^{-4}
δ^{slip}	0.058	0.059	0.003	0.003	1.0×10^{-4}
			Dipolo de emisión en el plano (*a,b*)		
δ^{stick}	-1.2×10^{-4}	-1.8×10^{-4}	-1.3×10^{-4}	-1.8×10^{-4}	-7.3×10^{-5}
δ^{slip}	0.049	0.047	0.001	7.7×10^{-4}	-8×10^{-5}
			Experimental		
C_{exp} (cP/(s.K))	1.10×10^7	1.40×10^7	1.37×10^7	1.36×10^7	1.48×10^7

Para un rotor prolado, por razones de simetría se obtiene siempre un decaimiento monoexponencial de *r(t)* y por lo tanto se obtiene siempre δ=0 tanto en condiciones stick como slip. Por las mismas razones, las dos orientaciones propuestas para el momento dipolar de la emisión dan resultados idénticos.

Cuando existe un único tiempo de correlación rotacional, ϕ_r puede ser calculado fácilmente a partir de las medidas de $\langle r \rangle$ usando la ecuación (2.49):

$$\langle r \rangle = r_0 \frac{\phi_r}{\phi_r + \tau_f} \qquad \phi_r = \tau_f \frac{\langle r \rangle}{r_0 - \langle r \rangle} \tag{2.49}$$

Para el rotor asimétrico, *r(t)* es la suma de dos exponenciales. En el régimen stick, los valores de la tabla 2.4 muestran que una de las dos componentes contribuye en más del 99% al decaimiento, por lo que la ecuación 2.49 sigue siendo válida en este caso. Bajo condiciones slip, el peso de la segunda exponencial aumenta hasta un 15% para DOCI y

DTCI, pero sigue siendo pequeño en los otros casos. Como las dos dimensiones más pequeñas de los rotores asimétricos no difieren mucho entre sí, las dos orientaciones del momento dipolar de la emisión considerados dan prácticamente los mismos resultados.

Cuando el decaimiento de la anisotropía es biexponencial, $\langle r \rangle$ está dado por la ecuación 2.50:

$$\langle r \rangle = (r_0 - \delta)\frac{\phi_{r1}}{\phi_{r1} + \tau_f} + \delta\frac{\phi_{r2}}{\phi_{r2} + \tau_f} \tag{2.50}$$

y los dos tiempos de correlación rotacional no pueden ser obtenidos de una medida de $\langle r \rangle$. Por esa razón se definirá la función ϕ, que coincide con ϕ_r si el decaimiento de $r(t)$ es monoexponencial.

$$\phi = \tau_f \frac{\langle r \rangle}{r_0 - \langle r \rangle} \tag{2.51}$$

La función ϕ permite comparar modelos que predicen decaimientos monoexponenciales con aquellos que predicen decaimientos biexponenciales. En este último caso, los valores de $\langle r \rangle$ se calcularon a partir de la ecuación 2.50 utilizando los valores de la tabla 2.4, y finalmente se calculó ϕ utilizando la ecuación 2.51. En todos los casos la diferencia entre ϕ y ϕ_{r1} es despreciable, aún para DOCI y DTCI bajo condiciones slip, dado que en estos casos la amplitud más pequeña corresponde al tiempo de correlación rotacional más corto, lo que disminuye aún más la contribución del segundo término de la ecuación 2.50.

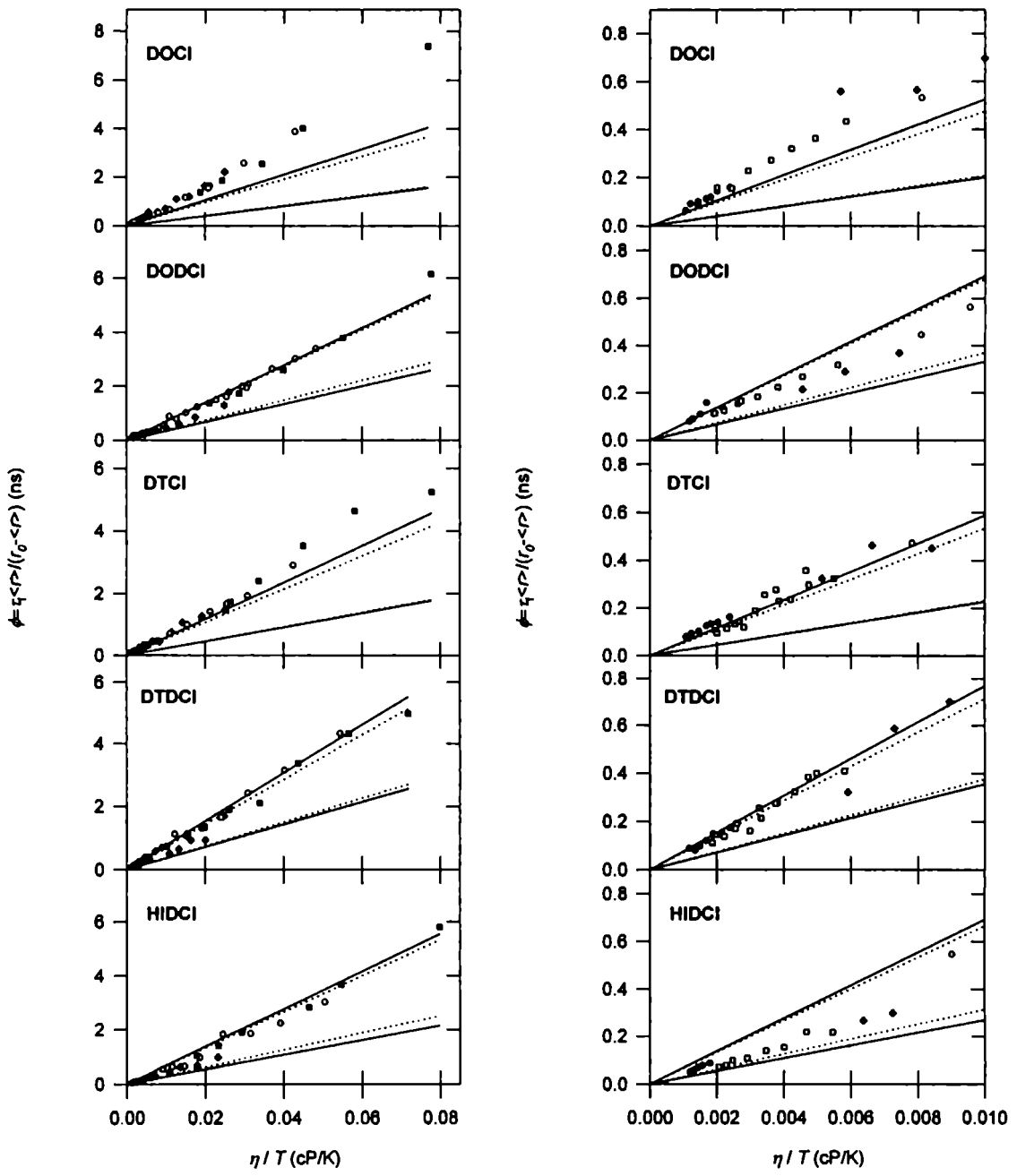
La figura 2.12 representa las rectas de ϕ en función de η/T que predicen los modelos de elipsoides simétricos y asimétricos para ambas condiciones de contorno hidrodinámicas. El valor experimental C_{exp} se obtuvo a partir de la ecuación 2.52

$$\phi_{exp} = \tau_f \frac{\langle r \rangle_{exp}}{r_0 - \langle r \rangle_{exp}} = (C_{exp})^{-1}(\eta / T) \tag{2.52}$$

Los puntos de la figura 2.12 representan los valores de ϕ_{exp}.

En todos los casos, τ_f se calculó usando la ecuación 2.32 y los valores de la tabla 2.1.

Figura 2.12. Función ϕ, definida en las ecuaciones 2.51 y 2.52, en función de η / T para las carbocianinas en todos los solventes utilizados.



a y b: Los símbolos representan los valores experimentales de ϕ: metanol (●); etanol (□); pentanol (◆); octanol (O) y decanol (■). Las líneas llenas corresponden a los cálculos para rotores asimétricos mientras que las líneas punteadas corresponden a los rotores simétricos (prolados). Las dos rectas superiores corresponden al límite stick y las dos inferiores al régimen slip.
b: Idem **a** pero en un rango de η / T más restringido.

Discusión:

Dependencia de ⟨r⟩ con la temperatura:

Normalmente un aumento en la temperatura produce una disminución en $\langle r \rangle$ dado que el tiempo de correlación rotacional disminuye al aumentar el coeficiente de difusión. El comportamiento anómalo observado en metanol y en algunos casos en etanol se debe a que la fotoisomerización, que es un proceso activado, compite con la fluorescencia disminuyendo el tiempo de vida del estado excitado. (ver ecuaciones 2.31 y 2.32).El grado de polarización de la emisión depende de la competencia entre el tiempo de correlación rotacional y el tiempo de vida del estado excitado (ver ecuación (2.49)). Cuando τ_f disminuye con la temperatura más rápidamente que ϕ_r, se observa que $\langle r \rangle$ aumenta con la temperatura. Este comportamiento anómalo se observa únicamente cuando $k_{iso} >> k_f + k_{ic}$ debido a que en este caso la influencia de k_{iso} sobre τ_f es máxima y por lo tanto también lo es la dependencia de τ_f con la temperatura.

Dinámica de la difusión rotacional:

Para HIDCI, los resultados de las simulaciones utilizando un rotor simétrico y uno asimétrico son indistinguibles dentro del error experimental con el que se mide $\langle r \rangle$. En ambos casos el valor de C_l^{stick} reproduce muy bien los valores de $\langle r \rangle$ medidos. Este régimen de rotación fue encontrado también para otras cianinas [Laitinen,E.1994]. El modelado predice un decaimiento de la anisotropía monoexponencial.
Sin embargo, el ajuste de los datos experimentales al régimen stick es una conclusión apresurada que surge del tipo de representación de la figura 2.12a, como se demostrará en los párrafos siguientes, dado que los datos a altas viscosidades son los que definen la pendiente. En la figura 2.12b se muestra el mismo gráfico pero en el rango de baja viscosidad, donde se ve que la pendiente es menor que si se considera el conjunto completo de datos experimentales. Este efecto es más marcado para HIDCI que para el resto de las cianinas.

Si se considera que las moléculas están correctamente representadas por un rotor prolado y que existe un único ϕ_r, se cumple la ecuación 2.53

$$\phi_r = \frac{\eta V_h g(\rho)}{kT} = \frac{\eta V_{vdW} f(\rho) g(\rho)}{kT} \tag{2.53}$$

En esta ecuación, $V_h = V_{vdW} \cdot f(\rho)$ es el volumen hidrodinámico de la molécula, $f(\rho)$ es un factor de forma que depende de la relación de radios a/b.

Considerando que $\tau_f = \phi_f / k_f$ y teniendo en cuenta la ecuación 2.53, la ecuación 2.49 puede reordenarse para dar

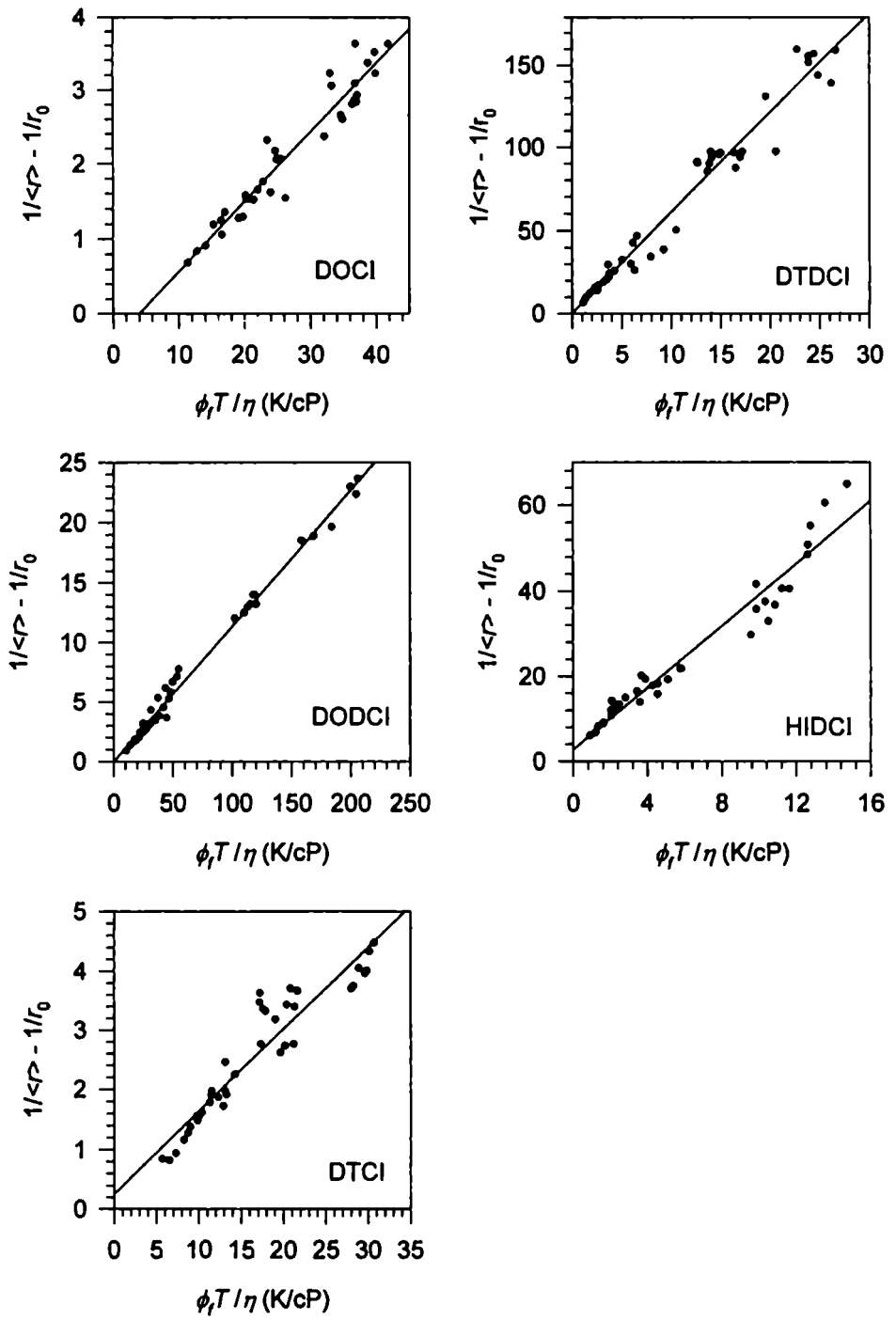
$$\frac{1}{\langle r \rangle} - \frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_0} \frac{\phi_f}{k_f} \frac{kT}{\eta V_h g(\rho)} \tag{2.54}$$

Un gráfico de $(\langle r \rangle^{-1} - r_0^{-1})$ vs $\phi_f T / \eta$ da más peso al rango de menor viscosidad y como consecuencia muestra diferencias con los resultados de la figura 2.12. La figura 2.13 muestra los mismos datos experimentales que en el gráfico 2.12, representados de acuerdo con la ecuación 2.54.

Para HIDCI se obtiene $V_h\, g(\rho)$ = 589 Å^3. Para la relación de radios correspondiente a esta molécula, $\rho = a/b$ =3.10, el factor de forma vale $f(\rho)$= 2.5 y el factor de condición de contorno hidrodinámica, para el régimen slip, vale $g(\rho)$=0.50. De esta manera, si se considera régimen slip se obtiene, V_{vdW} = 470 Å^3, mientras que si se considera régimen stick, V_{vdW} = 235Å^3. El valor de V_{vdW} para HIDCI es intermedio entre estos dos límites, lo que sugiere que existe un cambio de régimen de rotación de slip a stick a medida que aumenta la viscosidad. Además, la ordenada al origen negativa obtenida en el gráfico 2.13 es compatible con un valor de r_0= 0.44, que no es de esperar en solución. Esto es consecuencia de que los valores de alta viscosidad tienen una pendiente mayor que la promedio.

De este modo, se puede concluir que HIDCI muestra un cambio en el régimen de rotación de slip a stick a medida que aumenta la viscosidad. Este compuesto alcanza el régimen slip a viscosidades bajas más claramente que los otros, mostrando una menor

Figura 2.13. Representación de acuerdo a la ecuación 2.54 (ver texto). Los puntos representan los datos experimentales y las rectas los ajustes por cuadrados mínimos.



interacción con el solvente. Este comportamiento se debe probablemente a que los grupos metilo unidos a los carbonos 1 y 1' anulan la posibilidad de establecer interacciones puente de hidrógeno con el solvente, como puede ocurrir con las otras carbocianinas que tienen átomos de O o S en esta posición.

De igual modo a lo hecho para HIDCI, a partir del gráfico 2.13 se obtiene $V_h\, g(\rho)$=836 Å^3 y 977 Å^3 para DODCI y DTDCI respectivamente. Considerando los valores de a/b para ambas moléculas se obtiene $f(\rho)$= 2.8 y 2.9, dando V_{vdW} =300Å^3 y 340 Å^3 respectivamente para el régimen stick. Estos volúmenes son mucho más cercanos a los volúmenes de van der Waals de las moléculas respectivas que en el caso de HIDCI, mostrando que para DODCI y DTDCI el cambio en el régimen de rotación es menos importante en el rango de viscosidades estudiado. El hecho que las rectas obtenidas en el gráfico 2.13 para estas moléculas pasen por el origen avala esta conclusión.
De este modo, para DODCI y DTDCI, el régimen de rotación en el rango de viscosidades estudiado es stick, aunque no puede descartarse un cambio de régimen a viscosidades bajas.

Contrariamente a lo observado para las dicarbocianinas, para DOCI y DTCI los tiempos de correlación rotacional son mayores que los predichos para el régimen stick.
Para DOCI, se requeriría un volumen hidrodinámico V_h= 1250 Å^3 para reproducir el valor de C_{exp}= 1.1 × 10^7 cP/s.K. Teniendo en cuenta el valor de V_{vdW}, este valor de V_h implica un factor de forma $f(\rho)$= 4.1, compatible con una relación de radios ρ =4.5. Si se mantiene el valor de b de la tabla 2.3, esta relación de radios implica a=13.1 Å, un valor 30% mayor al de una dicarbocianina. Para el valor de a de la tabla 2.3 se necesitaría un valor de b= 1.9 Å, del orden de una longitud de unión C-C. De esta manera se ve que no es posible justificar el valor de V_h obtenido mediante cambios razonables en la longitud de los ejes del elipsoide. Si se agrega el volumen del ion ioduro (45 Å^3) y se supone que la molécula rota como un par iónico, C_l^{stick} disminuye solo en un 5%. Por último, se puede suponer que la molécula rota con moléculas de solvente unidas a su superficie. Dado que los gráficos de la figura 2.12 son lineales, esto implicaría que el número de moléculas de solvente que rotan junto a la molécula cambia de solvente en solvente de

modo de mantener constante el volumen hidrodinámico. Si bien no hay evidencias para descartar esta hipótesis, parece un tanto fortuito que el número de moléculas de solvente en cada caso varíe de forma precisa para mantener constante el volumen total del conjunto cianina-solvente.

Para DTCI la diferencia entre lo observado experimentalmente y el límite stick no es tan grande como en el caso de DOCI, pero aún en este caso para obtener el valor experimental C_{exp}^{stick} se necesitaría aumentar el valor del semieje a al correspondiente a una dicarbocianina.

La figura 2.12b muestra que tanto DOCI como DTCI alcanzan el régimen stick a baja viscosidad. Los gráficos de la figura 2.13 dan $V_h \cdot g(\rho)$= 854 Å^3 y 994 Å^3 para DOCI y DTCI respectivamente. Teniendo en cuenta las relaciones de radios correspondientes se obtiene para los volúmenes de Van der Waals, bajo régimen stick, V_{vdW} =368 Å^3 y 428 Å^3 respectivamente. Estos valores son alrededor de un 25% mayores que los calculados. Además, la ordenada al origen negativa del gráfico de la figura 2.13 para DOCI es incompatible con un valor de r_0 menor que 0.4. Ambos resultados pueden explicarse si se tiene en cuenta la influencia de la fricción dieléctrica. En este caso la fricción dieléctrica se suma a la fricción viscosa para dar [Dutt, G.B. 1990; Nee, T.-W. 1970]

$$\phi_r = \frac{\eta V_h g(\rho)}{kT} + \frac{1}{kT}\frac{4\pi\mu^2}{3V_0}\frac{\varepsilon - 1}{(2\varepsilon + 1)^2}\tau_D \qquad (2.55)$$

En la ecuación 2.55, μ es el momento dipolar de la carbocianina, V_0 el volumen de la cavidad en la cual el soluto rota, ε la constante dieléctrica estática del solvente y τ_D el tiempo de relajación dieléctrica del solvente. En los solventes utilizados, generalmente una mayor viscosidad está asociada a un menor ε y un mayor τ_D, de modo que los dos términos de la ecuación 2.55 aumentan con η. De este modo se conserva la linealidad de ϕ_r con η/T. Los valores de τ_D y ε utilizados fueron tomados de la bibliografía [Garg, S.K. 1965; Fellner-Feldegg, H. 1969] y se encuentran el la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Valores de viscosidad, η, constante dieléctrica estática, ε, y tiempo de relajación de Debye, τ_D, para los solventes utilizados.

	T (K)	τ_D (ps)	ε	η (cP)
MeOH	298	90.0	31.5	0.55
	323.2	65.0	27.5	0.39
EtOH	298	130	24.3	1.08
	313	110	22.0	0.82
PeOH	293	927	14.8	4.33
	313	419	12.5	2.45
OcOH	293	1780	10.4	8.94
	313	668	8.6	4.76
	333	298	7.1	2.72
DecOH	293	2020	7.9	13.84
	313	763	6.6	6.93

La ecuación 2.55 puede reordenarse para dar

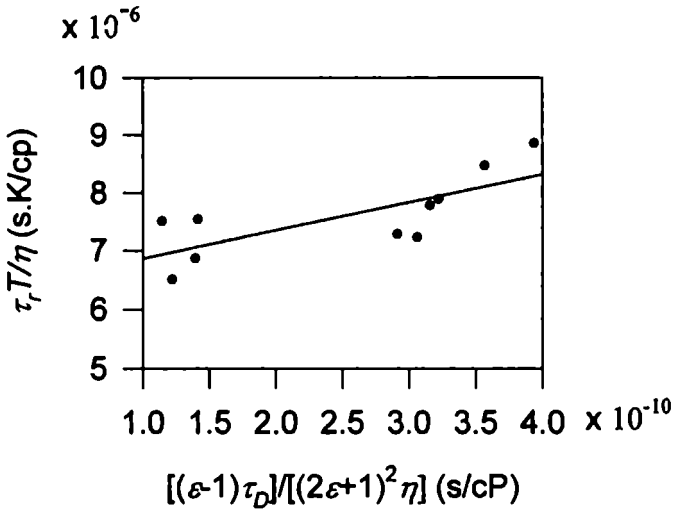
$$\frac{\phi_r kT}{\eta} = V_h g(\rho) + \frac{4\pi\mu^2}{3V_0}\frac{\varepsilon - 1}{(2\varepsilon + 1)^2}\frac{\tau_D}{\eta} \qquad (2.56)$$

De acuerdo a la ecuación 2.56, un gráfico de $\phi_r kT/\eta$ vs $\tau_D(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)^2$ debería ser lineal con una ordenada al origen igual a $V_h.g(\rho)$.

Los alcoholes alifáticos tienen más de un tiempo de relajación dieléctrica correspondientes a distintos tipos de movimientos. El 1-propanol, por ejemplo, presenta tres tiempos de relajación: τ_1 = 340 ps; τ_2 =15.3 ps y τ_3 = 2.5 ps. El tiempo más corto está asociado a la dinámica del enlace puente de hidrógeno, τ_2 está asociado a movimientos de reorientación de una única molécula, y el mecanismo responsable del proceso principal de relajación, correspondiente al tiempo más largo, involucra movimientos cooperativos de agregados de solvente [Barthel, J. 1990]. Este último es el tiempo de relajación utilizado en los cálculos y listado en la tabla 2.5.

La figura 2.14 muestra la representación $\phi_r kT/\eta$ vs $\tau_D(\varepsilon -1)/(2\varepsilon +1)^2$ para DOCI. La ordenada al origen da $V_h g(\rho)$= 880 ± 56 Å^3, valor coincidente, dentro del error experimental, con el obtenido a partir del gráfico de la figura 2.13, y compatible con un elipsoide de V_{vdW}=303 Å^3 y ρ=3.5 ± 0.2.

Figura 2.14. Representación de la ecuación 2.56 para DOCI.



El valor de ρ obtenido en esta representación es un poco mayor al calculado a partir de la geometría minimizada (ρ=2.9), y si se mantiene el valor de V_{vdW}, se obtiene un valor de a = 9.6 Å ± 0.4 Å, cercano al determinado para DODCI (ver tabla 2.3). Este resultado es sin embargo bastante valioso sobre todo si se tiene en cuenta la poca cantidad de valores de τ_D en función de la temperatura disponible en la literatura para los alcoholes, y la variabilidad en los valores de literatura para un mismo dato.

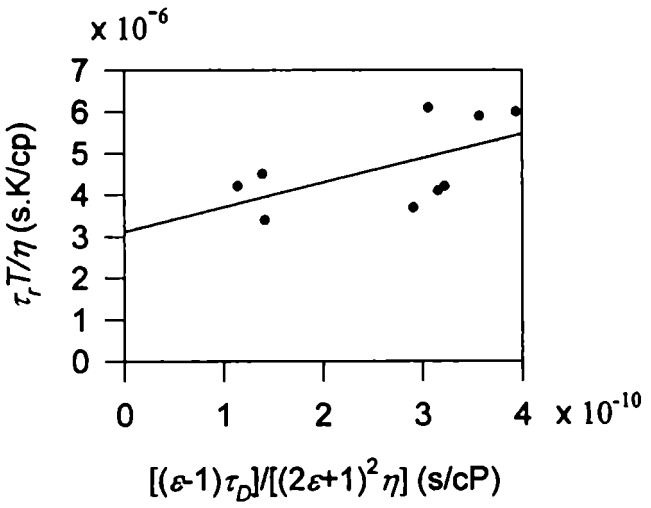
El valor de la pendiente no fue interpretado debido a la dificultad de definir un valor de momento dipolar en moléculas cargadas. En este caso, el valor de μ depende del origen del sistema de coordenadas que se utilice para su cálculo, pudiendo variar significativamente.

Para DTCI se obtuvieron los siguientes valores: $V_h g(\rho)$= 835 Å^3 ± 58 Å^3, ρ=3.2 ± 0.2 y a = 9.3 Å ± 0.4Å, pero con una pendiente casi nula. El valor de a obtenido a partir de esta representación es más cercano al obtenido mediante optimización de la geometría

que en el caso de DOCI. Las figuras 2.12a y 2.12b muestran además que las desviaciones respecto del régimen stick son más marcadas en el caso de DOCI que para DTCI. En esta figura se ve que estas desviaciones ocurren únicamente en decanol a bajas temperaturas, condiciones para los cuales no se tienen datos de ε y τ_D. De este modo, la representación de la ecuación 2.56 para DTCI indica que no existe contribución de fricción dieléctrica, aunque no se puede descartar que exista una contribución a valores de η/T altos. De todos modos, de existir esta contribución, es de menor magnitud que en el caso de DOCI.

Para HIDCI, el gráfico de acuerdo a la ecuación 2.56 muestra una pendiente positiva, pero el valor de la ordenada al origen ($V_h g(\rho)$ = 414 ± 79 Å^3) indica que la rotación es bajo condiciones slip.

Figura 2.15. Representación de la ecuación 2.56 para HIDCI.



Para la relación de radios de HIDCI, $f(\rho)$= 2.4 y $g(\rho)$= 0.5. Bajo condiciones stick, estos valores implicarían $V_h g(\rho)$ = 926 Å^3, mientras que para condiciones slip, $V_h g(\rho)$ = 463 Å^3. Este último valor coincide, dentro del error, con el obtenido de la ordenada al origen del gráfico de la figura 2.15. Estos resultados indicarían que la rotación de HIDCI es bajo régimen slip, con contribución de fricción dieléctrica, o bien que en el rango de viscosidades estudiado hay un cambio de régimen desde slip a stick. En este último caso la pendiente positiva no se debe a la existencia de fricción dieléctrica sino al cambio

continuo en la ordenada al origen a medida que $g(\rho)$ cambia desde 0.5 (correspondiente al límite slip) hasta tender a la unidad (límite slip). De hecho, los últimos puntos en el gráfico 2.15 tienen un valor de $\tau_f.T/\eta$ aproximadamente igual a dos veces la ordenada al origen, compatible con un cambio de $g(\rho)$ desde 0.5 a 1.

Dado que es poco probable que una molécula rote bajo régimen slip (donde la fricción hidrodinámica es mínima) bajo la influencia de fricción dieléctrica, se descarta esta explicación y se mantiene la conclusión sobre cambio de condición de contorno hidrodinámica.

Para DODCI y DTDCI, las representaciones de la ecuación 2.56 son horizontales dentro del error experimental, y las ordenadas al origen son compatibles con los productos $V_{vdW}.f(\rho).g(\rho)$ bajo condiciones stick, indicando que la fricción dieléctrica no juega un rol importante en estos casos.

Las conclusiones discutidas en los párrafos anteriores muestran algunas diferencias con las obtenidas por Di Paolo, R.E en su trabajo de tesis doctoral [Di Paolo, R.E. 1997]. En dicho trabajo se realizaron medidas de $\langle r \rangle$ para DOCI, DODCI, DTCI y DTDCI en EtOH, por lo que el rango de η/T es más reducido (similar al mostrado en la figura 2.12b). Los tiempos de correlación rotacional calculados son similares excepto en el caso de DOCI, que se discutirá en forma separada.

La conclusión dada en el trabajo de Di Paolo es que la condición hidrodinámica slip con fricción dieléctrica es la mejor combinación para representar el comportamiento rotacional de estas cianinas, si se supone un volumen efectivo aproximadamente 25% mayor al volumen de van der Waals. La necesidad de aumentar el volumen en un 25% para ajustar los datos experimentales al límite slip puede interpretarse alternativamente como que el régimen hidrodinámico es en realidad intermedio entre slip y stick, y el hecho de que las representaciones de la ecuación 2.56 den rectas de pendiente positiva puede ser interpretado alternativamente como un cambio continuo en el valor de $V_h g(\rho)$ debido a un cambio en el régimen hidrodinámico.

En el caso de DOCI, las diferencias son más marcadas, principalmente porque se utilizaron valores significativamente diferentes de ϕ_f, lo que incide en el cálculo de ϕ_r a partir del valor medido de $\langle r \rangle$. En el trabajo de Di Paolo, se utilizaron valores de ϕ_f más

pequeños, tomados de [Ponterini,G. 1992], de modo de que los ϕ_r calculados resultan menores a los obtenidos en este trabajo. Los valores medidos por Ponterini,G. et al. son compatibles con un valor de $\phi_{f_{máx}}$ igual a 0.6 (ver ecuación 2.33 para la definición de $\phi_{f_{máx}}$). Sin embargo, los valores de ϕ_f medidos por Aramendía, P.F et al., que fueron los utilizados en este trabajo, son en algunos casos mayores a 0.6, y compatibles con un valor de $\phi_{f_{máx}}$ igual a 1. La gran diferencia en los valores de ϕ_f utilizados en el cálculo de ϕ_r (aproximadamente un factor dos) hace que el valor de C_{exp} obtenido en este trabajo sea aproximadamente el doble que el obtenido por Di Paolo, R.E., a partir de valores similares de $\langle r \rangle$. De este modo, las conclusiones acerca de la influencia de la fricción dieléctrica en la rotación de DOCI perdería sentido si se hubiesen utilizado los valores de ϕ_f de Ponterini et al.

En el trabajo de Ponterini se utiliza como referencia un valor bajo de ϕ_f, y los valores a altas temperaturas se calculan respecto de éste. Esto hace que errores pequeños en el valor utilizado como referencia se amplifiquen al calcular los valores a temperaturas mayores. Esa puede ser la causa de las diferencias en los valores publicados por los dos autores. El hecho de que en el trabajo de Aramendía, P.F. et al. se hayan medido valores de ϕ_f casi cercanos a la unidad en decanol a bajas temperaturas, indicaría que el valor límite de 0.6 dado por Ponterini, G. es erróneo.

En síntesis, los resultados obtenidos en esta tesis para DOCI indicarían que esta molécula rota bajo régimen stick, con desviaciones atribuibles a la contribución de fricción dieléctrica. Este comportamiento se ha encontrado en otros colorantes catiónicos en alcoholes, como la Merocianina 540 [Bessire, D.R. 1994] y el violeta de cresilo y colorantes relacionados [Dutt,G.B. 1990].

Por otro lado, los resultados para DTCI indican que de existir contribución de fricción dieléctrica a la fricción total, esto ocurre únicamente a valores de η /T altos. La diferencia entre los tiempos de correlación rotacional calculados para DOCI y DTCI a partir de las medidas de $\langle r \rangle$ puede justificarse teniendo en cuenta que en el caso de DTCI, el reemplazo de los dos átomos de oxígeno por dos átomos de azufre, disminuye la magnitud de la interacción entre cianina y solvente por puente de hidrógeno.

En el caso de HIDCI, si bien la representación de la ecuación 2.56 da una recta de pendiente positiva, los resultados se pueden interpretar como un cambio de régimen de slip a stick a medida que aumenta η/T.

Para DODCI y DTDCI los resultados son compatibles con el límite stick, sin contribución apreciable de fricción dieléctrica. El hecho de que los tiempos de correlación rotacionales sean directamente proporcionales a η/T, y que los modelados reproducen muy bien los valores de C_{exp}, indica que la viscosidad macroscópica es una buena medida de la fricción local experimentada por estas cianinas al rotar.

2.4 Rotación de sondas fluorescentes en poliestireno-co-2%divinilbenceno.

Como ya se mencionó en la introducción, el estudio de la rotación molecular de moléculas incorporadas no covalentemente en una matriz polimérica permite estudiar el volumen libre disponible para la rotación.

En esta parte del trabajo se estudió la rotación molecular de tres sondas que difieren en forma y tamaño en una matriz de poliestireno entrecruzado. Las sondas utilizadas, DTCI, Rodamina 101 y Cumarina 153, fueron elegidas teniendo en cuenta que sus espectros de absorción y emisión no se superpusieran con el espectro de absorción del polímero. En la elección de las sondas se buscó además que tuvieran altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y altos valores de anisotropía de fluorescencia máxima. En todos los casos las sondas utilizadas pueden ser adecuadamente modeladas por rotores prolados u oblados, con los momentos de la transición en el plano de la molécula (ver capítulo 2.3 y [Horng,M.-L 1997]), haciendo posible la utilización de los modelos descriptos en el capítulo 2.1. Las estructuras de las sondas y el polímero se muestran en las figuras 2.3 y 2.4 de la sección experimental.

El estudio de la rotación de estas sondas en la matriz polimérica se llevó a cabo a través de medidas de anisotropía de fluorescencia estacionaria, $\langle r \rangle$. Los detalles se describen el la sección experimental.

Resultados.

La distribución espectral de los espectros de excitación y emisión de las tres muestras sólidas fueron idénticas a aquellas obtenidas para el mismo cromóforo en soluciones diluidas, indicando la ausencia de agregados en las muestras sólidas.

El hecho de que las muestras sólidas estudiadas fueran opacas requirió del uso de la configuración front-face en la medición de $\langle r \rangle$ (ver sección experimental). Si se la compara con la geometría habitual, esta geometría presenta mayores niveles de luz dispersa respecto de la intensidad de luz fluorescente, afectando los valores de $\langle r \rangle$ medidos. Esta es una característica de la configuración, y no de la matriz, dado que se observa el mismo comportamiento si se mide en fase líquida. La polarización de la luz

dispersa depende del número de reflexiones que ésta sufra antes de llegar al monocromador. Cuando la reflexión es especular, la luz no se despolariza ($\langle r \rangle$ =1), mientras que si la luz sufre múltiples reflexiones en la matriz la luz se despolariza hasta llegar al caso límite $\langle r \rangle$ =0. En el caso de que la luz sufra sucesivas reflexiones en la matriz, el valor de $\langle r \rangle$ disminuye no solo porque se despolariza la emisión, sino también porque la luz de excitación que le llega a una molécula de cromóforo se despolarizó parcialmente en las reflexiones previas.

Si la luz dispersa tiene un alto grado de polarización ($\langle r \rangle$ cercano a 1), y dado que la emisión fluorescente de una muestra isotrópica está parcialmente despolarizada ($-0.2 \leq \langle r \rangle \leq 0.4$), una pequeña contribución de luz dispersa puede afectar apreciablemente las mediciones de anisotropía, causando un aumento en el valor de $\langle r \rangle$ medido [Dorado,A.P.1994]. La magnitud de este incremento depende de la relación entre la intensidad de luz dispersa e intensidad de fluorescencia. En consecuencia el espectro $\langle r \rangle$ vs λ tiene un mínimo a la longitud de onda del máximo de fluorescencia, y tiende a altos valores de $\langle r \rangle$ a ambos lados, donde la sonda no emite y solo hay contribución de luz dispersa. La influencia de la luz dispersa en las medidas de anisotropía depende del rendimiento cuántico de fluorescencia del cromóforo, su concentración en el medio y de las condiciones experimentales (geometría, ancho de las ranuras de excitación y emisión y presencia de filtros de corte). Si se coloca un filtro de corte antes de la ranura de emisión la fracción de luz dispersa disminuye, pero en la mayoría de los casos no se elimina el efecto.

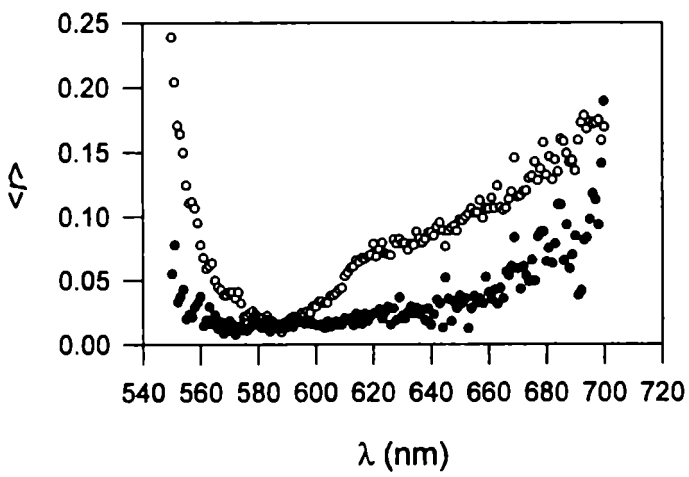
Para estudiar la influencia de la luz dispersa causada por la geometría front-face, en el valor de anisotropía medida, se midió $\langle r \rangle$ para una misma muestra líquida usando alternativamente una cubeta de 0.1 mm de paso óptico con geometría front-face, y una cubeta de 1 cm de paso óptico en la geometría habitual. Las medidas con la geometría usual dieron un espectro $\langle r \rangle$ vs λ aproximadamente constante 100 nm alrededor del máximo de emisión, mientras que las medidas realizadas en geometría front-face dieron un espectro de anisotropía con un mínimo en el máximo de emisión de la sonda. El valor mínimo de $\langle r \rangle$ obtenido en este caso, $\langle r \rangle_{\lambda máx}$, resultó dependiente del ancho de las ranuras de emisión y excitación en aquellos casos en los cuales la fracción de luz

dispersa era alta, disminuyendo hasta tender a un valor constante a medida que esta fracción disminuía. La fracción de luz dispersa se midió como el cociente $F=I_{VV}(\lambda_{máx}+200\text{ nm})/I_{VV}(\lambda_{máx})$.

El valor límite de $\langle r\rangle_{\lambda máx}$ obtenido a bajos valores de F resultó idéntico al valor de $\langle r\rangle$ medido en la configuración habitual, indicando que la influencia de la luz dispersa era despreciable. (ver figura 2.16)

En el caso de muestras sólidas se observó el mismo comportamiento. Se midió $\langle r\rangle$ para varias combinaciones de ancho de ranuras observándose que $\langle r\rangle$ disminuía al disminuir F, alcanzando en un punto un valor constante. Este valor de $\langle r\rangle$ fue tomado como el valor de anisotropía libre de artificios causados por la luz dispersa.

Figura 2.16. Espectros de anisotropía de fluorescencia de la misma solución de Rodamina 101 (en etanol, temperatura ambiente) obtenidos con dos geometrías distintas.



● cubeta de 1 cm de paso óptico, geometría habitual (incidencia a 90°). O cubeta de 0.1 mm de paso óptico, geometría front-face (incidencia a 30°). λ_{Exc} =540nm. El máximo de emisión de la Rodamina 101 en alcohol es a 585 nm.

Para comprobar que no existiera transferencia de energía entre dos moléculas de cromóforo se diluyeron las muestras lavándolas con diclorometano y posteriormente con metanol como se describe en la sección experimental. Los valores de $\langle r\rangle$ no cambiaron luego del lavado dentro del error experimental, indicando que la influencia de la transferencia de energía es despreciable en estas mediciones.

Dado que la luz reflejada en forma difusa (múltiples reflexiones en la matriz) se despolariza completamente, se estudió además la influencia de la reflectancia difusa de la muestra, R, en la polarización de la luz emitida por la sonda. Se midió $\langle r \rangle$ para muestras de Rodamina 101 con valores de R a la longitud de onda de excitación en el rango 6% - 40%. Los resultados mostraron un aumento en $\langle r \rangle$ a medida que disminuía R: la muestra contenida en la cubeta de 0.1 mm de paso óptico tenía un 40% de R y un valor de $\langle r \rangle$ =0.04, mientras que la muestra pegada sobre cinta adhesiva doble engomada (ver sección experimental) tenía un 6% de R y un valor de $\langle r \rangle$ =0.29. Estos valores de $\langle r \rangle$ fueron determinados optimizando los anchos de ranura hasta obtener valores mínimos.

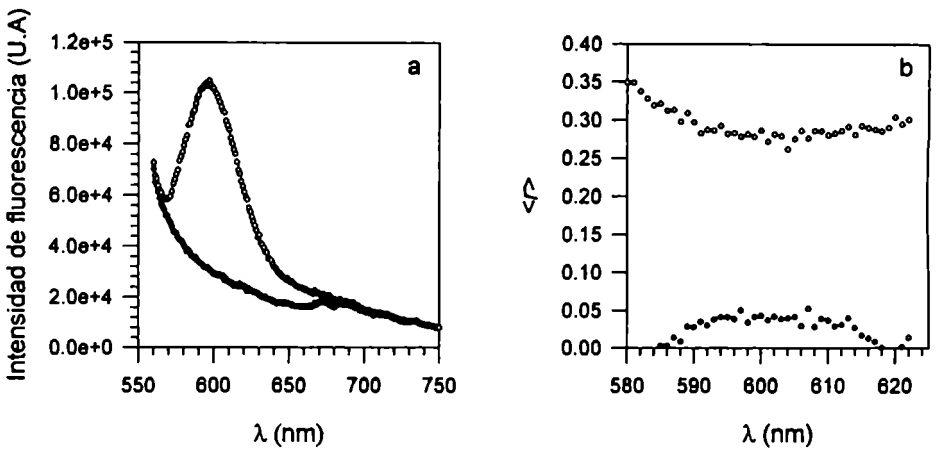
Esta diferencia no implica necesariamente que la emisión de la sonda se despolariza por reflexiones difusas en la matriz, dado que las muestras con bajos valores de R tienen una fluorescencia muy débil y altos niveles de luz dispersa. De hecho, los espectros de emisión de las muestras de baja R estaban montados sobre bandas de dispersión cuya contribución al total de la señal era del orden de 30% en el máximo de fluorescencia (ver figura 2.17). Esta contribución era demasiado alta como para poder eliminar su contribución a $\langle r \rangle$ mediante el procedimiento de optimización de ranuras descripto anteriormente. Para eliminar la contribución de la luz dispersa a $\langle r \rangle$ se restó a cada uno de los cuatro espectros de emisión medidos, el espectro obtenido en idénticas condiciones con un blanco consistente en el papel y cinta adhesiva sin muestra. Los espectros obtenidos con y sin la muestra fueron idénticos en ambos extremos del espectro, donde la sonda no emite. Esto muestra que en este caso, la luz dispersa se debe principalmente al papel y a la cinta adhesiva, y la contribución de la delgada capa de sólido es despreciable. Si este no fuera el caso, se debería usar una muestra de polímero sin sonda como blanco. Sin embargo, en este caso el procedimiento no es totalmente confiable ya que la luz absorbida por el cromóforo disminuye la intensidad de luz dispersa respecto del blanco [Dorado,A.P. 1994]. A esto se le agrega la dificultad de preparar un blanco de igual espesor y donde el sólido esté puesto en la cubeta en forma igualmente compacta que en el caso de la muestra.

Una vez que el blanco fue restado se obtuvo un valor de $\langle r \rangle$ = 0.04 constante 10 nm alrededor del máximo de fluorescencia. Este valor coincide dentro del error

experimental con el obtenido en la muestra con R=40%, donde la influencia de la luz dispersa pudo hacerse despreciable mediante la optimización de anchos de ranura.

Estos resultados muestran que, en el caso de la muestra estudiada, ni la luz de excitación, ni la luz emitida por la sonda se despolarizan por reflexiones difusas en la matriz, y los altos valores de $\langle r \rangle$ obtenidos en el caso de muestras de baja R son una consecuencia de los altos niveles de luz dispersa

Figura 2.17. Espectros de emisión y de anisotropía de fluorescencia de la muestra de bajo nivel de reflectancia difusa, descontando y sin descontar la contribución de la matriz.



a: O Espectro de emisión de la muestra de R = 6% pegada sobre cinta doble engomada. ● Espectro de emisión del blanco en idénticas condiciones. b: O anisotropía de fluorescencia obtenida sin restar el blanco. ● anisotropía de fluorescencia obtenida luego de restar el blanco. λ_{exc} =550 nm

La figura 2.18 muestra los espectros de fluorescencia y de anisotropía de fluorescencia de las tres muestras sólidas medidas en una cubeta de 0.1 mm de paso óptico, donde fue siempre posible eliminar la influencia de la luz dispersa mediante la selección de anchos de ranura óptimos. Los espectros de anisotropía de fluorescencia fueron independientes de la temperatura en el rango estudiado.

El valor de r_0 para la Rodamina 101 fue obtenido a partir de medidas de $\langle r \rangle$ en glicerol a bajas temperaturas. El valor de $\langle r \rangle$ aumentó al disminuir la temperatura alcanzando un valor límite $\langle r \rangle$ =0.365 por debajo de los 0°C aproximadamente, el cual fue tomado como r_0. El valor de r_0 para DTCI fue medido en una etapa anterior de este trabajo, al

estudiar la rotación de carbocianinas en alcoholes, mientras que el valor correspondiente a la Cumarina 153 fue tomado de la literatura [Horng,M.-L 1997].

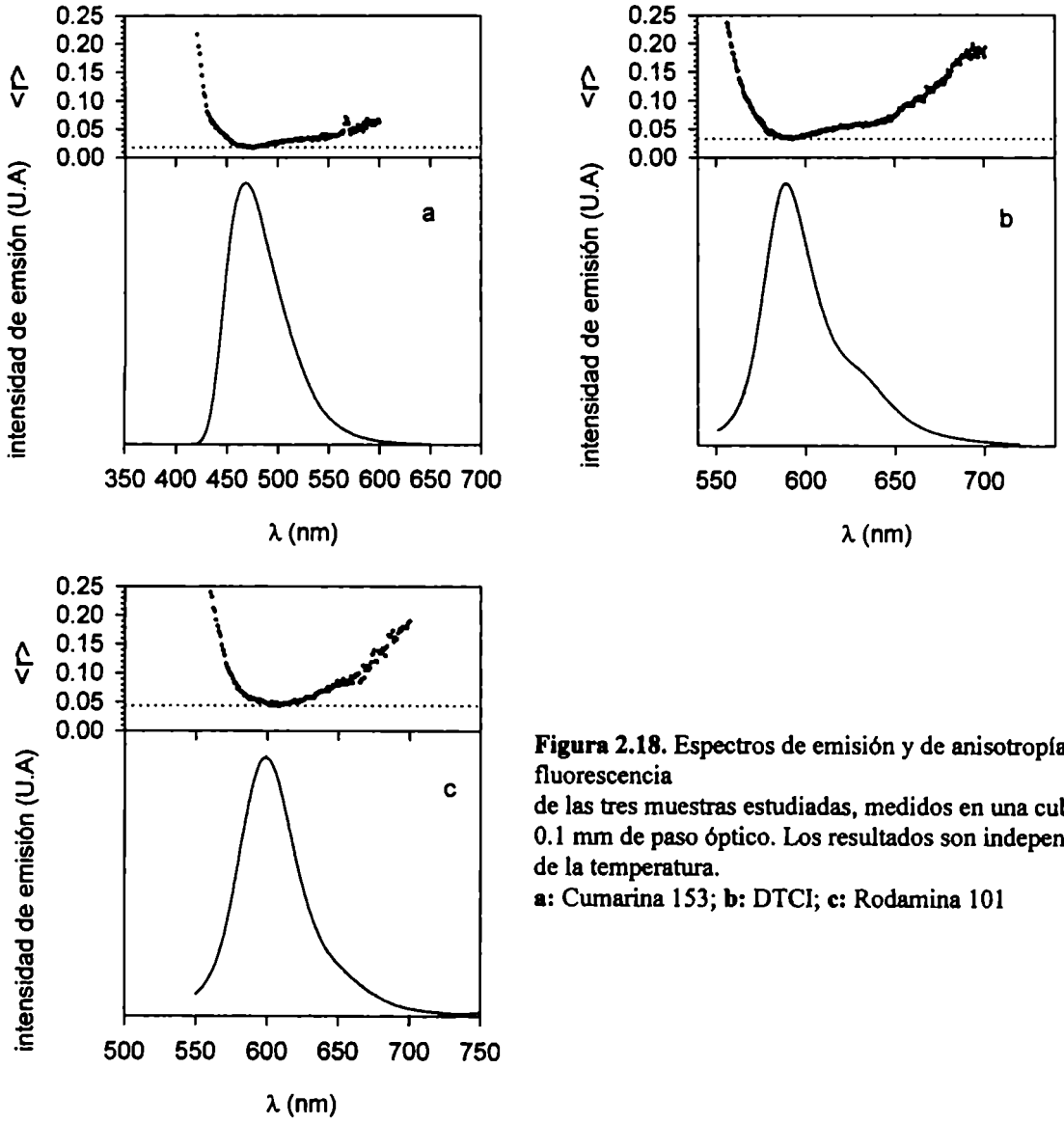


Figura 2.18. Espectros de emisión y de anisotropía de fluorescencia
de las tres muestras estudiadas, medidos en una cubeta de 0.1 mm de paso óptico. Los resultados son independientes de la temperatura.
a: Cumarina 153; **b:** DTCI; **c:** Rodamina 101

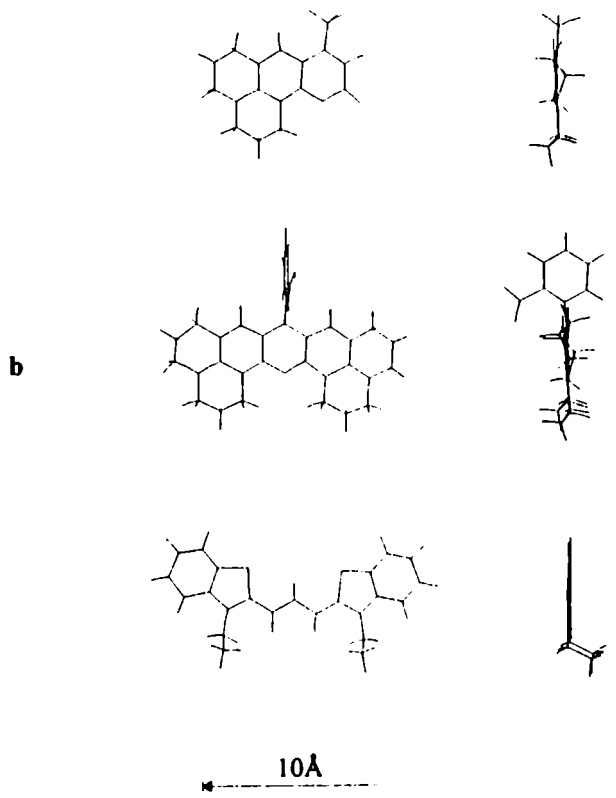
Las anisotropías medidas para cada muestra se listan en la tabla 2.6 junto con los valores correspondientes de r_0 para cada cromóforo.

Se observa una correlación entre el valor de $\langle r \rangle$ medido y el tamaño de la sonda. La molécula más pequeña, la Cumarina 153, dio el valor de anisotropía más pequeño,

mientras que la Rodamina 101, la más grande de las sondas utilizadas, dio el mayor. La figura 2.19 muestra dos vistas perpendiculares de las geometrías minimizadas de las tres sondas en igual escala para su comparación.

Los mismos valores de $\langle r \rangle$ se obtuvieron a 60°C para las tres muestras, indicando que $\langle r \rangle$ es independiente de la temperatura.

Figura 2.19. Dos vistas perpendiculares de las geometrías moleculares minimizadas en escala. **a:** Cumarina 153; **b:** Rodamina 101; **c:** DTCI.



Discusión:

Las tres sondas utilizadas en este trabajo tienen altos valores de r_0, indicando que los momentos dipolares de la transición para la absorción y emisión son casi paralelos. El hecho de que en los tres casos se hayan medido valores bajos de $\langle r \rangle$ indica que en el

tiempo de vida del estado excitado (del orden de los ns), las sondas pueden realizar movimientos amplios.

Cuando la rotación está restringida por fuerzas ejercidas por el medio, el tiempo de correlación rotacional, ϕ_r, depende de la viscosidad del medio y de la temperatura (ver ec. 2.53). Por otro lado, si el movimiento se encontrara totalmente restringido, $\langle r \rangle$ sería siempre igual a r_0 e independiente de la temperatura. El hecho de que los valores de $\langle r \rangle$ medidos no dependan de la temperatura sugiere que el movimiento no se encuentra restringido por fuerzas viscosas, como ocurre en solución, sino restringido por un espacio limitado. Esta hipótesis también justifica el hecho que $\langle r \rangle$ no sea cero, como se obtendría si el movimiento fuera libre y no restringido.

Como se detalló en la introducción de anisotropía de fluorescencia, cuando esto ocurre la anisotropía decae en el tiempo desde un valor máximo, r_0, hasta un valor estacionario r_∞. Para obtener una forma explícita para $r(t)$ es necesario suponer un modelo para la dinámica de la sonda, sin embargo el cociente r_∞ / r_0 puede interpretarse independientemente de todo modelo en términos del parámetro de orden de Saupe, S, si la sonda puede ser adecuadamente modelada por un elipsoide y alguno de los dos momentos dipolares de la transición coincide con el eje de simetría.

En este caso se obtiene, a $t=\infty$, (ver ecuaciones 2.22 y 2.26)

$$S^2 \equiv \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{r_\infty}{r_0} \tag{2.57}$$

donde P_2 representa el segundo polinomio de Legendre.

Una interpretación alternativa es en términos del modelo de Wobbling-in-cone donde se supone un potencial de pozo cuadrado de modo que la rotación es completamente libre dentro de un cono de semiángulo θ_0 (potencial nulo) y el potencial es infinito fuera de él. Calculando $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ para la función de distribuciones de este modelo, a $t=\infty$, se obtiene (ver ec. 2.25)

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left[\frac{1}{2} \cos\theta_0 (1 + \cos\theta_0) \right]^2 = \frac{r_\infty}{r_0} \tag{2.58}$$

Con este potencial, se obtiene la siguiente expresión para la anisotropía de fluorescencia estacionaria (ver ec. 2.28):

$$\langle r \rangle = r_\infty + (r_0 - r_\infty)\frac{\phi_0}{\phi_0 + \tau} \tag{2.59}$$

En esta ecuación τ es el tiempo de vida del estado excitado, del orden de los ns en las sondas utilizadas, y ϕ_0 es el tiempo de correlación rotacional para el rotor libre. ϕ_0 depende del momento de inercia de la molécula (ver ec. 2.17) y es del orden de los ps para las tres sondas. De este modo, $\phi_0 \ll \tau$ en todos los casos y la ecuación 2.28 se convierte en $\langle r \rangle = r_\infty$

Esta aproximación permite calcular S y θ_0 a partir de medidas estacionarias de anisotropía.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6: Tiempos de vida de fluorescencia, τ; anisotropía de fluorescencia estacionaria $\langle r \rangle$; anisotropía de fluorescencia máxima, r_0; parámetro de orden de Saupe, S; y semiángulo de acuerdo con el modelo de wobbling-in-cone, θ_0, para las tres muestras estudiadas.

	τ (ns)	$\langle r \rangle$	r_0	S [e]	θ_0 [f]
Cumarina 153	~5 [a]	0.018 ± 0.003	0.375 [d]	0.22 ± 0.02	71° ± 1°
DTCI	0.3 [b]	0.033 ± 0.003	0.370	0.30 ± 0.01	65° ± 1°
Rodamina 101	5.2 [c]	0.044 ± 0.003	0.365	0.35 ± 0.01	62° ± 1°

Los resultados son independientes de la temperatura. (a) Valor promedio en los solventes comunes. [Horng, M.-L. 1995] (b) calculada como ϕ_f / k_f en etanol a 25°C [Aramendía, P.F. 1994] (c) Independiente del solvente y temperatura [Karstens, T. 1980] (d) Correspondiente a λ_{exc} = 400 nm [Horng,M.-L. 1997] (e) suponiendo $\langle r \rangle = r_\infty$ (ver texto). (f) semiángulo del modelo de Wobbling-in-cone (ver texto).

A pesar de obtener esta correlación, no hay suficiente evidencia experimental para establecer que la restricción en el movimiento de la sonda es consecuencia de una limitación en el volumen libre del polímero. El volumen libre podría ser mayor y la restricción podría surgir como consecuencia de interacciones específicas entre moléculas de cromóforo y unidades de polímero, de modo de que el movimiento no estaría regido por un potencial de pozo cuadrado. De todos modos, estas interacciones serían lo suficientemente débiles como para permitir amplios movimientos de sondas embebidas en el polímero en la escala de los ns.

3 Fotoisomerizaciones I.

Fotocromismo y termocromismo de espiropiranos y espirooxazinas en polímeros.

3.1 Fotocromismo y termocromismo de espiropiranos y espirooxazinas.

Los espiropiranos (SP) y espirooxazinas (SO) son compuestos formados por dos unidades heterocíclicas que se encuentran en planos perpendiculares, unidas entre sí por un átomo de carbono sp^3 en común. (Ver figuras 3.1 y 3.2)

La absorción de radiación UV provoca la ruptura de una unión carbono-oxígeno formándose un isómero coloreado llamado "forma abierta" en oposición a la "forma cerrada" que es incolora (ver figura 3.1). Este proceso se denomina fotocromismo, ya que es una transformación reversible de una especie química, inducida por luz, entre dos estados que tienen espectros de absorción diferentes. En algunos casos, estos compuestos presentan termocromismo, es decir, ambos isómeros existen en equilibrio en ausencia de luz [Knott, E. 1951; Bercovici, T. 1969].

La forma abierta es llamada generalmente fotomerocianina (MC) por su estructura similar a los colorantes tipo merocianina.

Espiropiranos

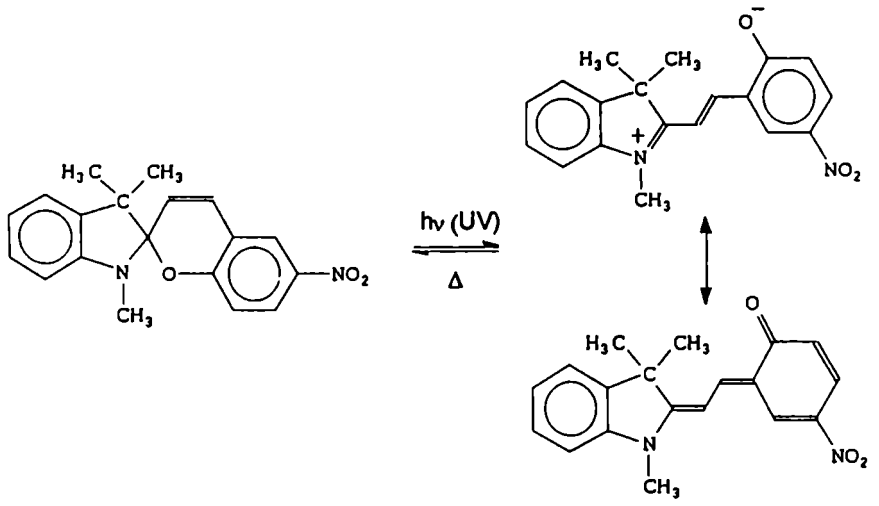
La figura 3.1 muestra el esquema del fotocromismo del espiropirano utilizado en este trabajo, denominado en forma abreviada 6-NO_2 BIPS.

Cuando la irradiación en el UV se interrumpe, la fotomerocianina revierte térmicamente a la forma cerrada en un proceso que es catalizado por absorción de luz visible. Si el tiempo de irradiación es muy largo se obtienen productos de degradación, sobre todo en presencia de oxígeno atmosférico [Fischer, E. 1952; Guglielmetti, R. 1990].

La estructura electrónica del fotoisómero puede representarse mediante dos estructuras mesoméricas; una zwitteriónica, de alto momento dipolar, y otra quinoidea de menor polaridad (ver figura 3.1). En el caso de los espiropiranos, la dependencia de la posición del máximo de absorción de la forma abierta con la polaridad del solvente indicaría que en solución el fotoisómero se encuentra en forma de zwitterión [Lapienis-Grochowska, D. 1979].

Existen cuatro isómeros cisoides y cuatro transoides que pueden postularse para el fotoisómero, siendo la configuración trans la más estable termodinámicamente.

Figura 3.1. Esquema del fotocromismo del espiropirano (1,3',3'-trimetil-6-nitrospiro-[2,2'-indolin- 2H-1-benzopirano) (6-NO_2 BIPS).



SP MC

El mecanismo de fotocoloración depende de la presencia de ciertos sustituyentes en el anillo de la unidad benzopirano (unidad derecha en la figura 3.1). Para aquellos que contienen un grupo nitro, la reacción de fotocoloración procede a través de un estado triplete, y la presencia de oxígeno atmosférico acelera la reacción aumentando el rendimiento de fotomerocianina [Flannery, J.B. 1968; Lenoble, C. 1986; Görner,H. 1996].

La cinética de decoloración de los espiropiranos exhibe un comportamiento complejo a tiempos cortos debido a una serie de reacciones rápidas luego de las cuales el comportamiento observado es el típico para un proceso unimolecular. La distinción entre "largo" o "corto" depende del espiropirano particular en estudio, pero generalmente estas escalas de tiempo son lo suficientemente diferentes como para poder estudiar unos u otros procesos por separado sin interferencias. En los nitro-indolinbenzopiranos, el estudio de los procesos rápidos se lleva a cabo generalmente en escalas de tiempo del orden de 10^{-9}- 10^{-12} s, mientras que el proceso lento se estudia en el orden de los 10^{1}-10^{-3}s [Guglielmetti, R. 1990].

Propiedades espectrales:

En la forma incolora, el átomo de carbono tetraédrico que une las dos mitades de la molécula evita la conjugación, y en primera aproximación el espectro UV es la suma de las contribuciones de las dos mitades por separado. El espectro de la forma cerrada es casi independiente de la naturaleza del solvente [Tyer,N.W. 1970].

Sin embargo, el espectro de la forma abierta es muy sensible al entorno, como es de esperar para un colorante del tipo merocianina: al aumentar la polaridad del solvente el máximo de absorción en el visible se corre hacia longitudes de onda menores, el coeficiente de extinción disminuye y el ancho de la banda aumenta [Flannery, J.B 1968; Kellmann, A. 1989; Song, 1995]. La figura 3.2 muestra los espectros UV-VIS de ambos isómeros.

Al igual que en el caso de las merocianinas, se observan desviaciones respecto de la ley de Beer a concentraciones altas atribuibles a la formación de dímeros o agregados mayores. Los agregados se suelen denominar J o H según los dipolos se alineen en forma paralela o antiparalela respectivamente. En el caso de formación de agregados J se observa un corrimiento espectral hacia el rojo, mientras que en el caso de agregados H el corrimiento observado es hacia el azul. Las cantidades relativas de estos tipos de agregados dependen de la temperatura, concentración e intensidad de irradiación. [Krongauz, V.A. 1990].

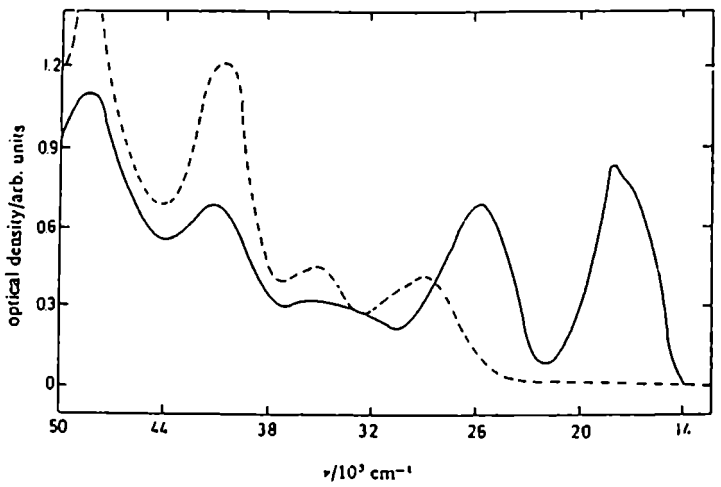
La formación de agregados provoca una desviación de la cinética respecto del comportamiento monoexponencial observado en la mayoría de los solventes, y un corrimiento espectral en el tiempo.

Espirooxazinas

Las espirooxazinas presentan fotocromismo en forma análoga a los espiropiranos y la mayoría de las consideraciones hechas para espiropiranos en los párrafos anteriores son válidas también para estos compuestos. Químicamente, la diferencia entre las dos familias de compuestos está dada por la presencia del átomo de nitrógeno en el anillo

que contiene el oxígeno. La figura 3.3 muestra la estructura de la espirooxazina utilizada en este trabajo.

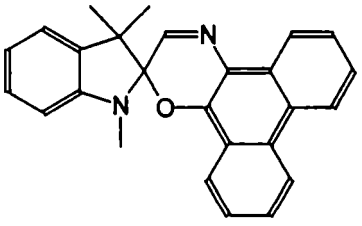
Figura 3.2. Espectros de absorción de las formas incolora y coloreada de SP.



(--------) Forma incolora (SP); (————) forma coloreada (MC)..

Las espirooxazinas son más adecuadas que los espiropiranos en muchas aplicaciones prácticas debido a su excepcional estabilidad frente a la irradiación UV, siendo apropiadas en la confección de filtros ópticos, anteojos fotocrómicos, etc. [Chu, N.Y.C. 1990].

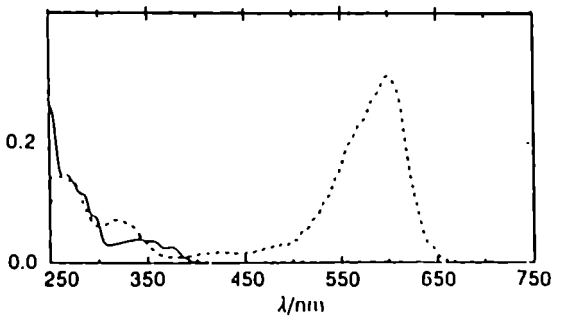
Figura 3.3. Estructura de la 1,3-dihidro-1,3,3-trimetil- spiro[2H-indol- 2,3'- [3H]-fenantro[9,10-*b*][1,4]oxazina]



El comportamiento espectral de las espirooxazinas es similar al de los espiropiranos, excepto que el máximo de absorción de la forma abierta en el visible se corre hacia longitudes de onda mayores al aumentar la polaridad del solvente [Kellmann, A.1989].

La figura 3.4 muestra los espectros UV-VIS de ambos isómeros.

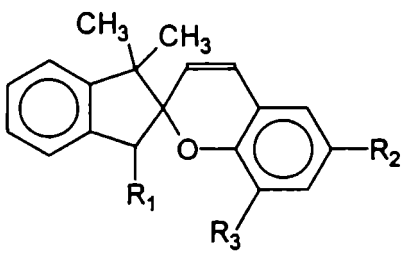
Figura 3.4. Espectros de absorción de las formas incolora y coloreada de SO.



(·····) forma incolora (SO); ( ) forma coloreada (MC)

Tanto para espiropiranos como para espirooxazinas, la magnitud de la constante cinética del proceso de cierre de anillo y la magnitud de la constante de equilibrio, dependen de los sustituyentes en los anillos. Por ejemplo la constante de equilibrio, K_{eq}= [MC]/[SP] en etanol, a 25°C vale 0.0237 para el compuesto I (ver figura 3.5) y 3.83×10^{-4} para el compuesto II [Gruda, I.1976]. Por otro lado, la constante cinética del proceso MC → SP, en etanol a 6°C, vale 4.28×10^{-5} s^{-1} para el compuesto III y 3.97×10^{-3} s^{-1} para el compuesto IV [Berman, E. 1959].

Figura 3.4.



	I	II	III	IV
R_1	$C_{16}H_{33}$	$C_{16}H_{33}$	CH_3	CH_3
R_2	NO_2	H	NO_2	Br
R_3	H	H	H	Br

Estos datos muestran que los grupos que son capaces de estabilizar la forma zwitteriónica, mediante deslocalización de la carga, provocan un aumento en la constante de equilibrio ([MC]/[SP]) y una disminución en la constante de velocidad del proceso MC→ SP.

3.2. Cinética de reacciones en polímeros.

Las reacciones unimoleculares en polímeros amorfos siguen muy frecuentemente cinéticas no monoexponenciales [Richert, R. 1985; Klafter, J. 1985; Horie K. 1989]. El origen de este comportamiento es la inhomogeneidad en el microentorno de cada molécula, y el hecho de que la matriz puede relajar desde una situación de no equilibrio en una escala de tiempo comparable a la de la cinética que se está midiendo.

El mismo fenómeno es el responsable de los cambios en los espectros de fluorescencia en función del tiempo que se observan, en algunos casos, en solventes viscosos. El hecho de que la movilidad de las cadenas del polímero sea baja, hace que estos fenómenos se observen en escalas de tiempo mayores.

Dado que por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) la movilidad de las cadenas aumenta considerablemente, y el grado de heterogeneidad disminuye, muchos procesos unimoleculares que dan decaimientos no monoexponenciales en polímeros amorfos siguen cinéticas de primer orden por encima de la T_g [Horie, K. 1989].

En la literatura existen diversos modelos cinéticos utilizados para describir, tanto cualitativa como cuantitativamente, los decaimientos de sondas en polímeros.

El modelo más simple consiste en una suma de dos o más términos monoexponenciales,

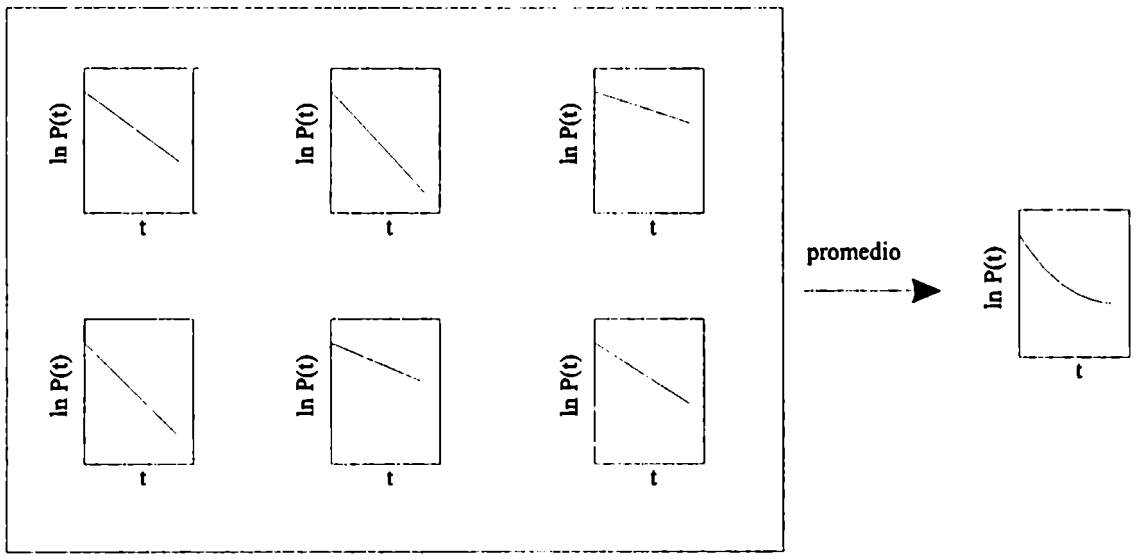
$$P(t) = \sum_{i=1}^{n} A_i e^{-k_i t} \tag{3.1}$$

donde $P(t)$ representa la concentración de sonda, y A_i y k_i son las amplitudes y las constantes de primer orden asociadas a cada término exponencial.

Este modelo describe la existencia de dos o más poblaciones de sonda que decaen independientemente siguiendo una cinética de primer orden. Las distintas poblaciones pueden ser por ejemplo distintos isómeros de la especie que decae [Horie K. 1989], o moléculas que se encuentran en distintos tipos de entornos. Un ejemplo de este último caso es el de sondas que pueden ubicarse en zonas amorfas o en el límite entre la zona amorfa y los dominios pseudocristalinos de un polímero [Tahlavini, M. 1996].

El modelo más general que tiene en cuenta la inhomogeneidad de la matriz consiste en plantear una distribución continua de energías de activación, tal que cada sonda decae en forma monoexponencial, pero con una constante cinética que depende del entorno particular en la que se encuentre (ver figura 3.6).

Fitura3.6. Esquema del modelo de sitios de reacción con distinta energía de activación. Cada sonda decae en forma monoexponencialmente pero con una constante de velocidad que depende del entorno en que se encuentre.



El decaimiento observado es el promedio de los decaimientos sobre la función de distribución de constantes, *g(k)*:

$$P(t) = \int_0^{\infty} g(k).e^{-kt}dk \tag{3.2}$$

La ecuación 3.2 muestra que *P(t)* no es otra cosa que la transformada de Laplace de la distribución de constantes. De este modo, formalmente *g(k)* podría obtenerse calculando en forma numérica la antitransformada de Laplace de *P(t)*,

$$g(k) = L^{-1}\{P(t)\} \tag{3.3}$$

Este procedimiento fue aplicado con éxito en la recuperación de la distribución de tiempos de vida de fluorescencia a partir de datos experimentales de decaimientos de fluorescencia. La excepcional sensibilidad que se puede lograr en estas medidas permite obtener decaimientos con muy bajos niveles de ruido, permitiendo calcular la antitransformada de Laplace en forma numérica con buenos resultados [James, D.R. 1986]. Sin embargo esta metodología se vuelve impracticable cuando los decaimientos tienen mayores niveles de ruido, como los obtenidos a partir de medidas de absorbancia. Dado que en la mayoría de los casos no es posible recuperar mediante métodos numéricos una distribución a partir de medidas experimentales, para que un modelo sea útil desde el punto de vista cuantitativo es preciso suponer una forma para la distribución $g(k)$.

El modelo más utilizado supone que la distribución de energías de activación es gaussiana, y que el ancho de la distribución disminuye al aumentar la temperatura [Richert,R. 1985].

La constante cinética de primer orden puede escribirse como

$$k(E) = k_0 e^{-(E_m - E)/kT} \tag{3.4}$$

donde E representa la energía de la sonda en estado fundamental, E_m la energía del complejo activado y k_0 el factor de frecuencia. Plantear una distribución gaussiana para la energía de activación, (E_m - E), es matemáticamente equivalente a plantear una distribución gaussiana para E:

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[\frac{-(E_0 - E)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{3.5}$$

En la ecuación 3.5, σ y E_0 representan el ancho y el centro de la distribución respectivamente.

Introduciendo 3.4 y 3.5 en la ecuación 3.2 se obtiene:

$$P(t) = P_0 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{-(E_0 - E)^2}{2\sigma^2} - (k_0 . e^{-(E_m - E)/kT}).t \right] dE \qquad (3.6)$$

donde P_0 es la concentración inicial de sonda. Los parámetros ajustables de esta ecuación son σ y $k(E_0) = k_0 . e^{-(E_m - E_0)/kT}$, es decir, el ancho de la distribución y la constante cinética evaluada en el centro.

La figura 3.7 muestra el resultado de simulaciones hechas a partir de la ecuación 3.6 donde se compara este modelo con un decaimiento monoexponencial.

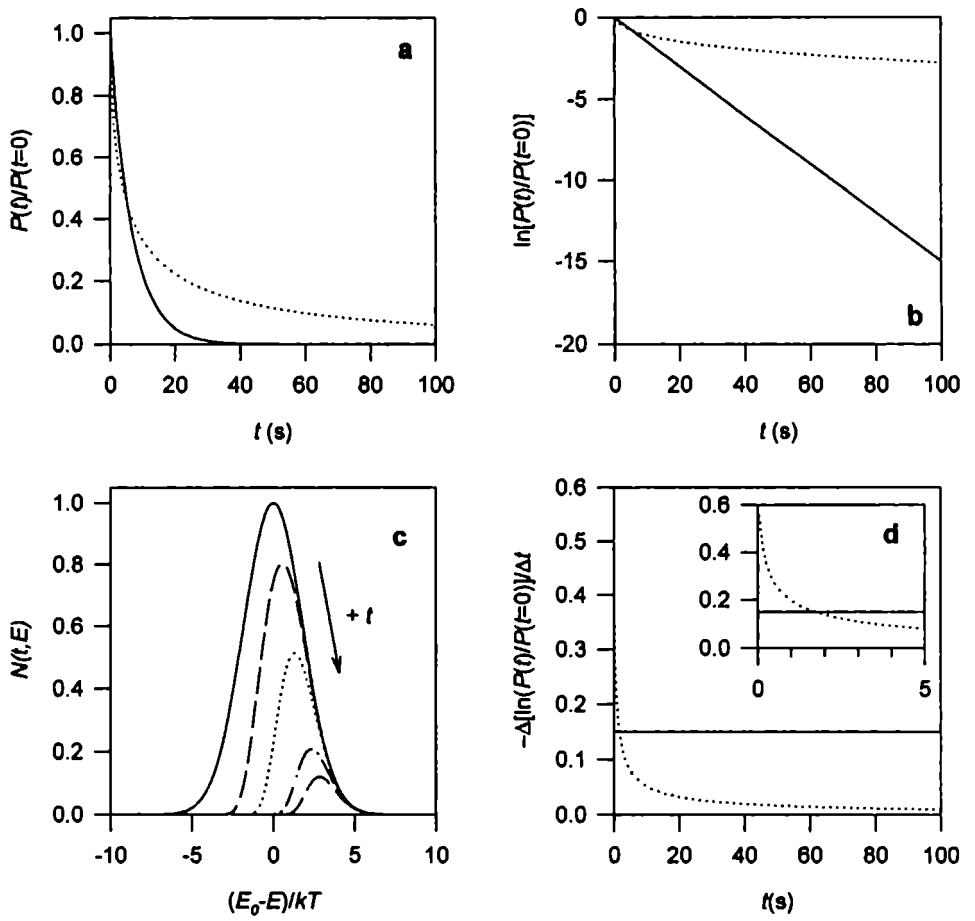
Las figuras 3.7a y 3.7b muestran los decaimientos predichos para una cinética monoexponencial con $k = 0.15\ s^{-1}$ (trazo continuo) y para el modelo de la ecuación 3.6 con $\sigma/kT = 1.8$ y $k(E_0) = 0.15\ s^{-1}$ (trazo punteado). La comparación entre las dos curvas muestra cómo la introducción de una distribución de energías de activación puede provocar grandes desviaciones respecto de la cinética monoexponencial, y cómo esto hace que sea necesario medir en un lapso mucho mayor.

La figura 3.7c muestra el integrando de la ecuación 3.6, $N(t,E)$, en función del tiempo. Esta cantidad es proporcional al número de moléculas de sonda con energía E al tiempo t.

A t=0, $N(t,E) = g(E)$, es decir, la distribución es gaussiana. Dado que las moléculas con mayor E son las que tienen menor energía de activación, y por lo tanto reaccionan más rápidamente, a tiempos largos sólo quedan moléculas con valores de energía de activación altos, es decir, valores de E pequeños. Esto provoca una disminución continua en la constante de primer orden, $k(t)$, definida como

$$k(t) = -\frac{\partial \ln P(t)}{\partial t} \qquad (3.7)$$

Figura 3.7. Comparación entre un decaimiento de primer orden y el predicho por el modelo de la ecuación 3.6.



a , **b** y **d**: línea continua: decaimiento monoexponencial con k= 0.15 s^{-1},. línea punteada: modelo de la ecuación 3.6 con σ/kT = 1.8 y $k(E=E_0)$ = 0.15 s^{-1}. **c**: t= 0, 2, 10, 50 y 100 s.

La figura 3.7d representa la ecuación 3.7 para los dos casos de las figuras 3.7a y 3.7b. En el caso donde existe la distribución, a tiempos cortos $k(t) > 0.15\ s^{-1}$, debido a que existen moléculas con valores muy pequeños de energía de activación, que son las que reaccionan primero. En cambio a tiempos largos, $k(t)$ se hace muy pequeña debido que las moléculas que quedan sin reaccionar son las que tienen energías de activación muy altas.

Otro modelo que ha sido utilizado para justificar las desviaciones respecto del comportamiento monoexponencial es el modelo de exponencial extendida [Klafter, J. 1985; Horie K. 1989]:

$$P(t) = P_0 \exp[-(kt)^{\alpha}] \qquad 0<\alpha<1 \qquad (3.8)$$

En este modelo, el parámetro α mide el grado de desviación respecto del comportamiento monoexponencial (α=1).

La ecuación 3.8 se aplica a fenómenos diversos, como la relajación dieléctrica, procesos controlados por difusión en RMN (resonancia magnética nuclear), transferencia de energía, etc.

Esta ecuación puede deducirse en forma analítica en dos casos genéricos. Un caso supone la relajación de una molécula excitada debido a la presencia de defectos estáticos que ocupan sitios determinados de la estructura, donde cada relajación se trata como una interacción multipolar isotrópica [Klafter, J. 1985]. El otro caso supone que los defectos se mueven hacia un objetivo estático, el cual es aniquilado en el encuentro. En este caso el movimiento de los defectos sigue una ley del tipo "camino aleatorio", pero para obtener la ecuación 3.8 es necesario imponer a estos movimientos una serie de restricciones[Klafter, J. 1985].

Una ecuación similar se usa en el estudio de la dinámica de la solvatación en solventes polares [Castner, E.W. 1988], la cual se sigue a través del corrimiento de Stokes dinámico, $C(t)$:

$$C(t) = \frac{\bar{\nu}(t) - \bar{\nu}(\infty)}{\bar{\nu}(0) - \bar{\nu}(\infty)} \qquad (3.9)$$

La forma del decaimiento de $C(t)$ se obtiene a partir de la transformada inversa de Fourier de la constante dieléctrica como función de la frecuencia, $\varepsilon(\omega)$.

Si la respuesta dieléctrica puede describirse mediante la ecuación de Debye,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \tag{3.10}$$

donde τ_D es el tiempo de relajación dieléctrica de Debye, la transformada inversa de Fourier de (3.10) da una función con un único tiempo característico y $C(t)$ decae en forma monoexponencial.

Sin embargo, en solventes polares los decaimientos experimentales de $C(t)$ se pueden ajustar a una ecuación del tipo de la 3.8, la cual es compatible con la siguiente expresión de $\varepsilon(\omega)$ [Castner, E.W. 1988]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_0}{\left(1 + i\omega\tau_0\right)^\beta} \tag{3.11}$$

La transformada inversa de Fourier de la ecuación 3.11 ya no tiene un único tiempo característico, sino una distribución continua, y por ese motivo el decaimiento deja de ser monoexponencial.

El parámetro α de la ecuación 3.8 se relaciona con el parámetro β de la ecuación (3.11) mediante:

$$\log\alpha = C_1\beta + C_2 \tag{3.12}$$

donde C_1 y C_2 son constantes empíricas.

La ecuación 3.8 también puede obtenerse en forma alternativa planteando la constante de primer orden dependiente del tiempo definida en la ec. 3.13 e integrando la ley de velocidad de la ecuación 3.7.

$$k(t) = \alpha k^\alpha t^{\alpha-1} \tag{3.13}$$

Según este punto de vista, la constante de primer orden cambia con el tiempo como consecuencia de la existencia de una distribución de tiempos de relajación, correspondientes a distintos modos de relajación de la matriz. Sin embargo, los

parámetros de la ecuación 3.13 no tienen ninguna relación cuantitativa con estos tiempos de relajación, y en este sentido este modelo resulta más bien empírico.

Los casos descriptos anteriormente para los cuales el modelo de exponencial extendida es estrictamente válido, son evidentemente una simplificación de cualquier fenómeno físico real. En el caso de reacciones químicas, el modelo no es completamente adecuado debido a que la derivada de la ecuación 3.8 diverge a tiempo cero, lo que significaría que la constante de velocidad es infinitamente grande al comienzo de la reacción. Por este motivo el modelo de exponencial extendida generalmente brinda buenos resultados únicamente en un intervalo restringido de tiempo, mostrando fallas sistemáticas a tiempos cortos [Kryszewski, M. 1980; Horie, K. 1989].

En esta sección se describe la metodología experimental utilizada en el estudio del fotocromismo y termocromismo de espiropiranos y espirooxazinas en poli(metacrilatos de alquilo).

Reactivos y solventes.

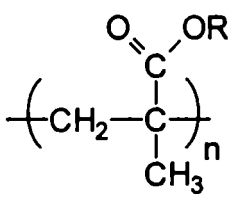
a-Compuestos fotocrómicos:

El 1,3'3'-trimetil-6-nitrospiro-[2,2'indolin -2*H*-1-benzopirano] (6-NO_2BIPS, SP) y la 1,3-dihidro-1,3,3-trimetil spiro[2H-indol-2,3'-[3H]-fenantro [9-10b] [1,4] oxazina] (SO) fueron provistos por Aldrich y utilizados sin purificación adicional. Las estructuras se muestran en las figuras 3.1 y 3.2 respectivamente.

b- Polímeros:

Los poli(metacrilatos de alquilo) (estándares secundarios, Aldrich) fueron utilizados como fueron recibidos. Las estructuras se muestran en la figura 3.8.

Figura 3.8. Estructuras de los polimetacrilatos de alquilo utilizados.



	Abreviatura	R
poli(metacrilato de metilo)	PMMA	CH_3
poli(metacrilato de etilo)	PEMA	C_2H_5
poli(metacrilato de isobutilo)	PIBMA	iso (C_4H_9)

En algunos casos se utilizó además poli(metacrilato de metilo) de Polysciences, que contiene menor proporción de grupos ácidos [Barbosa-Yamaki, S. 1996], para analizar su influencia en los procesos estudiados.

En la tabla 3.1 se listan los pesos moleculares y polidispersidades (M_w/M_n) de los tres polimetacrilatos usados. Los valores fueron provistos por el fabricante mediante certificación. En lo sucesivo, salvo que se indique lo contrario, se hará referencia a los polímeros de Aldrich.

Tabla 3.1. Peso molecular, polidispersidad y temperatura de transición vítrea de los polímeros utilizados.

polímero	M_w	M_w/M_n	T_g(°C)
PMMA	102600	2.1	103
PEMA	340000	2.7	61
PIBMA	300000	2.1	51

c- Solventes:

Los solventes utilizados, diclorometano y cloroformo calidad para análisis, fueron destilados previamente a su uso.

Determinación de la temperatura de transición vítrea de los polímeros.

Los valores de T_g de los polímeros fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido en un calorímetro DuPont modelo v2.2 A990. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 3.1.

Preparación de las muestras de poli(metacrilatos de alquilo) conteniendo los compuestos fotocrómicos.

Las películas de poli(metacrilatos de alquilo) conteniendo las distintas sondas fueron preparadas a partir de soluciones del polímero en diclorometano o cloroformo conteniendo conjuntamente la sonda a incorporar en la matriz.

La técnica consiste en volcar la solución sobre una caja de Petri previamente silanizada para evitar que la película se adhiera (ver técnica de silanizado más adelante) y dejar evaporar el solvente lentamente en campana con la placa tapada en forma no hermética.

Una vez evaporado el solvente los posibles residuos que puedan quedar ocluidos en el polímero se eliminan en estufa de vacío. La película así formada puede separarse fácilmente de la placa.

En todos los casos las muestras fueron preparadas en una caja de Petri de 5 cm de diámetro con 5 ml de solución conteniendo aproximadamente 50mg de polímero /ml. La película obtenida bajo estas condiciones tiene aproximadamente 100μm de espesor. El espesor del film obtenido en cada preparación se midió con un micrómetro con aproximadamente un 10% de error.

La concentración de la sonda fue en todos los casos menor al 0.5% P/P para evitar la formación de agregados.

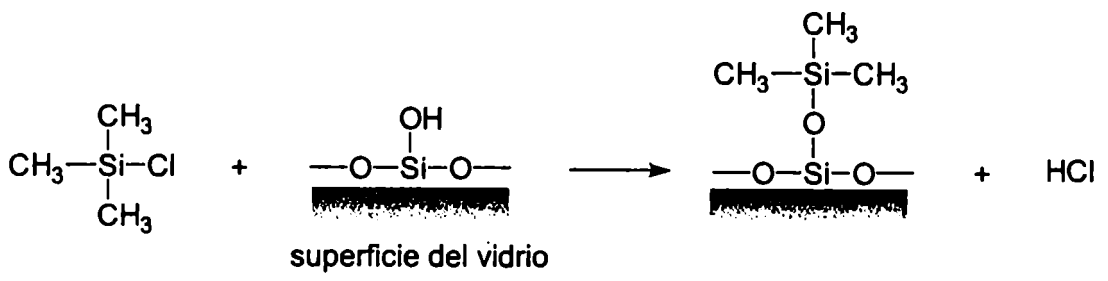
Silanizado de las placas:

Los polímeros que contienen grupos polares, como los poli(metacrilatos de alquilo), se adhieren fuertemente a la superficie del vidrio impidiendo la remoción de la película formada luego de eliminado el solvente. Para evitar este problema las cajas de Petri utilizadas como soporte fueron tratadas previamente con clorotrimetilsilano confiriendo a la superficie del vidrio un carácter no polar que evita la adherencia de las películas de polímero (ver figura 3.9) [Barbosa-Yamaki, S. 1996]

La técnica consiste en lavar las placas con solución sulfonítrica y luego agua y etanol y una vez secas colocar 5 ml de clorotrimetilsilano (calidad CGL) en cada una de ellas.

Las placas se dejan tapadas bajo campana hasta eliminación total del reactivo, y luego se lavan y se secan en estufa a 100°C.

Figura 3.9. Esquema del proceso de silanizado de la superficie de vidrio.



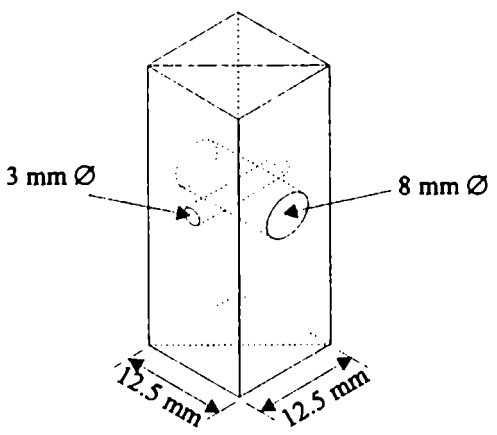
El uso de placas tratadas de este modo permite remover fácilmente el film de polímero. El lavado posterior de las placas con agua y detergente, así como con solventes como el etanol o la acetona, no afecta el tratamiento.

Estudio de la cinética de decoloración de los fotoisómeros:

La cinética de decoloración de los fotoisómeros producidos al irradiar SP y SO en el UV fue seguida midiendo la absorbancia en la banda visible del fotoisómero en función del tiempo, a distintas temperaturas. En el caso de SO el rango de temperaturas fue aproximadamente entre 5°C y 75°C, mientras que en el caso de SP no se midió por debajo de los 30°C debido a que no es posible asegurar la estabilidad de la línea de base del espectrofotómetro durante el gran número de horas que requeriría una medida por debajo de esa temperatura. En aquellos casos en los cuales el tiempo de medición fue mayor que 50 s se utilizó un espectrofotómetro comercial, mientras que en los casos en los cuales el tiempo de medición fue menor que 20 s, se utilizó un arreglo de fotólisis flash.

En ambos casos la película de polímero conteniendo el compuesto fotocrómico fue colocada en un soporte diseñado especialmente para que sea compatible, al mismo tiempo, con el arreglo de fotólisis flash y el espectrofotómetro comercial. El dispositivo fue construido en metal para que permita una eficiente termostatización de la muestra.

Figura 3.10. Dispositivo utilizado como soporte de las películas de polímero



El soporte consiste en una paralelepípedo de bronce, de las mismas dimensiones de una cubeta de 1cm de paso óptico, que contiene dos agujeros pasantes en caras perpendiculares y está cortado a 45° en dos mitades (ver figura 3.10).

La película se coloca entre las dos mitades del soporte, el cual se coloca en un portaceldas termostatizado por circulación de agua. Los diámetros de los agujeros fueron diseñados de manera tal de asegurar que el volumen sensado por el haz de análisis (diámetro menor) sea menor al volumen irradiado por el haz de excitación UV (diámetro mayor). El mismo soporte fue utilizado en el compartimiento del espectrofotómetro comercial con el orificio de mayor diámetro en el paso óptico. En ambos tipos de experimentos la temperatura de la muestra se midió con una resistencia calibrada de platino (Pt100) directamente sobre la película de polímero con un error de ± 1°C. La resistencia utilizada, de aproximadamente 2mm x 2mm, tiene una superficie cuadrada plana que permite un buen contacto con la película.

Medidas espectrofotométricas:

Las medidas espectrofotométricas fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu 3101-PC con termostatización por circulación de agua. La adquisición de los datos se realizó mediante una computadora conectada al equipo.

La irradiación del film se llevó a cabo directamente en el compartimiento de la muestra con un flash de fotografía al cual se le removió la cubierta plástica de la lámpara para evitar que filtre la radiación UV.

Para estudiar el grado de conversión en función de la dosis, se utilizó una lámpara de arco de Xe de 450W provista de un monocromador sintonizado a 340 nm, variando el tiempo de exposición. Todos los experimentos cinéticos se realizaron con dosis correspondientes a la parte lineal de la curva conversión vs dosis.

Los decaimientos se siguieron midiendo la absorbancia a 580 nm en función del tiempo a distintas temperaturas.

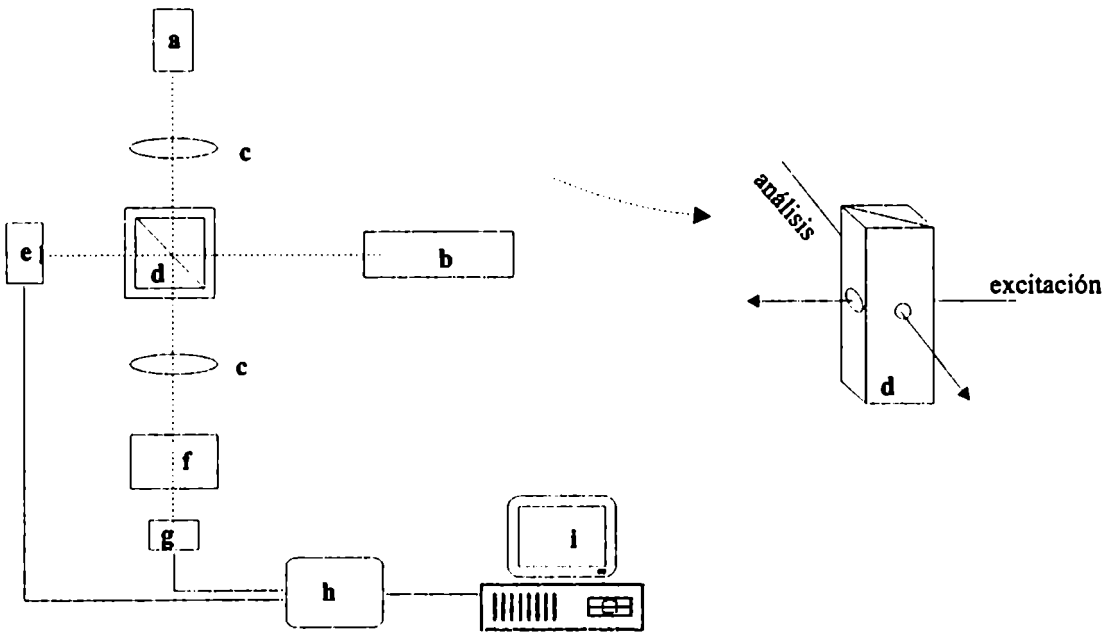
Medidas de fotólisis flash:

Las medidas de fotólisis flash fueron llevadas a cabo en un arreglo como muestra la figura 3.11.

La fotocoloración de la muestra se produjo mediante un láser pulsado de Nd-YAG (b) (Specton Lasers, Inglaterra) de 354nm (8 ns, FWHM, 80 mJ por pulso). Dado que la luz visible provoca la reacción de cierre de anillo, se colocó un filtro UG1 (que corta el visible) para eliminar la pequeña fracción de luz de 532 nm que siempre acompaña la

salida de 354 nm del láser. La absorbancia en función del tiempo se midió mediante un haz de análisis proveniente de una lámpara continua de filamento de tungsteno de 100W (a). El detector (g) (Fotomultiplicador Hamamatsu R928 operado por una fuente FAT, CIOP) produce un voltaje, V, directamente proporcional a la intensidad de luz que llega luego de pasar por el monocromador (f). La traza $V(t)$ es digitalizada por un osciloscopio digital (h) y posteriormente transferida a una computadora (i). El tiempo t=0 queda determinado cuando el láser incide sobre el fotodiodo (e), el cual está conectado al canal de disparo del osciloscopio.

Figura 3.11. Diagrama del arreglo de fotólisis flash.



a: Lámpara de tungsteno (haz de análisis)
b: Láser de Nd-Yag 354 nm (excitación)
c: Lente convergente
d: Muestra
e: Fotodíodo
f: Monocromador
g: Fotomultiplicador
h: Osciloscopio digital
i: PC

La diferencia de absorbancias después y antes del pulso láser se calculó a cada tiempo como

$$\Delta A(t) = -\log\left(\frac{V(t)}{V_0}\right) \tag{3.14}$$

donde V_0 es el voltaje producido por el detector antes del pulso de láser y $V(t)$ representa el voltaje a $t > 0$.

En todos los casos el análisis se realizó a 580 nm, en la región del máximo de absorción del fotoisómero en el visible. La fracción UV de la lámpara de análisis fue eliminada con un filtro GG435 colocado antes de la muestra. Se colocó además un filtro OG530 antes de la detección para eliminar la luz dispersa proveniente del láser.

La muestra se coloca en el soporte de tal manera que la reflexión especular del láser no se dirija hacia el detector. La termostatización se realizó por circulación de agua.

Para analizar la influencia de la dosis del haz de excitación en la cinética estudiada, se realizaron experimentos variando la energía del láser colocando antes de la muestra un número variable de portaobjetos de vidrio común.

Se verificó además que la luz de análisis no acelerara la cinética en estudio realizando experimentos a distintas potencias de la lámpara de análisis.

Estudio del termocromismo de SO.

La constante de equilibrio entre la espirooxazina y su isómero (K_{eq}=[MC]/[SO]) fue medida a partir de los espectros de absorción de las muestras a distintas temperaturas en oscuridad. La concentración de MC en el equilibrio fue determinada a partir de la absorbancia en el máximo de la banda en el visible, donde la forma cerrada no absorbe. El valor del coeficiente de absorción molar fue supuesto igual al medido en tolueno, ε_{585}^{MC}=68300 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ [Favaro, G. 1994].

La concentración de SO en el equilibrio fue medida de dos formas alternativas. En un caso, [SO] fue determinada a partir de la absorbancia a 340 nm. A esa longitud de onda

MC y SO tienen valores de ε similares, y dado que la concentración de SO es alrededor de 100 veces mayor que la de MC (K_{eq} < 0.015 en todos los casos), la contribución de MC a la absorbancia a 340 nm es despreciable. De esta manera, K_{eq} puede determinarse como

$$K_{eq} = \frac{A_{585} / \varepsilon_{585}^{MC}}{A_{340} / \varepsilon_{340}^{SO}} \tag{3.15}$$

El valor de ε_{SO}^{340} fue supuesto igual al medido en tolueno, ε_{SO}^{340} = 6000 dm^3 mol^{-1} cm^{-1} [Favaro, G. 1994].

En este caso, no es necesario conocer el espesor de la película, y cualquier influencia de la dilatación térmica en el paso óptico queda eliminada.

En forma alternativa, la concentración de SO en el equilibrio fue medida mediante balance de masa a partir de la concentración de SO total y la concentración de MC determinada a partir de la absorbancia en el visible. La concentración total de SO fue medida disolviendo una masa conocida de muestra en un volumen determinado de tolueno, y midiendo la absorbancia de la solución a 340 nm (la contribución del polímero a la absorbancia total a esa longitud de onda es despreciable). La constante de equilibrio en tolueno es suficientemente pequeña (K_{eq} = 5.1 10^{-3}, [Favaro, G. 1994]) como para suponer que la concentración de SO medida de esta manera corresponde a la concentración total. Las densidades de los polímeros, $\delta_{PIBMA}^{20°C} = 1.041 g/cm^3$ y $\delta_{PEMA}^{25°C} = 1.125 g/cm^3$, fueron tomadas de la bibliografía [McCrum, N.G. 1967]. En este caso es necesario conocer el espesor de la película, el cual fue medido como se indica en la página 84, pero por otro lado no es necesario suponer un valor para el coeficiente de absorción de SO en el polímero.

Los resultados obtenidos por los dos métodos resultaron iguales dentro del error experimental.

3.4 Espiropiranos, resultados y discusión.

Las características espectroscópicas, así como la cinética de decoloración, dependen del tiempo de exposición de las muestras a la irradiación UV.

Las muestras irradiadas a bajas dosis son completamente reversibles y la distribución espectral en el visible no cambia con el tiempo, indicando que al irradiar se forma una única especie. Por otro lado, cuando la dosis aumenta, se observa que el máximo de absorción en el visible se corre con el tiempo. Los espectros en función del tiempo obtenidos en este último caso se deconvolucionaron mediante regresión bilineal [Kubista, M. 1993], postulando dos especies con distinto espectro de absorción que decaen con distinta cinética. Una de las dos especies obtenidas en la deconvolución tiene un espectro similar al de la única especie obtenida en los experimentos con bajas dosis. Si la dosis es muy alta las muestras no son fotorreversibles, obteniéndose un residuo luego de completado el decaimiento.

La figura 3.12. muestra los resultados obtenidos para bajas y altas dosis a temperatura ambiente.

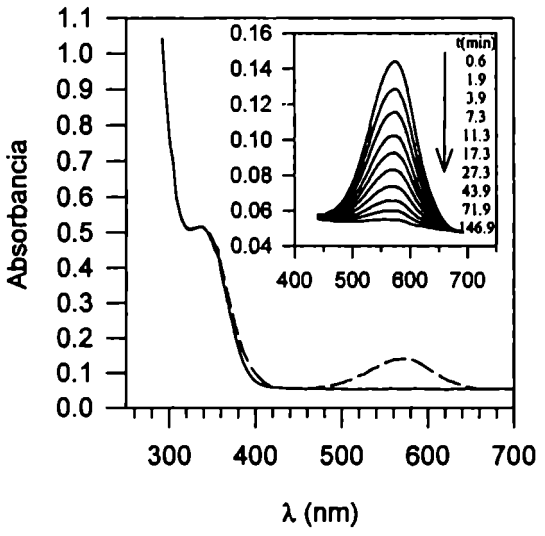


Figura 3.12a

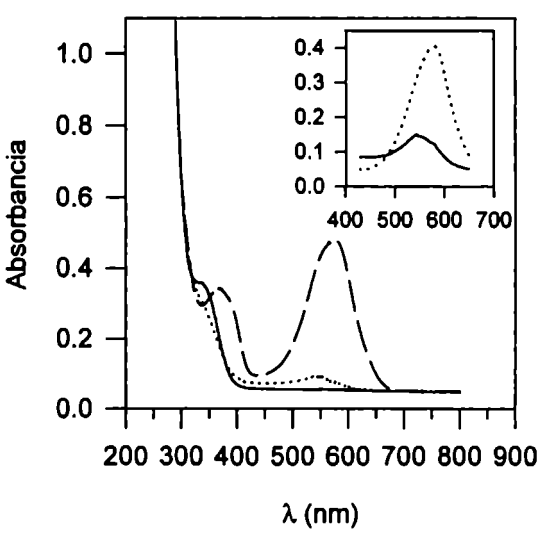


Figura 3.12b

En la figura 3.12a se muestra el comportamiento a bajas dosis. Las curvas representan los espectros obtenidos antes (———) y después (---------) de irradiar 5s una muestra de

SP en PEMA a 340nm. El espectro una vez finalizado el decaimiento coincide con el obtenido antes de irradiar.

En el inserto de la figura 3.12a se muestran los espectros obtenidos a distintos tiempos (indicados en minutos) luego de finalizada la irradiación.

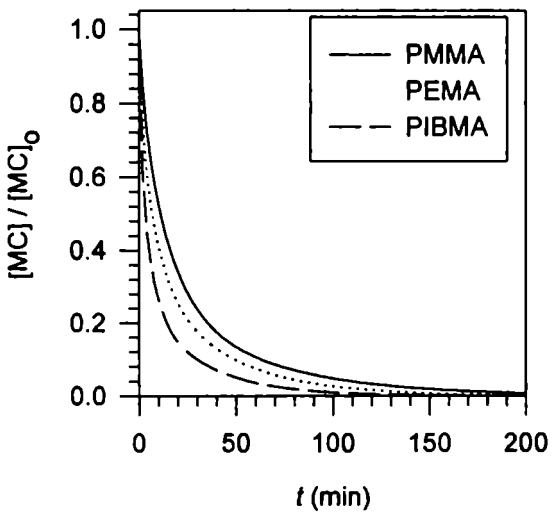
La figura 3.12b muestra el comportamiento a altas dosis. Las curvas representan los espectros obtenidos antes (———), 30 s después de irradiar 20 min la misma muestra que en 3.12a(---------), y luego de 18 hs de finalizada la irradiación (·····). En el inserto se muestran los espectros de las dos especies obtenidas por deconvolución, extrapolados a tiempo cero.

Las líneas de base que presentan los espectros de la figura 3.12 se deben a que todos los espectros fueron tomados con aire como referencia.

El análisis cinético que se discute en este trabajo se refiere a los resultados obtenidos bajo condiciones de baja dosis, es decir, cuando las muestras son fotorreversibles y se forma una única especie al irradiar. Dado que los espectros a distintos tiempos son proporcionales entre sí, la cinética fue estudiada siguiendo la absorbancia a longitud de onda fija en función del tiempo. La longitud de onda elegida corresponde al máximo de absorción de MC en el visible.

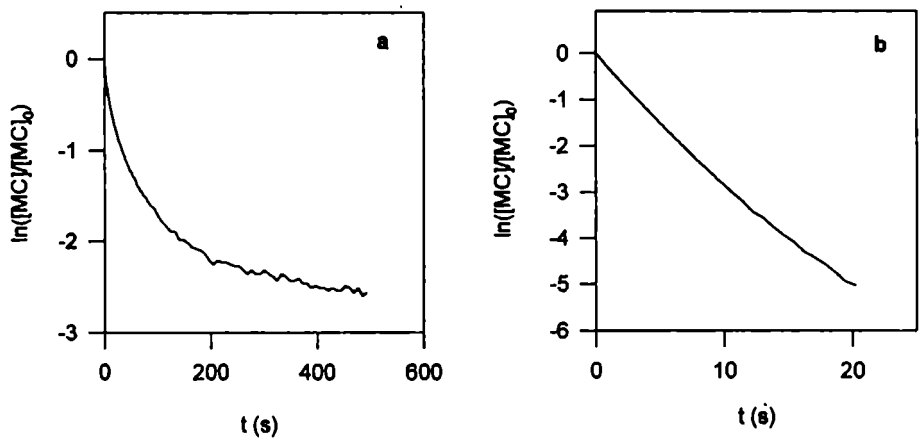
La figura 3.13 muestra como ejemplo los decaimientos obtenidos a temperatura ambiente, en los tres polímeros usados.

Figura 3.13. Decaimientos de SP en los tres polímeros, a temperatura ambiente.



Excepto en PIBMA y PEMA a temperaturas cercanas a los 70°C, los decaimientos no resultaron monoexponenciales. La figura 3.14 muestra los comportamientos extremos obtenidos en PIBMA, a 49°C y 71°C, ilustrados por gráficos logarítmicos. Cuando el decaimiento es monoexponencial, el gráfico logarítmico da una recta de cuya pendiente se puede calcular la constante específica de velocidad (ver ec.3.7).

Figura 3.14. Comportamientos extremos obtenidos en PIBMA.



a: 49°C. **b**: 71°C.

El origen de las desviaciones respecto del comportamiento monoexponencial fue discutido ampliamente en el capítulo 3.2, y es una combinación de distintos factores.

La inhomogeneidad en el microentorno de cada molécula es introducida en el modelo de distribución Gaussiana de energías de activación (ecuación 3.6) en forma estática, es decir, el entorno de cada molécula no cambia con el tiempo y su energía de activación queda definida por el tipo de sitio que ocupaba en el momento de la irradiación. Una modificación a este modelo introduce una constante *K(T)* que da cuenta de la dinámica de la matriz [Richert,R. 1988]. En este caso, la dinámica se introduce permitiendo el intercambio entre sitios de distinta energía de activación, en forma azarosa, durante el transcurso de la reacción. La constante *K(T)* representa la velocidad con la que los intercambios ocurren, pero sin embargo no puede ser definida en una ecuación explícita, y debe ser evaluada numéricamente en cada caso.

El modelo de exponencial extendida introduce la dinámica de la matriz, pero como fue discutido en detalle en el capítulo 3.2, su aplicación en el caso de reacciones químicas es

más bien empírico, sus parámetros no tienen una interpretación física directa, y presenta desviaciones sistemáticas a tiempos cortos.

En este trabajo se elaboró un modelo cinético que tiene en cuenta la relajación simultánea de la sonda y la matriz en forma explícita. El modelo supone que la relajación de la matriz modifica la constante de primer orden con la que decae la sonda, desde un valor inicial, k_0, inmediatamente luego de la excitación, hasta un valor final, k_∞, correspondiente a la matriz completamente relajada. La velocidad con que la constante de primer orden cambia de k_0 a k_∞ está gobernada por el tiempo medio de relajación de la matriz, τ_m.

Al formarse el fotoisómero, MC, la matriz tiene inicialmente una conformación equilibrada con la forma SP, luego de lo cual comienza a relajar a la conformación más estable para MC. Si esta relajación ocurre con un tiempo característico promedio τ_m, se puede postular que la constante de primer orden, $k(t)$, cambia desde su valor inicial k_0 hasta su valor final k_∞ como:

$$k(t) = k_\infty + (k_0 - k_\infty)\exp(-t/\tau_m) \tag{3.16}$$

El valor de $k(t)$ decrece monótonamente a medida que la relajación de la matriz estabiliza a MC, de modo de que k_0 es siempre mayor que k_∞.

Reemplazando la ecuación 3.16 en la ecuación 3.7, e integrando, se obtiene el perfil de concentración, [MC](t):

$$[MC] = [MC]_0 \exp\left\{-k_\infty t - \left[k_0 - k_\infty\right]\tau_m\left[1 - \exp(-t/\tau_m)\right]\right\} \tag{3.17}$$

Según este modelo, el decaimiento no monoexponencial es consecuencia del apartamiento de la matriz de su configuración de equilibrio. Una vez que la matriz relaja a la conformación de equilibrio para MC, el decaimiento es monoexponencial con una constante de velocidad k_∞ ($t \gg \tau_m$ en la ecuación 3.17).

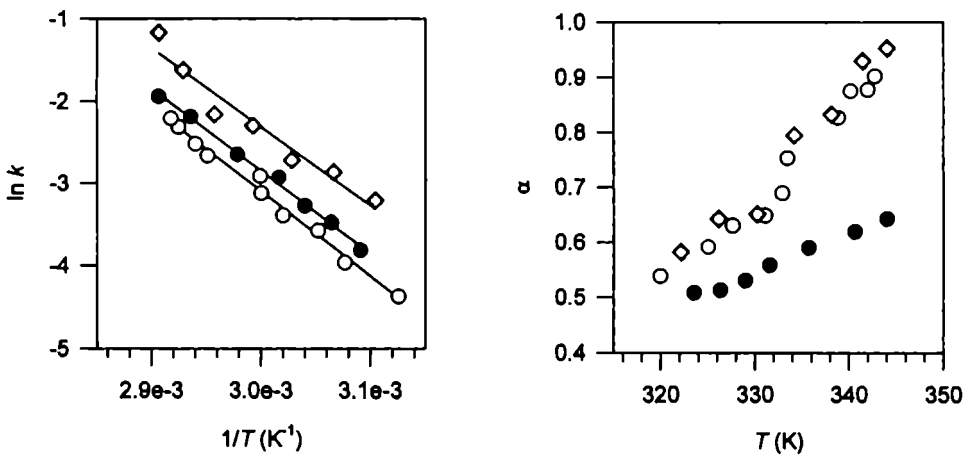
Debe tenerse en cuenta que la ecuación 3.17 propone la misma cinética no monoexponencial para cada sitio del polímero, y por lo tanto los parámetros k_0, k_∞ y τ_m representan valores medios.

Los decaimientos obtenidos en los tres polímeros a distintas temperaturas fueron ajustados mediante el modelo de la ecuación 3.17 (llamado en lo sucesivo modelo de relajación), y mediante los modelos de literatura discutidos en el capítulo 3.2: suma de exponenciales (ec. 3.1), modelo de distribución Gaussiana de energías de activación (ec. 3.6) y modelo de exponencial extendida (ec.3.8). El rango de temperaturas estudiado cubre valores por debajo y por encima de la T_g para PEMA y PIBMA. En el caso de PMMA, el polímero se encuentra siempre por debajo de su T_g.

Los ajustes realizados según la ecuación 3.1 muestran que el número de términos exponenciales necesarios para obtener un ajuste satisfactorio aumenta a medida que la temperatura disminuye. A temperaturas por debajo de la T_g se necesitan al menos tres términos monoexponenciales, lo que implica el uso de seis parámetros ajustables. Los resultados obtenidos en estos ajustes no tienen ningún significado físico más allá de mostrar que las desviaciones respecto de la cinética monoexponencial son cada vez más significativas al disminuir la temperatura. Por este motivo estos resultados no serán analizados en detalle.

El modelo de exponencial extendida da buenos ajustes en la mayoría de los casos por encima de los 50°C. Los resultados se resumen en la tabla 3.2, donde puede apreciarse que el exponente α tiende a 1 por encima de la T_g. El parámetro k tiene un comportamiento con la temperatura del tipo Arrhenius, tal como se muestra en la figura 3.15. Los parámetros de Arrhenius, energía de activación, E_a, y factor preexponencial, A, se listan en la tabla 3.3.

Figura 3.15. Parámetros cinéticos del modelo de exponencial extendida en función de la temperatura.



PIBMA (◆); PEMA (O); PMMA (●).

Tabla 3.2.

PMMA	modelo de relajación [a]			exponencial extendida [b]		distribución Gaussiana [c]	
T (°C)	k_0 (s^{-1})	k_∞ (s^{-1})	τ_m (s)	k (s^{-1})	α	(σ/k).10^{-2} (K)	$k(E_0)$ (s^{-1})
50.4	0.031	4e-3	36.8	0.022	0.51	5.4	0.023
53.2	0.043	6e-3	27.6	0.031	0.51	5.2	0.033
55.8	0.055	9e-3	30.2	0.038	0.53	4.9	0.038
58.4	0.077	0.010	14.6	0.054	0.56	4.8	0.054
62.6	0.093	0.018	23.5	0.071	0.59	4.4	0.073
67.5	0.144	0.033	7.9	0.112	0.62	4.4	0.106
70.9	0.185	0.043	7.2	0.143	0.64	3.8	0.141

PEMA	modelo de relajación			exponencial extendida		distribución Gaussiana	
T (°C)	k_0 (s^{-1})	k_∞ (s^{-1})	τ_m (s)	k (s^{-1})	α	(σ/k).10^{-2} (K)	$k(E_0)$ (s^{-1})
37.9	*	*	*	*	*	5.8	6e-3
46.8	*	*	*	0.013	0.54	4.3	0.011
51.9	*	*	*	0.019	0.59	4.2	0.018
54.5	0.040	0.012	21.0	0.028	0.63	3.4	0.025
58.0	0.054	0.017	13.8	0.034	0.65	3.8	0.033
59.8	0.061	0.022	14.9	0.044	0.69	3.4	0.044
60.3	0.070	0.033	11.6	0.055	0.75	2.3	0.051
65.7	0.086	0.048	6.3	0.070	0.83	2.1	0.060
67.0	0.104	0.068	4.7	0.081	0.88	1.8	0.079
68.8	0.118	0.080	5.0	0.099	0.88	1.5	0.095
69.6	0.131	0.094	4.2	0.110	0.90	1.3	0.107

PIBMA	modelo de relajación			exponencial extendida		distribución Gaussiana	
T (°C)	k_0 (s^{-1})	k_∞ (s^{-1})	τ_m (s)	k (s^{-1})	α	(σ/k).10^{-2} (K)	$k(E_0)$ (s^{-1})
40.3	*	*	*	*	*	5.0	0.018
49.0	0.058	0.014	16.0	0.040	0.58	4.3	0.039
53.0	0.077	0.022	13.6	0.057	0.64	3.4	0.054
57.1	0.083	0.025	13.9	0.066	0.65	3.2	0.061
61.0	0.117	0.055	11.4	0.101	0.79	2.2	0.095
65.0	0.139	0.080	6.8	0.116	0.83	2.0	0.112
68.3	0.208	0.160	7.6	0.198	0.93	1.2	0.193
70.9	0.326	0.251	6.4	0.311	0.95	1.1	0.308

(a) ecuación 3.17; (b) ecuación 3.8; (c) ecuación 3.6, k=cte. de Boltzmann. * Los ajustes no fueron adecuados.

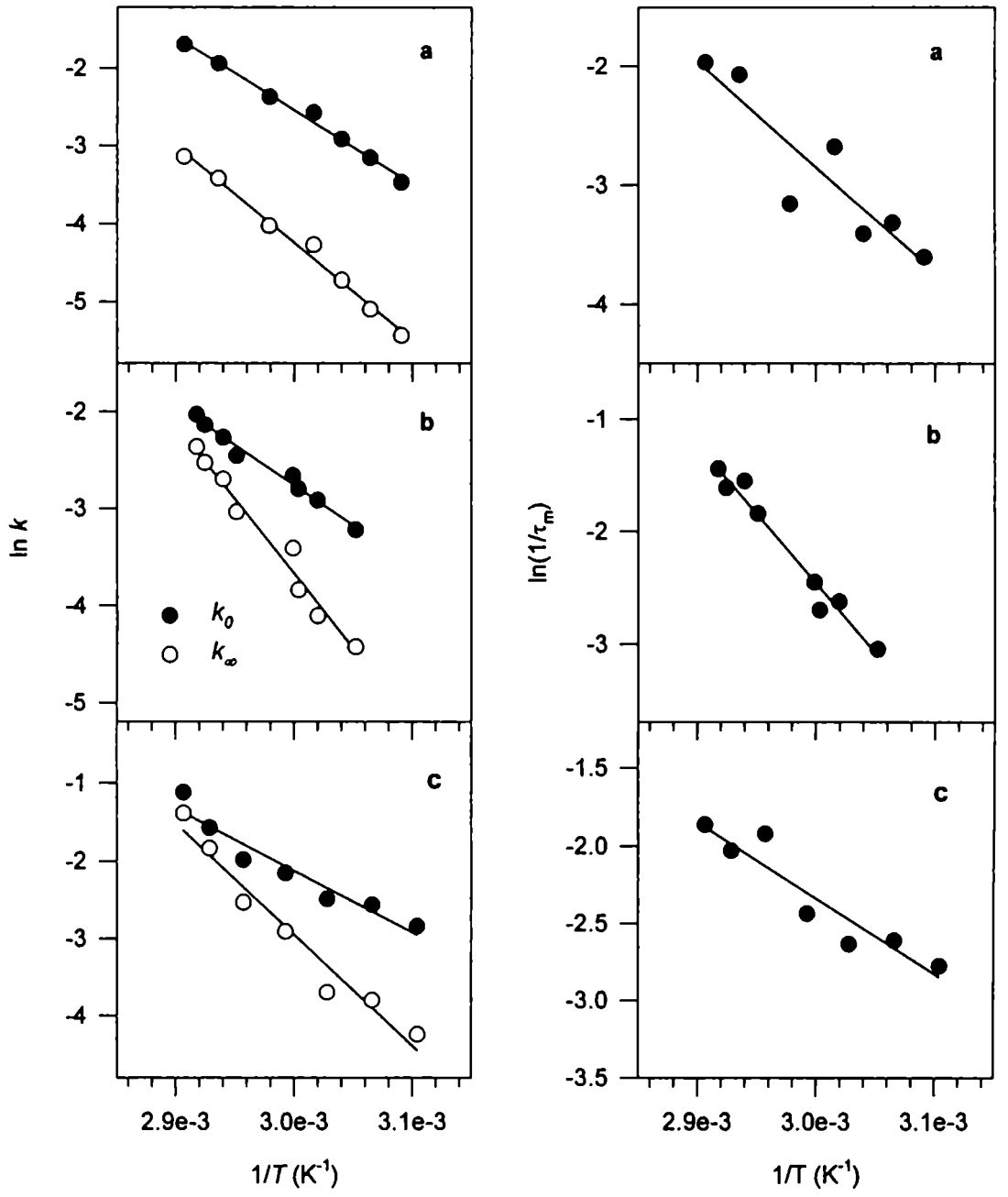
Tabla 3.3.

	$k(E_0)$ [a]	k_0 [b]	k_∞ [b]	$1/\tau_m$ [b]	k [c]
			PIBMA		
Ea (KJ/mol)	69 ± 4	66 ± 8	120 ± 11	41 ± 6	84 ± 3
log *A* [d]	9.7 ± 0.7	9 ± 1	17 ± 2	5 ± 1	11 ± 1
			PEMA		
Ea (KJ/mol)	81 ± 3	69 ± 4	128 ± 9	103 ± 8	86 ± 3
log *A*	11.4 ± 0.4	9.6 ± 0.6	18 ± 1	11 ± 1	12 ± 1
			PMMA		
Ea (KJ/mol)	80 ± 2	79 ± 3	104 ± 5	74 ± 15	80 ± 2
log *A*	11.2 ± 0.4	11.2 ± 0.5	14.4 ± 0.7	10 ± 2	12 ± 1
			Benceno [e]		
Ea (KJ/mol)			70.6		
log *A*			11.2		

(a) Modelo de distribución Gaussiana (ec. 3.6); (b) Modelo de relajación (ec. 3.17); (c) Modelo de exponencial extendida (ec. 3.8); (d) *A* expresada en s^{-1}; (e) los decaimientos son monoexponenciales, valores tomados de [Sueish, Y. 1985]

El modelo de relajación ajusta los datos tan bien como el de exponencial extendida, a juzgar por la forma de los residuos y el valor de χ^2. Los parámetros de los ajustes se resumen en la tabla 3.2. Al aumentar la temperatura, el valor de τ_m disminuye y k_0 y k_∞ tienden al mismo valor, a medida que el decaimiento se acerca al comportamiento monoexponencial. Los gráficos de Arrhenius para los parámetros τ_m, k_0 y k_∞ se muestran en la figura 3.16, donde se puede ver claramente cómo k_0 y k_∞ tienden al mismo valor por encima de la T_g. Los parámetros de Arrhenius correspondientes se listan en la tabla 3.3. La energía de activación, E_a, es siempre menor para k_0 que para k_∞, lo que es consistente con el hecho de que MC se estabiliza a medida que la matriz relaja.

Figura 3.16. Parámetros cinéticos del modelo de relajación en función de la temperatura.



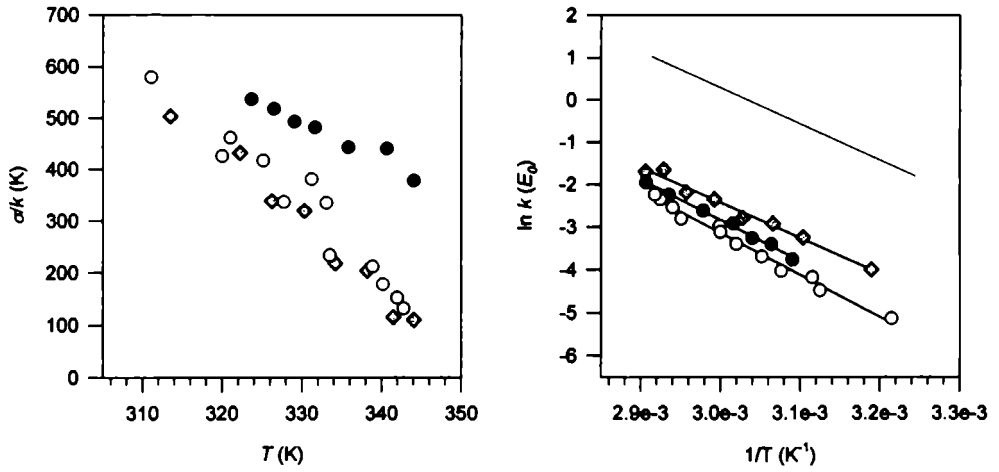
PMMA (a); PEMA (b); PIBMA (c).

El modelo de distribución Gaussiana de energías de activación da buenos ajustes en un rango de temperaturas más amplio que los modelos de relajación y exponencial extendida. Los ajustes a temperaturas cercanas a la T_g son similares a los obtenidos en los dos casos ya discutidos, en cuanto a la forma de los residuos y el valor de χ^2.

Los parámetros cinéticos obtenidos en los ajustes se resumen en la tabla 3.2, y su dependencia con la temperatura se muestra en la figura 3.17. La constante de velocidad evaluada en el centro de la distribución, $k(E_0)$, tiene un comportamiento tipo Arrhenius, con parámetros que se listan en la tabla 3.3. El ancho de la distribución, representado por el parámetro σ, disminuye al aumentar la temperatura a medida que la matriz se hace más homogénea, y tiende a cero a temperaturas por encima de la T_g (comportamiento monoexponencial). La disminución de σ con la temperatura es más marcada para PEMA y PIBMA, cuya T_g cae en el rango estudiado. La figura 3.18 muestra la distribución inicial calculada a partir de los parámetros obtenidos de los ajustes, para PIBMA y PMMA a dos temperaturas, donde se ve claramente cómo el ancho de la distribución disminuye en mayor medida en el caso de PIBMA.
Con el fin de comparar los tres modelos, la figura 3. 18 muestra como ejemplo el decaimiento de SP en PIBMA a 61°C con los resultados de los tres ajustes.

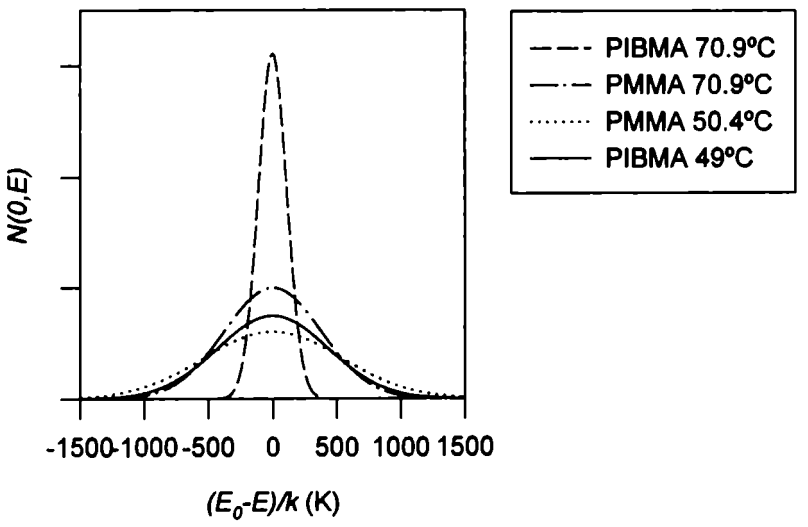
Los parámetros de los modelos de exponencial extendida y distribución Gaussiana se comportan en forma similar. Por un lado, las constantes $k\ (E_0)$ y k tienen valores muy similares para todos los decaimientos. Además, el comportamiento de α se correlaciona con el de σ tal como surge de comparar las figuras 3.15 y 3.17: valores pequeños de α se corresponden con valores grandes de σ y viceversa. A temperaturas bajas, los parámetros σ y α son prácticamente independientes de la naturaleza del polímero. A medida que la temperatura aumenta, los parámetros α y σ varían más rápidamente en los polímeros cuya T_g cae en el rango de temperaturas estudiado, PEMA y PIBMA, que en el caso de PMMA. Los valores de σ y α para PEMA son muy similares a los correspondientes para PIBMA en todo el rango de temperaturas.
En el caso del modelo de relajación, para PIBMA y PEMA, se observa que k_0 y k_∞ tienden a un mismo valor por encima de la T_g, cuando σ tiende a cero y α tiende a 1. Los gráficos de la figura 3.16 predicen que para PIBMA y PEMA se alcanza el comportamiento monoexponencial a los 75°C aproximadamente. El gráfico correspondiente a PMMA predice que a esa temperatura el decaimiento sigue siendo claramente no monoexponencial, con $k_0 = 0.27\ s^{-1}$; $k_\infty = 0.07\ s^{-1}$ y $\tau_m = 5.7$ s.

Figura 3.17. Parámetros cinéticos del modelo de distribución Gaussiana en función de la temperatura.



PIBMA (◆); PEMA (O); PMMA (●). ———— SP en benceno (los decaimientos son monoexponenciales), datos de [Sueish, Y. 1985].

Figura 3.18. Distribuciones iniciales (t=0) calculadas a partir de los ajustes para PMMA y PIBMA según en modelo Gaussiano a las temperaturas indicadas.



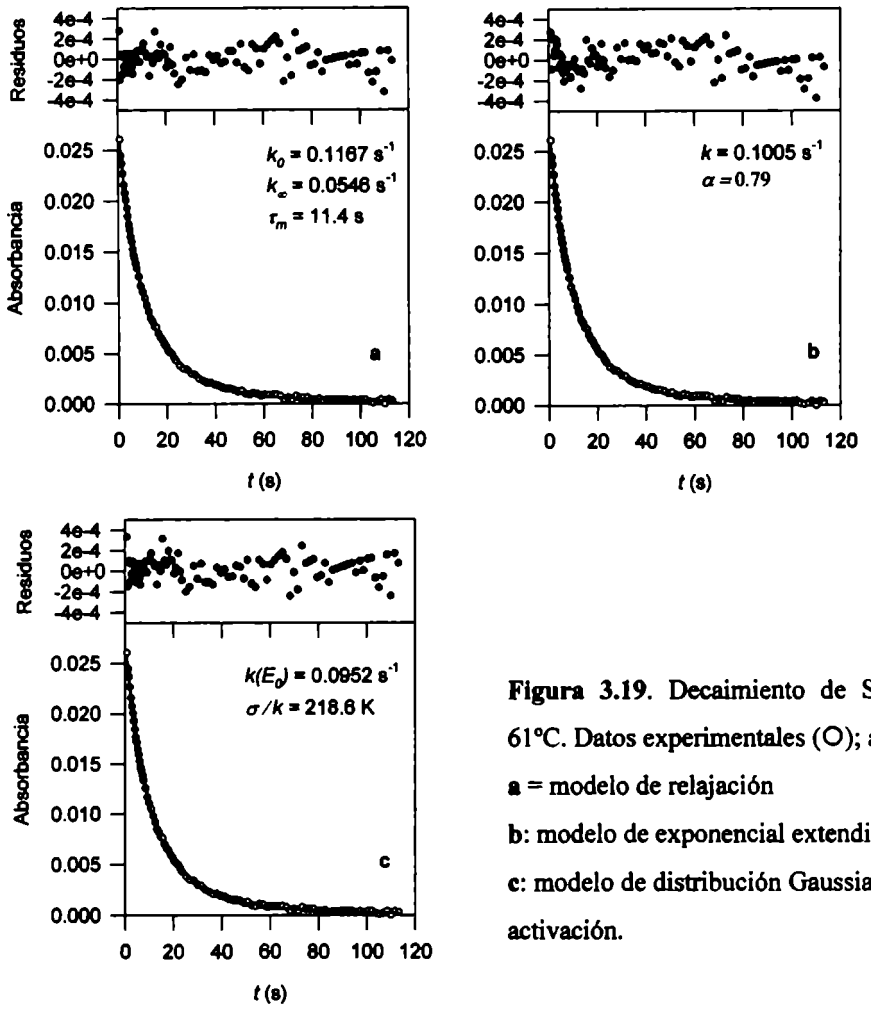


Figura 3.19. Decaimiento de SP en PIBMA a 61°C. Datos experimentales (O); ajuste (——)

a = modelo de relajación

b: modelo de exponencial extendida

c: modelo de distribución Gaussiana de energías de activación.

Los valores de k_0, k_∞ , τ_m , $k(E_0)$ *y* k en PIBMA, a temperaturas por encima de T_g , fueron ajustados con la ecuación de WLF (ec. 1.8). Los valores de C_1 y C_2 obtenidos en el ajuste se alejan mucho de los esperados para este polímero (tabla 1.1), en particular C_2, para el cual se obtuvo un valor negativo. Para PMMA todos los datos medidos corresponden a temperaturas por debajo de T_g, y para PEMA se tienen muy pocos datos por encima de T_g, por lo cual en estos polímeros no se realizó este análisis. El hecho de que el ajuste a la ecuación de WLF no sea adecuado, junto con el hecho de que no se observen discontinuidades en ninguno de los parámetros cinéticos de los modelos estudiados al pasar por la T_g, indica que la cinética no se ve influenciada por los grandes movimientos cooperativos que ocurren al pasar por la T_g sino probablemente por relajaciones más locales. Las energías de activación de los diversos parámetros cinéticos

de los modelos utilizados (tabla 3.3) son del orden de las energías de activación medidas para la relajación β (ver figura 1.5), y bastante menores a las medidas para la relajación α (transición vítrea), lo que es consistente con lo dicho anteriormente.

Tabla 3.4. Energías de activación para las transiciones α y β para los polimetacrilatos de alquilo.

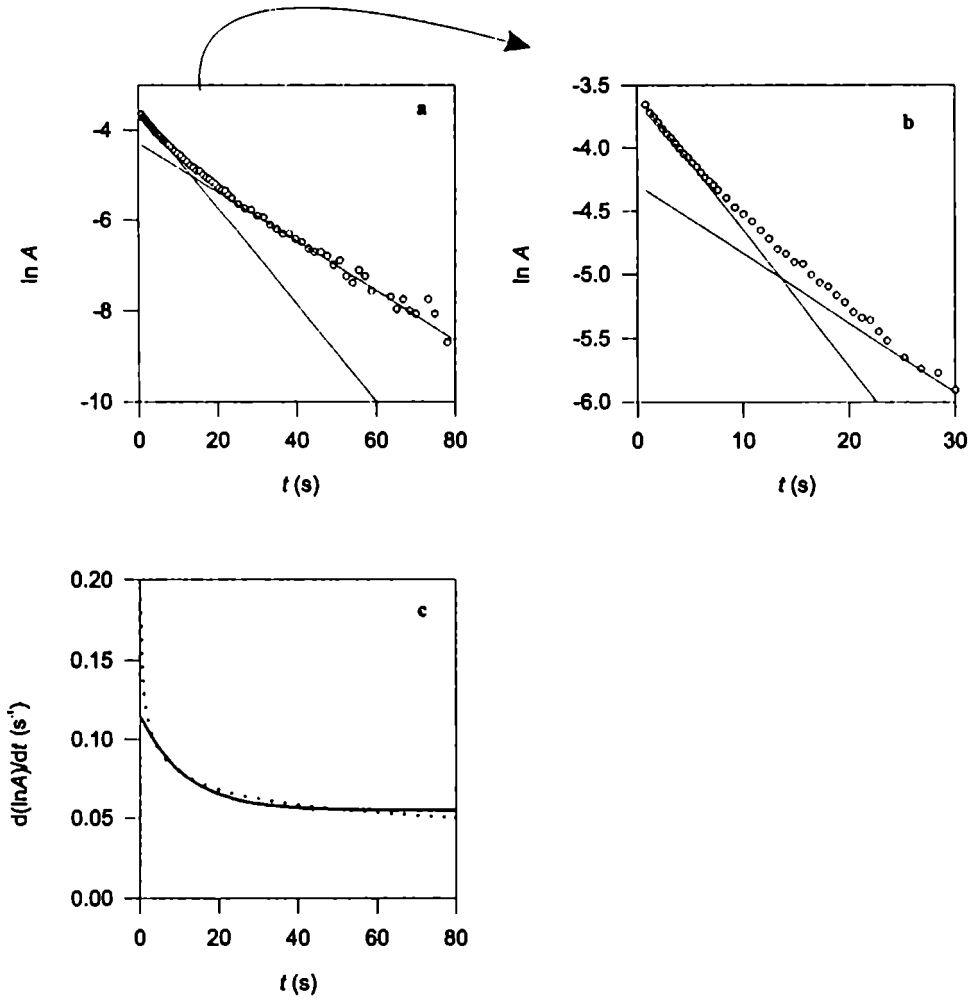
E_a (KJ/mol)	PMMA	PEMA	PIBMA	PIPMA [(a)]	PTBMA [(b)]
α	418.4	384.9	179.9	188.3	188.3
β	87.9	87.9	*	66.9	71.1

(*) no se dispone de datos, (a) poli(metacrilato de isopropilo), (b) poli(metacrilato de terbutilo) .Valores tomados de [McCrum, N.G. 1967]

Como se discutió en el capítulo 3.2, el modelo de exponencial extendida predice que la constante de velocidad diverge a tiempo cero, lo cual no es realista desde el punto de vista físico. En la figura 3.20 se compara el comportamiento de la constante de primer orden en el tiempo para los modelos de exponencial extendida y de relajación. La figura 3.20a muestra el gráfico logarítmico de absorbancia en función del tiempo correspondiente a los mismos datos de la figura 3.19, donde se incluye el 98.5% del decaimiento. La figura 3.20b muestra el mismo gráfico en un intervalo más restringido de tiempo. En la figura 3.20c se muestra el valor de la constante de primer orden, es decir, la pendiente del gráfico 3.20a, para los ajustes obtenidos con ambos modelos. En el modelo de relajación (línea llena) la constante de primer orden cambia en forma exponencial desde k_0 a k_∞ a una velocidad determinada por τ_m. Luego de aproximadamente tres vidas medias ($t > 3\tau_m$), la matriz relajó por completo y $k = k_\infty$. Por otro lado, el modelo de exponencial extendida (línea punteada) predice que la constante de velocidad disminuye desde un valor infinito, a tiempo cero, y tiende a cero cuando el tiempo tiende a infinito.

Los resultados experimentales muestran una concordancia con lo predicho por el modelo de relajación. La figura 3.20a muestra que el decaimiento es monoexponencial aproximadamente a partir de los 25 s, y las pendientes del gráfico 3.20 a tiempo cero y a tiempos largos concuerdan con los valores de k_0 y k_∞ obtenidos en el ajuste.

Figura 3.20. Constante de primer orden en función del tiempo obtenida experimentalmente, y predicha por los modelos de relajación y de exponencial extendida.



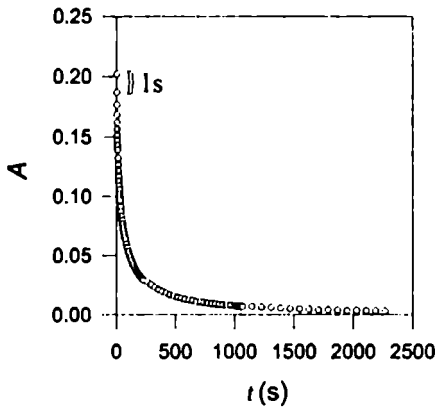
a y b: Gráfico logarítmico del decaimiento de SP en PIBMA a 61.0°C.Las rectas muestran las pendientes a tiempo cero y a tiempos largos. c: constante de primer orden predicha según los modelos de relajación (trazo continuo) y de exponencial extendida (trazo punteado).

El hecho de que el modelo de exponencial extendida no pueda asignar un valor razonable de la constante cinética a tiempo cero, hace que los parámetros obtenidos en los ajustes (k y α) sean muy sensibles a los datos a tiempos cortos, sobre todo en los casos donde α es pequeño. Un pequeño error experimental en los datos a tiempos cortos puede cambiar por completo los parámetros obtenidos en el ajuste, como se ilustra a continuación. La figura 3.21 muestra el decaimiento obtenido a 50.4°C en PMMA. Sobre esta curva se realizaron dos ajustes, el ajuste 1, que corresponde a los datos

realmente medidos, y el ajuste 2 donde se corrió la escala de tiempo 1s hacia la derecha. Esta pequeña variación en la escala de tiempo produce una variación del 60% en k y del 25% en α.

El efecto sobre los parámetros del modelo de relajación es mucho menos marcado. La variación en k_0 es menor al 5%, y en k_∞ y τ_m menor al 10%.

Figura 3.21. Decaimiento de SP en PMMA a 50.4°C. El ajuste 1 corresponde a los datos medidos, mientras que en el ajuste 2 se corrió la escala de tiempo 1s hacia la derecha.



	k (s^{-1})	α
ajuste 1	0.0220	0.51
ajuste 2	0.0351	0.39

Los párrafos anteriores muestran las ventajas del modelo de relajación sobre el modelo de exponencial extendida. Sin embargo, al no tener en cuenta la heterogeneidad en la distribución de sitios de reacción, este modelo no puede describir adecuadamente el decaimiento cuando la relajación de la matriz es mucho más lenta que la relajación de la sonda. En esta situación los valores promedio de k_0, k_∞ y τ_m del modelo de relajación no pueden describir en forma adecuada el decaimiento, y es más apropiado utilizar un modelo de distribución de sitios de reacción como el de la ecuación 3.6 dado que cada molécula decae en un entorno congelado.

Para considerar la incorporación de la relajación al modelo de distribución Gaussiana se desarrolló una modificación al modelo de la ecuación 3.6, que se detalla en el apéndice I. Esta modificación implica la adición de dos nuevos parámetros: un tiempo de relajación y una amplitud correspondiente a la máxima variación de la magnitud que relaja. En este caso, como magnitud que relaja se eligió la energía de cada sitio:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_i - \Delta\varepsilon\left[1 - \exp(-t/\tau_m)\right] \tag{3.18}$$

El desarrollo cinético que se detalla en el apéndice da para el decaimiento de MC en función del tiempo:

$$\frac{[MC]}{[MC]_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^2}{2s^2}\right)\exp\left[-k_0 e^x \int_0^t \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}(1-e^{-t/\tau_m})\right]dt\right]dx$$

$$x = -\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_i)}{kT}; \qquad s = \sigma/kT; \qquad k_0 = \nu\exp\left(-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{kT}\right) \tag{3.19}$$

La ecuación 3.19 no mejora en forma cualitativa los resultados obtenidos con el modelo de la ecuación 3.6. A temperaturas cercanas a los 30°C el modelo de la ecuación 3.19 da una distribución de residuos similar a los obtenidos con el modelo de la ecuación 3.6, pero con un valor de χ^2 de aproximadamente la mitad. Por otro lado, el número de parámetros ajustables de la ecuación 3.19 resulta demasiado grande, lo que permite que diferentes combinaciones de parámetros den ajustes de igual calidad e impide realizar ninguna interpretación acerca de los resultados. El hecho de que exista una doble integración en la ecuación 3.19 aumenta además el grado de complejidad del ajuste, e incrementa notablemente el tiempo requerido para analizar cada curva.

De esta manera, las mejoras en de este modelo respecto de la ecuación 3.6 no compensan su mayor complejidad.

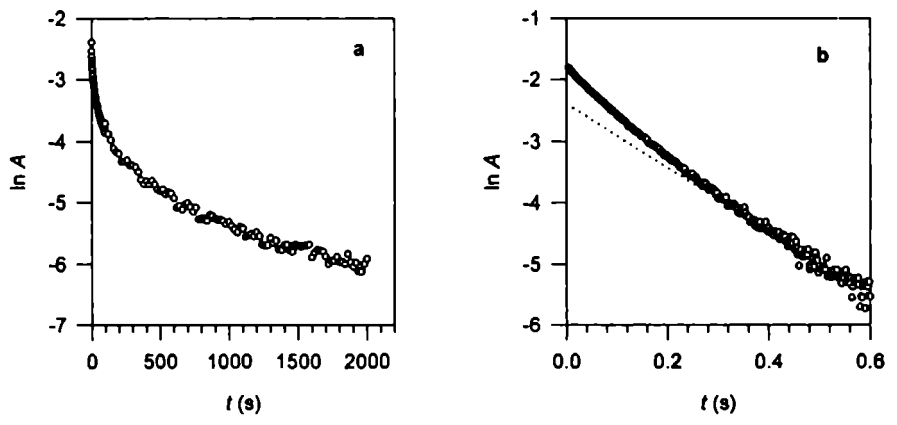
3.5 Espirooxazinas, resultados y discusión.

Los decaimientos de la espirooxazina estudiada, SO, en los poli(metacrilatos de alquilo) fueron seguidos a longitud de onda fija, mediante un espectrofotómetro comercial o un arreglo de fotólisis flash, dependiendo de la escala de tiempo, tal como se describe en la sección experimental (3.3). En todos los casos se verificó que la forma de los decaimientos no dependiera de la longitud de onda de análisis, para controlar que existiera una única especie formada al irradiar. En los experimentos realizados en el arreglo de fotólisis flash se verificó además que la cinética estudiada no dependiera de la potencia de la lámpara de análisis, ni de la dosis del láser de excitación. Las muestras exhibieron una excepcional estabilidad frente a la irradiación y la temperatura, resultando reversibles en todos los casos.

Los decaimientos de SO son más rápidos que los obtenidos en iguales condiciones con el 6-NO_2BIPS (SP), probablemente debido a la ausencia del grupo nitro como sustituyente. Esto permitió acceder a temperaturas por debajo de los 30°C, las cuales eran inaccesibles para SP.

Los decaimientos resultaron no monoexponenciales en todo el rango de temperaturas estudiado, aún para PIBMA por encima de los 70°C, como puede verse en la figura 3.22.

Figura 3.22. Gráficos de primer orden para los decaimientos de SO en PIBMA a dos temperaturas límite.



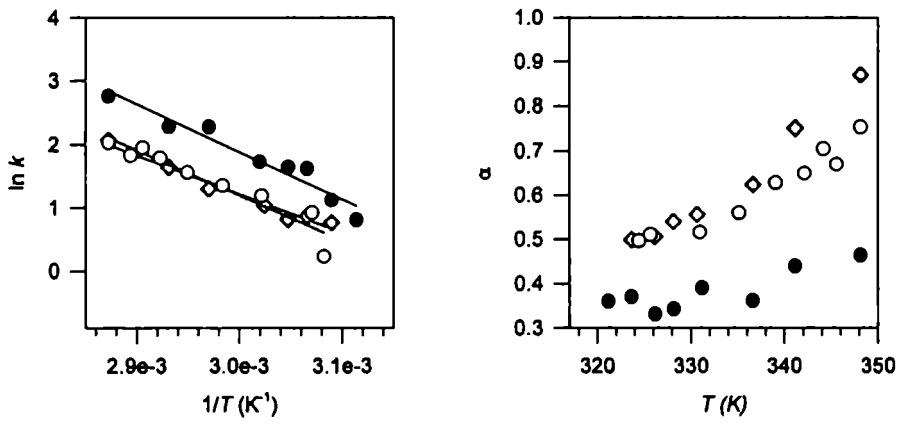
a: 6.7°C; **b**: 75°C. (o) puntos experimentales. (·····) pendiente a tiempos largos.

En forma similar a lo realizado para SP, los decaimientos fueron analizados según el modelo de relajación (ec. 3.17), el modelo de exponencial extendida (ec. 3.8), y el modelo de distribución Gaussiana de energías de activación (ec. 3.6).

En el caso de PMMA y PEMA las muestras presentan termocromismo, es decir, MC y SO coexisten en equilibrio en ausencia de luz UV. Sin embargo, como se mostrará más adelante, la constante de equilibrio es suficientemente pequeña ([MC]/[SO] $\leq$ 0.015 en todos los casos), y es posible despreciar el equilibrio en el análisis cinético.

Los ajustes con modelo de exponencial extendida resultaron adecuados únicamente por encima de los 50°C aproximadamente, en forma similar a lo obtenido para SP. Los resultados se muestran en la figura 3.23 y se resumen en la tabla 3.5. Los valores de α son algo menores, a una dada temperatura y para un determinado polímero, que los obtenidos con SP.

Figura 3.23. Dependencia con la temperatura de los parámetros cinéticos del modelo de exponencial extendida para SO.



PMMA: (●); PEMA: (O); PIBMA: (◆)

Para PEMA y PIBMA los valores de α son similares a temperaturas por debajo de las T_g y se diferencian a temperaturas mayores, donde los valores para PIBMA son algo mayores a los correspondientes para PEMA, en forma acorde a los valores de T_g respectivos. Para PMMA los valores de α son siempre más pequeños que para los otros dos polímeros, y su variación con la temperatura es menos marcada. La constante cinética k tiene un comportamiento con la temperatura del tipo Arrhenius, con parámetros listados en la tabla 3.6.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos para SO de los tres modelos descriptos en el texto.

PMMA	distribución Gaussiana [a]		exponencial extendida [b]		modelo de relajación [c]		
T (°C)	$(\sigma/k)\times10^{-2}$ (K)	$k(E_0)$ (s^{-1})	α	k (s^{-1})	k_0 (s^{-1})	k_∞ (s^{-1})	τ_m (s)
7.0	6.4	0.04	*	*	*	*	*
13.5	5.9	0.06	*	*	*	*	*
34.5	5.0	0.24	*	*	*	*	*
48.0	5.3	0.96	0.36	2.24	1.30	0.17	1.00
50.5	5.5	1.47	0.37	3.07	2.06	0.25	0.61
53.0	5.3	1.50	0.33	5.05	1.98	0.24	0.68
55.0	5.6	2.05	0.34	5.19	2.95	0.40	0.41
58.0	5.3	2.46	0.39	5.64	3.57	0.54	0.36
63.5	4.9	3.33	0.36	9.77	4.18	0.53	0.35
68.0	4.6	5.45	0.44	9.81	7.33	1.24	0.18
75.0	4.8	8.80	0.46	15.78	12.63	2.66	0.09

PEMA	distribución Gaussiana [a]		exponencial extendida [b]		modelo de relajación [c]		
T (°C)	$(\sigma/k)\times10^{-2}$ (K)	$k(E_0)$ (s^{-1})	α	k (s^{-1})	k_0 (s^{-1})	k_∞ (s^{-1})	τ_m (s)
5.6	6.8	0.03	*	*	*	*	*
9.0	6.1	0.04	*	*	*	*	*
12.3	6.0	0.06	*	*	*	*	*
22.2	5.6	0.10	*	*	*	*	*
25.3	5.5	0.12	*	*	*	*	*
29.5	5.2	0.17	*	*	*	*	*
34.2	5.7	0.43	*	*	*	*	*
45.7	4.1	0.68	*	*	1.36	0.25	0.89
51.3	4.6	1.57	0.50	1.26	1.75	0.34	0.76
52.5	4.5	1.35	0.51	2.52	2.37	0.44	0.58
57.8	4.0	2.30	0.52	3.30	2.75	0.46	0.57
62.0	4.0	3.11	0.56	3.87	3.90	1.00	0.33
65.9	4.0	4.02	0.63	4.76	6.18	2.18	0.14
69.0	3.4	5.14	0.65	6.01	6.69	2.57	0.15
71.0	3.0	4.95	0.71	7.05	6.79	2.12	0.12
72.4	3.2	5.45	0.67	6.26	7.00	2.68	0.17
75.0	2.9	6.96	0.75	7.64	9.92	4.85	0.08

PIBMA	distribución Gaussiana [a]		exponencial extendida [b]		modelo de relajación [c]		
T (°C)	$(\sigma/k)\times10^{-2}$ (K)	$k(E_0)$ (s^{-1})	α	k (s^{-1})	k_0 (s^{-1})	k_∞ (s^{-1})	τ_m (s)
6.7	6.2	0.04	*	*	*	*	*
14.3	5.6	0.09	*	*	*	*	*
17.4	5.9	0.08	*	*	*	*	*
19.0	4.9	0.10	*	*	*	*	*
21.8	5.3	0.12	*	*	*	*	*
48.0	4.9	1.26	*	*	1.30	0.17	1.00
50.5	4.5	1.55	0.50	2.15	2.06	0.24	0.61
53.0	4.9	2.12	0.51	2.39	1.98	0.24	0.68
55.0	3.9	1.71	0.54	2.26	2.95	0.40	0.41
57.5	4.3	2.28	0.56	2.82	3.57	0.54	0.36
63.5	3.3	3.15	0.62	3.68	4.18	0.53	0.35
68.0	2.6	4.70	0.75	5.18	7.33	1.24	0.18
75.0	1.7	7.61	0.87	7.96	12.63	2.66	0.09

(a) Ecuación 3.6, k=cte. de Boltzmann; (b) Ecuación 3.8; (c) Ecuación 3.17. * Los ajustes no fueron adecuados.

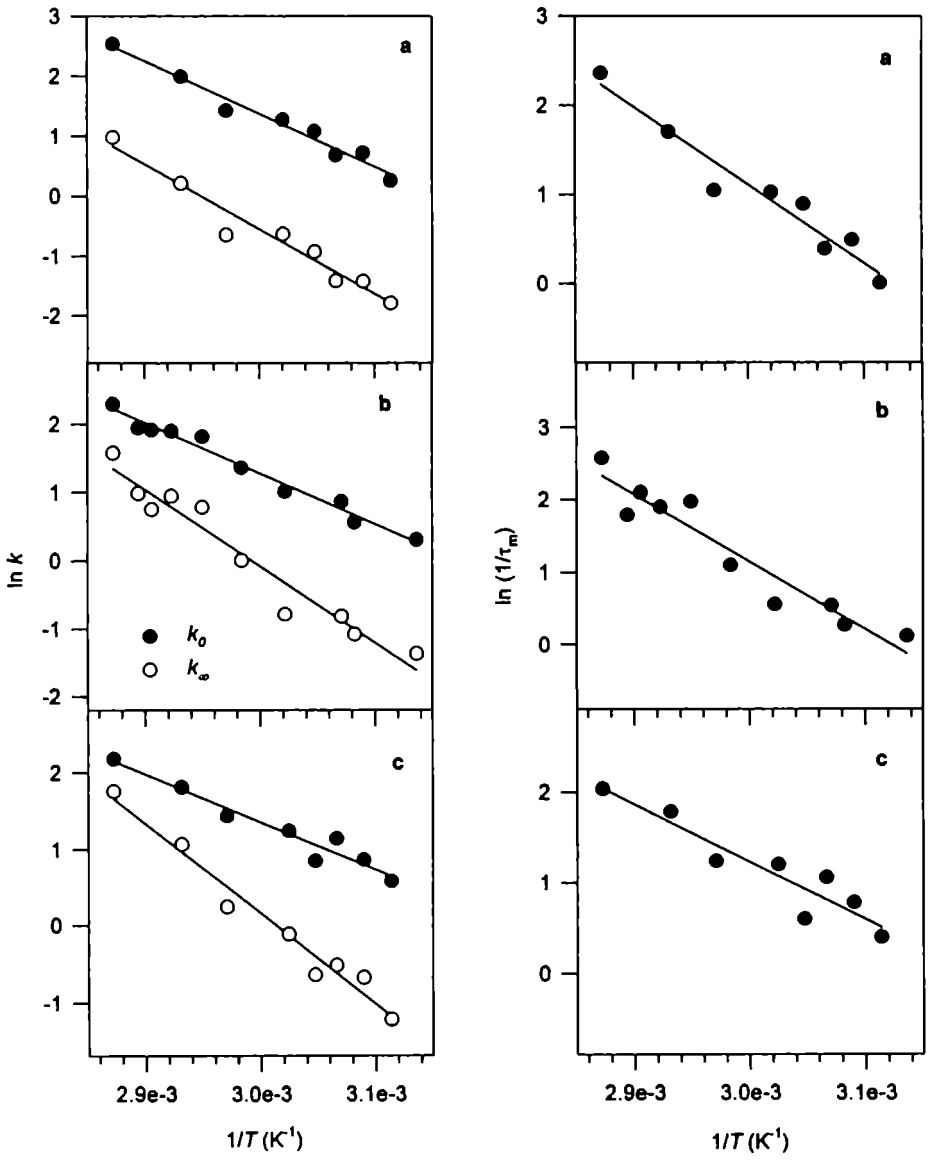
Tabla 3.6: Parámetros de Arrhenius de los parámetros cinéticos de los modelos descriptos en el texto.

	$k(E_0)$ [a]	k_0 [b]	k_∞ [b]	$1/\tau_m$ [b]	k [c]
			PIBMA		
Ea (KJ/mol)	64 ± 4	51 ± 7	98 ± 10	53 ± 7	51 ± 3
log A [d]	10.5 ± 0.6	8.6 ± 0.8	15 ± 1	9 ± 1	9 ± 1
			PEMA		
Ea (KJ/mol)	65 ± 3	62 ± 6	93 ± 9	77 ± 5	60 ± 4
log A	10.6 ± 0.5	10.2 ± 0.7	15 ± 1	12 ± 1	10 ± 1
			PMMA		
Ea (KJ/mol)	66 ± 4	73 ± 8	90 ± 9	73 ± 6	62 ± 4
log A	10.8 ± 0.7	12 ± 1	14 ± 2	12 ± 1	11 ± 1
			Tolueno [e]		
Ea (KJ/mol)			66.5		
log A			10.8		

(a) Modelo de distribución Gaussiana (ec. 3.6); (b) Modelo de relajación (ec. 3.17); (c) Modelo de exponencial extendida (ec. 3.8); (d) A expresada en s^{-1}; (e) los decaimientos son monoexponenciales. Valores tomados de [Favaro, G. 1994]

Los ajustes obtenidos con el modelo de relajación son similares en calidad a los obtenidos con el modelo de exponencial extendida. Nuevamente los ajustes son aceptables únicamente por encima de los 45°C-50°C. Los parámetros cinéticos obtenidos en los ajustes se listan en la tabla 3.5 y su dependencia con la temperatura se muestra en la figura 3.24. Los parámetros de Arrhenius se listan en la tabla 3.6.

Figura 3.24. Dependencia con la temperatura de los parámetros cinéticos del modelo de relajación para SO.

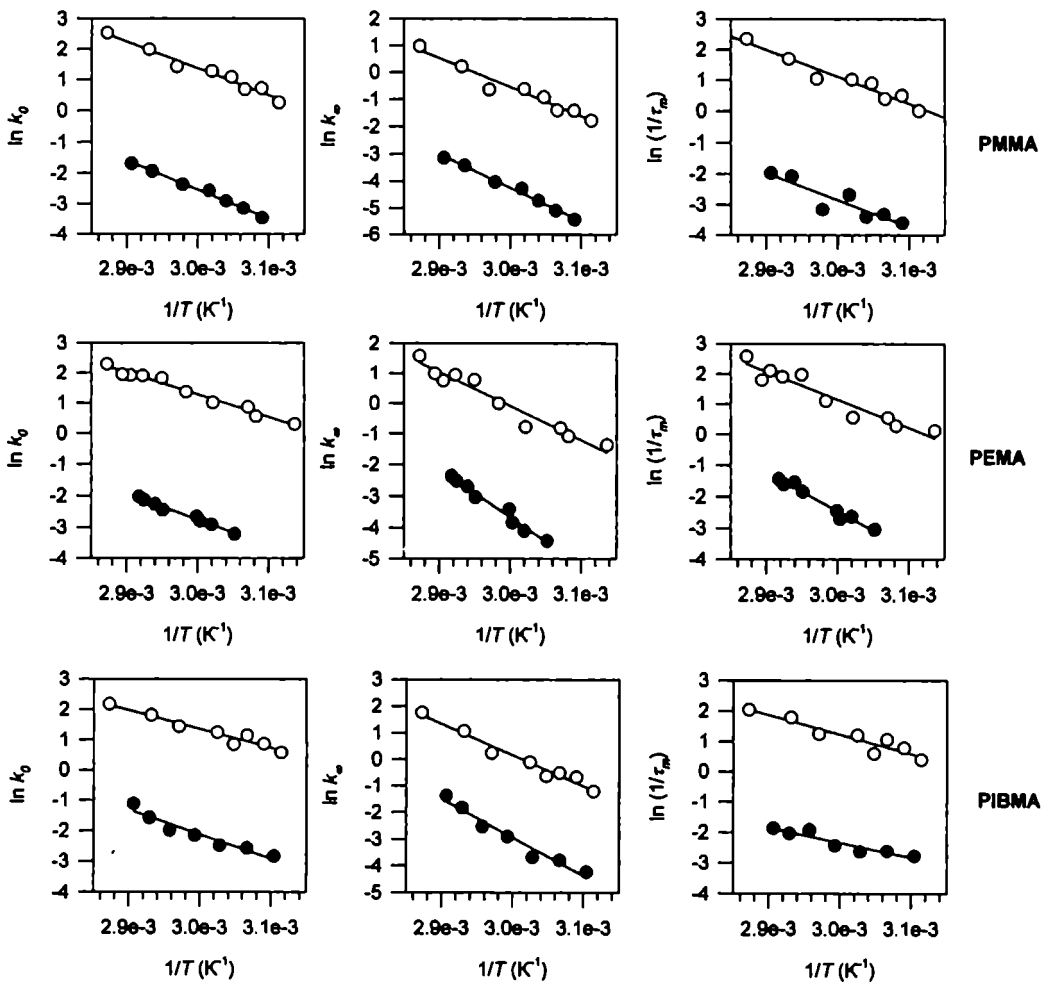


a: PMMA; **b:** PEMA; **c:** PIBMA

Los resultados son cualitativamente similares a los obtenidos para SP; a medida que aumenta la temperatura τ_m disminuye y k_0 y k_∞ tienden al mismo valor, aunque en este caso esto ocurre a temperaturas mayores que en el caso de SP. Los datos obtenidos predicen que las temperaturas a las cuales los decaimientos se hacen monoexponenciales ($k_0 = k_\infty$) son 86°C y 103°C para PIBMA y PEMA respectivamente.

La figura 3.25 muestra comparativamente los resultados obtenidos para SP y SO con este modelo. En todos los casos las energías de activación son muy similares (las rectas de los gráficos de Arrhenius son paralelas), y similares a las energías de activación de la relajación β, como se mostró en la tabla 3.4.

Figura 3.25. Comparación de los parámetros del modelo de relajación para SP y SO.



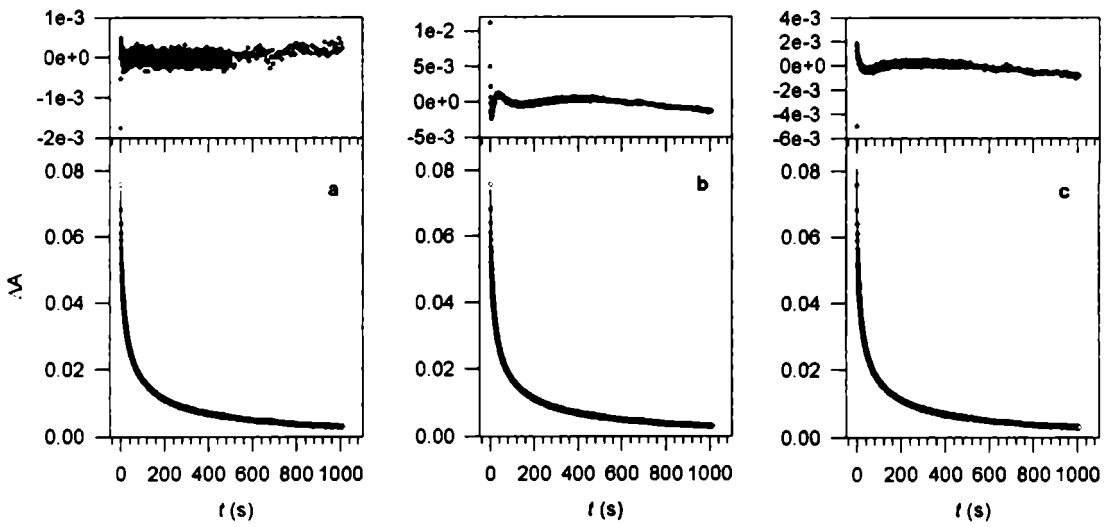
SP:(●); SO:(O)

Las magnitudes de las E_a de $1/\tau_m$ apuntan a que, según este modelo, los decaimientos de SP y SO estarían regulados por el mismo tipo de relajación de la matriz. Los valores de τ_m obtenidos en los ajustes corresponden a promedios en la ventana de tiempo de observación, y consecuentemente son menores para SO.

El modelo de distribución Gaussiana de energías de activación da buenos ajustes en todo el rango de temperaturas estudiado (aprox. 5°C-75°C). Aún a temperaturas por encima de 50°C, donde los otros modelos dan buenos ajustes, este modelo da mejores resultados, a juzgar por la magnitud promedio de los residuos.

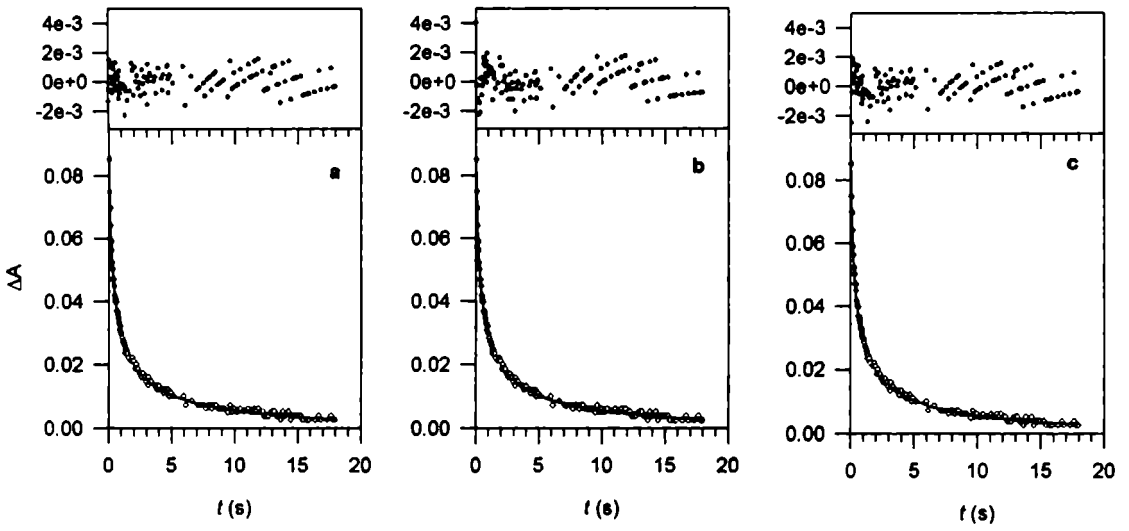
Las figuras 3.26 y 3.27 muestran dos casos representativos de los resultados obtenidos donde se ve la diferencia en la calidad de los ajustes con los distintos modelos. Notar que en la figura 3.26 la escala de los gráficos correspondientes a los residuos cambia de modelo en modelo.

Figura 3.26. Decaimiento de SO en PEMA a 9.0°C ajustado según los tres modelos descriptos en el texto.



a: Modelo de distribución Gaussiana de energías de activación; **b**: Modelo de relajación, **c**: Modelo de exponencial extendida. Gráficos superiores: residuos (●); gráficos inferiores: datos experimentales (O) y ajustes (———)

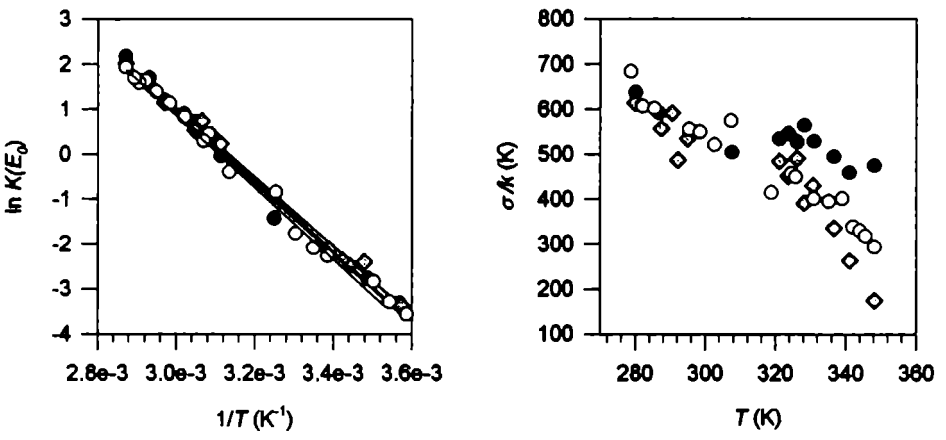
Figura 3.27. Decaimiento de SO en PMMA a 50.5°C ajustado según los tres modelos descriptos en el texto.



a: Modelo de distribución Gaussiana de energías de activación; **b:** Modelo de relajación, **c:** Modelo de exponencial extendida. Gráficos superiores: residuos (●); gráficos inferiores: datos experimentales (O) y ajustes (———)

La figura 3.28 muestra la dependencia con la temperatura de los parámetros cinéticos obtenidos en los ajustes con el modelo de distribución Gaussiana.

Figura 3.28. Dependencia con la temperatura de los parámetros cinéticos del modelo de distribución Gaussiana de energías de activación para SO.



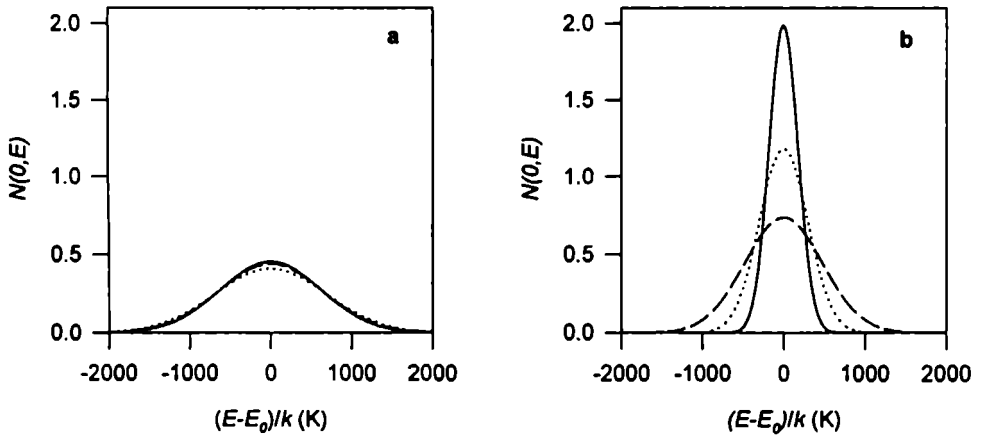
PMMA: (●); PEMA: (O); PIBMA: ( ); tolueno (———) (el decaimiento es monoexponencial, datos de [Favaro, G. 1994])

Al igual que lo observado para SP, el valor de σ es independiente de la naturaleza del polímero a temperaturas bajas y disminuye más rápidamente para PEMA y PIBMA que en el caso de PMMA al aumentar la temperatura. En forma análoga a lo observado para α, los valores de σ para PIBMA son similares a los correspondientes para PEMA, excepto a temperaturas superiores a 330K, donde se diferencian en forma acorde a sus T_g, es decir, σ es menor a para el polímero de menor T_g.

El comportamiento de $k(E_0)$ con T es especialmente llamativo. El valor de $k(E_0)$ no solo no depende de la naturaleza del polímero, sino que coincide con los valores medidos en tolueno, donde los decaimientos son monoexponenciales [Favaro, G. 1994]. De este modo, según este modelo, la influencia de la matriz estaría dada exclusivamente a través de la existencia de una distribución de sitios con distinta energía de activación, determinada por el valor de σ. La velocidad intrínseca de la reacción no estaría influenciada por la matriz, resultando igual a la observada en solución. Este comportamiento no se observa para SP, donde los valores de $k(E_0)$ son distintos para los tres polímeros, y menores que lo medido en solución. Para SO, a temperaturas bajas, los decaimientos son muy similares en los tres polímeros, dado que ni $k(E_0)$ ni σ dependen de la naturaleza del polímero. Al aumentar la temperatura a valores cercanos a las T_g de PIBMA y PEMA, los decaimientos en estos polímeros se hacen más rápidos comparados con los obtenidos en PMMA, únicamente porque la distribución se hace más angosta. Este comportamiento se muestra en la figura 3.29.

Independientemente del modelo utilizado para interpretar los resultados, se observa que las desviaciones respecto de la cinética de primero orden son mayores para SO que para SP en iguales condiciones (temperatura y polímero). Esto podría estar relacionado con la distinta escala de tiempo en la que los dos procesos ocurren. El proceso más lento "ve" al entorno como si fuese más homogéneo, probablemente porque los procesos dinámicos que ocurren en la matriz tienen más tiempo para equilibrarse. Si las causas que provocan las desviaciones respecto de la cinética monoexponencial fuesen de naturaleza puramente estática (como el de la ecuación 3.6), se esperaría que procesos similares presenten desviaciones similares aunque ocurran en distintas escalas de tiempo.

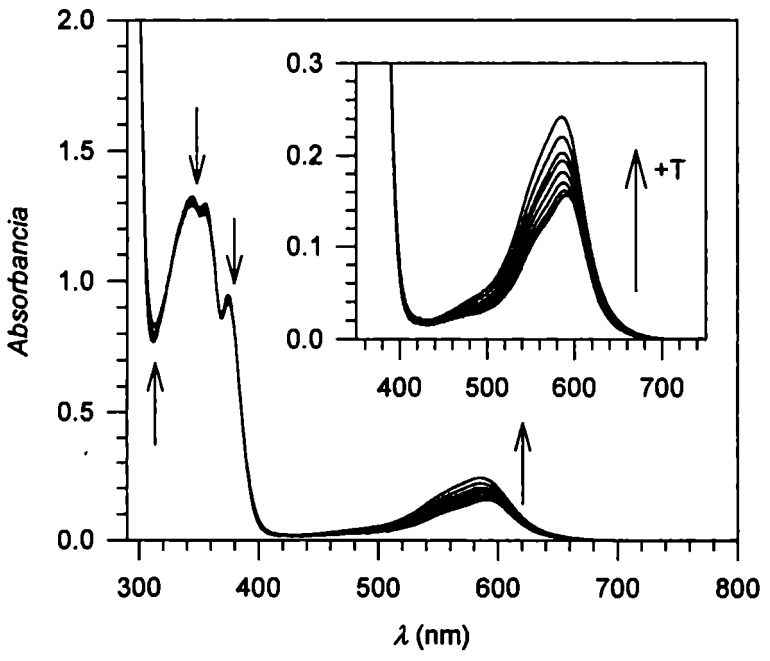
Figura 3.29. Distribuciones iniciales de energías según el modelo de distribución Gaussiana.



a: PMMA: 7.0°C (-------); PEMA: 5.6°C (·····); PIBMA: 6.7°C (———). **b**: PMMA (-------); PEMA (·····) y PIBMA (———) a 75°C.

Como se mencionó anteriormente, las muestras de SO en PEMA y PMMA presentan termocromismo, es decir, existe una cantidad medible de MC en equilibrio con SO, aún en oscuridad. La figura 3.30 muestra como ejemplo los espectros obtenidos a distintas temperaturas en oscuridad para PMMA.

Figura 3.30. Espectros del sistema SO/MC en PMMA, en oscuridad, a distintas temperaturas.



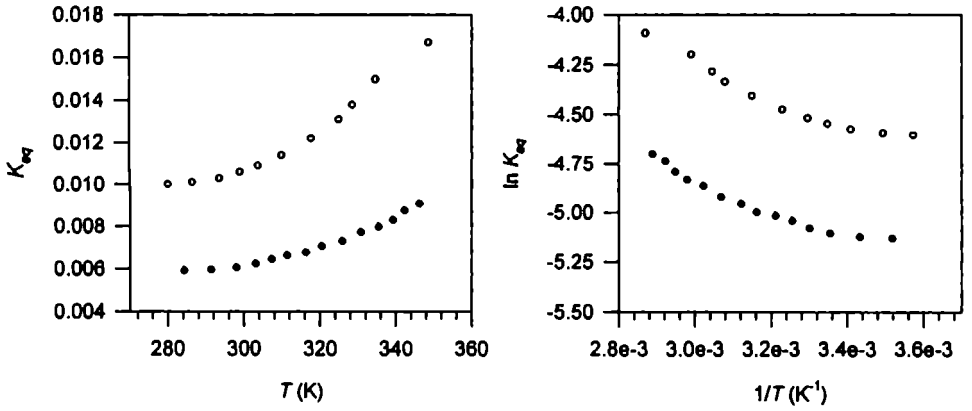
Temperaturas incluidas en el gráfico: 6.8 °C; 13.2°C; 25.7°C; 36.6°C; 44.4°C; 51.7°C; 55.3°C; 61.3°C y 75.3°C. Las diferencias ampliadas se observan en el inserto; los espectros a las dos temperaturas más bajas prácticamente coinciden. Las flechas indican si la absorbancia aumenta o disminuye con la temperatura en esa zona del espectro.

La constante de equilibrio, K_{eq}=[MC]/[SO], fue calculada a partir de los espectros como se detalla en la sección experimental (3.3). Los resultados para los dos polímeros en los cuales fue posible medirla, se muestran en la figura 3.31 y se listan en la tabla 3.7.
En el caso de PMMA, se utilizaron dos marcas diferentes (ver parte experimental, (3.3)), que contienen diferente proporción de grupos ácidos. Los espectros obtenidos y los valores de K resultaron iguales en ambos casos dentro del error experimental.

Tabla 3.7: Constante de equilibrio en función de la temperatura para SO en PMMA y PEMA.

PEMA		PMMA	
T (°C)	K_{eq}=[MC]/[SO]	T (°C)	K_{eq}=[MC]/[SO]
11.2	5.91×10^{-3}	6.8	0.0100
18.2	5.95×10^{-3}	13.2	0.0101
24.9	6.05×10^{-3}	20.3	0.0103
29.9	6.23×10^{-3}	25.7	0.0106
34.0	6.45×10^{-3}	30.4	0.0109
38.2	6.63×10^{-3}	36.6	0.0114
43.1	6.76×10^{-3}	44.4	0.0122
47.3	7.05×10^{-3}	51.7	0.0131
52.7	7.29×10^{-3}	55.3	0.0138
57.7	7.73×10^{-3}	61.3	0.0150
62.4	7.97×10^{-3}	75.3	0.0167
66.0	8.30×10^{-3}		
69.1	8.76×10^{-3}		
73.0	9.09×10^{-3}		

Figura 3.31. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura para PMMA y PEMA.



PEMA: (●); PMMA: (O).

Malatesta y colaboradores [Favaro, G. 1994], estudiaron el termocromismo de la misma espirooxazina en solventes comunes, en un rango de temperaturas similar, observando una dependencia lineal de $\ln K_{eq}$ con $1/T$. La figura 3.31 muestra que en el caso de los polímeros estudiados, se observan desviaciones respecto de dicho comportamiento. Estas desviaciones guardan relación a las desviaciones de la cinética respecto del comportamiento monoexponencial, como se demostrará en los párrafos siguientes.

Para un sistema que puede ser descripto por dos niveles, como el esquematizado en la figura 3.32.a, la constante termodinámica del equilibrio $A \rightleftharpoons B$ depende de la temperatura como,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T} = -\frac{\overline{\Delta H}^0}{R} \tag{3.20}$$

donde $\overline{\Delta H}^0$ es la diferencia de entalpías estándar por mol de reactivo. Si el $\overline{\Delta H}^0$ es constante en el rango de temperatura estudiado, la integración de la ecuación 3.20 da

$$\ln\frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\overline{\Delta H}^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{3.21}$$

de modo que un gráfico de $\ln K_{eq}$ vs $1/T$ resulta en una recta de cuya pendiente se puede calcular el $\overline{\Delta H}^0$.

Si el $\overline{\Delta H}^0$ no es constante, la integración de la ec.3.20 requiere conocer su dependencia con T. Esta dependencia está determinada por la diferencia entre las capacidades caloríficas a presión constante, c_p, de reactivos y productos:

$$\Delta \overline{c_p} = \frac{\partial \overline{\Delta H}^0}{\partial T} \tag{3.22}$$

La variación con T de la derivada dada por la ec. 3.22 resulta en gráficos curvos para $\ln K_{eq}$ vs $1/T$

Como se discutirá más adelante, la diferencia entre las capacidades caloríficas de los dos isómeros necesarias para justificar la curvatura del gráfico de la figura 3.31 es anormalmente grande. Por otro lado, el hecho de que no se observe dicha curvatura en solución en el mismo rango de temperaturas tiende a señalar a la matriz como responsable de las desviaciones.

En un entorno microheterogéneo, cada uno de los dos niveles de la figura 3.32a se transforma en una distribución (ver figura 3.32b). De este modo, existe una distribución en el $\overline{\Delta H}^0$, de forma análoga a lo que ocurre con la energía de activación. La distribución de energías de activación provoca desviaciones respecto de la cinética monoexponencial, y de forma análoga, la distribución en el $\overline{\Delta H}^0$ provoca desviaciones en el comportamiento lineal de K_{eq} con T.

Cuando las energías de A y B se miden respecto del mismo origen, la constante de equilibrio depende de las funciones de partición moleculares, q, como:

$$K_{eq} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A} \tag{3.23}$$

La función de partición molecular se expresa como

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{3.24}$$

donde la sumatoria es sobre todos los estados de energía ε_i y $\beta=(kT)^{-1}$.

Si existen niveles degenerados, la sumatoria puede hacerse sobre todos los niveles, de energía ε_j,

$$q = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} \tag{3.25}$$

donde g_j es la degeneración de cada nivel.

Si se supone una distribución normal de energías para cada especie (figura 3.32b), la degeneración se expresa como:

$$g(E_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left[\frac{-\left(E_i - E_i^0\right)^2}{2\sigma_i^2}\right] \quad i = \text{A,B.} \tag{3.26}$$

y la constante de equilibrio puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

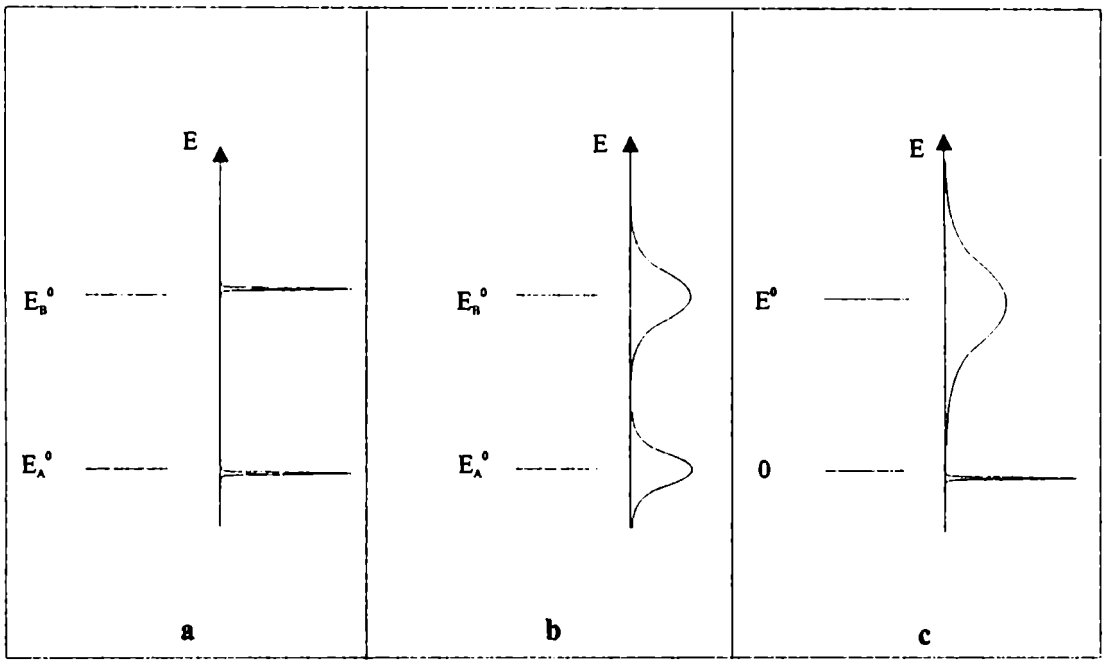
$$K = A\frac{\int g(E_B)e^{-E_B/RT}dE_B}{\int g(E_A)e^{-E_A/RT}dE_A} \tag{3.27}$$

el significado de la constante A se discutirá más adelante.

Este sistema es matemáticamente equivalente al esquematizado en la figura 3.32c, donde las distribuciones en E_B y E_A se reemplazan por una distribución en $E= E_B - E_A$. Esta nueva distribución sigue siendo normal, está centrada en $E^0= E^0_B - E^0_A$, y su desviación estándar es $\sigma^2=\sigma_A^2 + \sigma_B^2$ [Hald, A. 1952].

Esta consideración fue también realizada por Richert para derivar la ecuación 3.6 [Richert,R. 1985].

Figura 3.32. Niveles de energía de dos especies en un medio homogéneo y en un medio heterogéneo.



a: medio homogéneo; **b:** medio microheterogéneo, donde cada uno de los niveles de **a** tiene una distribución normal de energías. **c:** Distribución matemáticamente equivalente a **b**. (Ver texto)

En este caso, el uso de la ecuación 3.26 en la ecuación 3.27 da:

$$K = A\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[\frac{-(E-E^0)^2}{2\sigma^2}\right] e^{-E/RT}.dE \qquad (3.28)$$

La constante A está relacionada con el factor entrópico, lo cual es evidente cuando $\sigma \rightarrow 0$ (figura 3.32a). En este caso $g(E)=\delta(E)$, donde $\delta(E)$ es la función de Dirac. Dado que $\delta(E)$ está normalizada, y vale cero excepto para $E= E^0$, la ecuación 3.28 se simplifica dando $K=Ae^{-E0/RT}$. Suponiendo $\overline{\Delta H}^0=E^0$, válido en fase condensada, y utilizando las siguientes relaciones: $\overline{\Delta G}^0 = -RT\ln K_{eq} = \overline{\Delta H}^0 - T\overline{\Delta S}^0$

se obtiene:

$$\ln A = \frac{\overline{\Delta S}^0}{R} \qquad (3.29)$$

Los resultados de K_{eq} vs T obtenidos experimentalmente en los polímeros fueron ajustados con la ecuación 3.28 mediante regresión no lineal. El ancho de la distribución, determinado por el parámetro σ, depende de la temperatura como fue discutido ampliamente en el estudio de la cinética. Esta dependencia fue simplificada mediante una relación lineal a fin de llevar a cabo los ajustes (ver figuras 3.17 y 3.28)

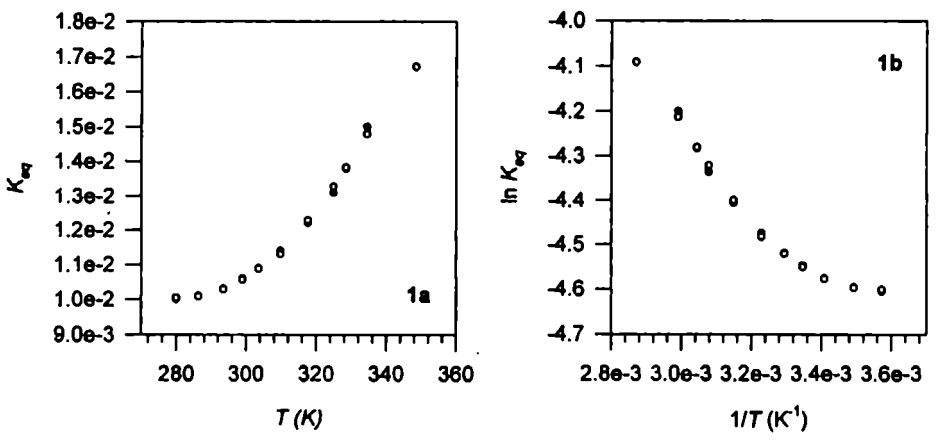
$$\sigma(T) = s_1 - s_2.T \tag{3.30}$$

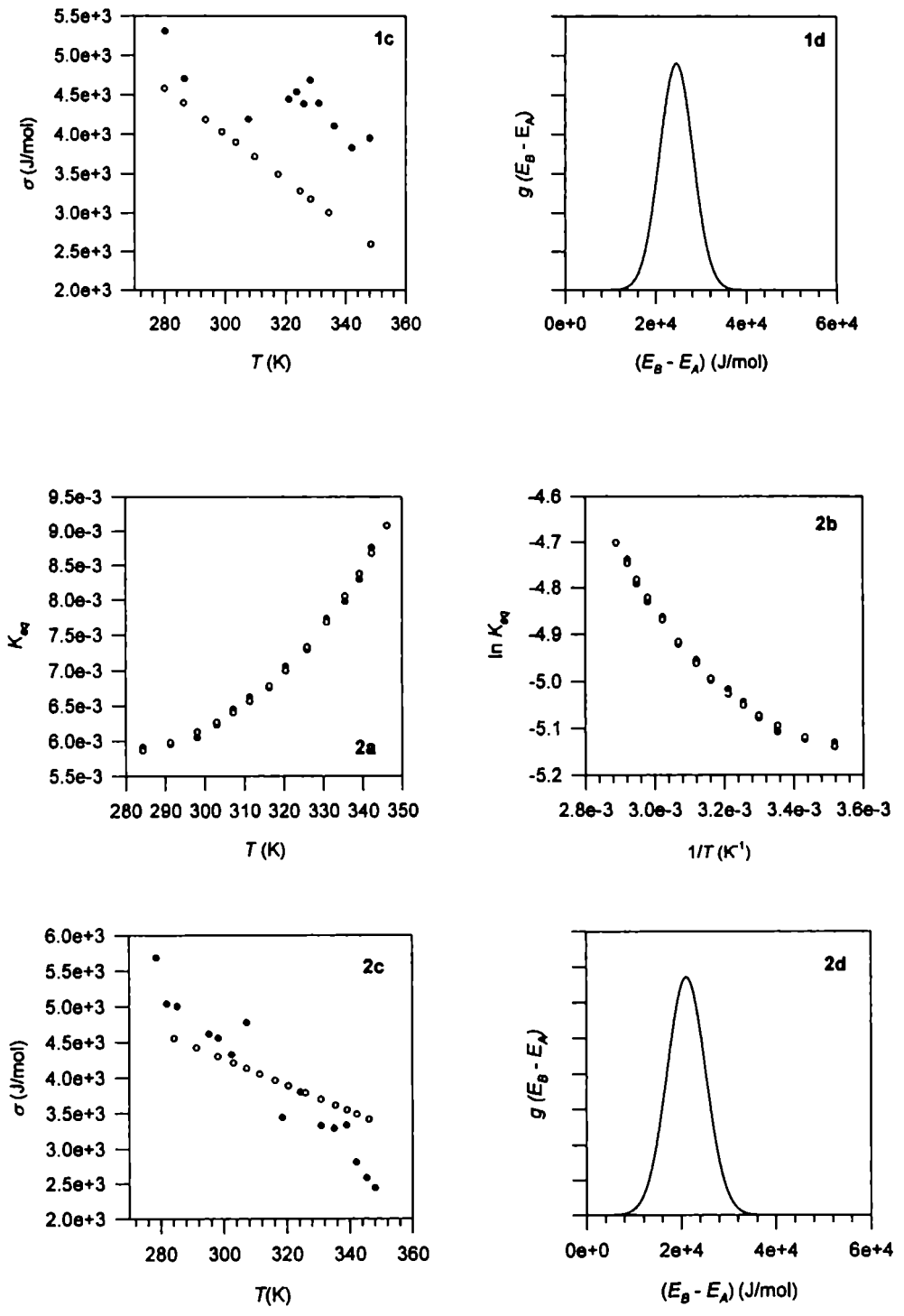
De este modo, los parámetros ajustables son: A, relacionado con el factor entrópico, E^0, que determina el centro de la distribución, y s_1 y s_2, que determinan su ancho como función de T.

La figura 3.33 muestra los resultados obtenidos en los ajustes. Los parámetros obtenidos para PMMA (gráficos 1a, 1b, 1c y 1d) son: A= 54.04, s_1 = 12.69 KJ/mol, s_2 = 29.0 J/K.mol y E^0 = 24.5 KJ/mol. Para PEMA (gráficos 2a, 2b, 2c y 2d): A= 6.87, s_1 = 9.80 KJ/mol, s_2 = 18.5 J/K.mol y E^0 = 21.1 KJ/mol.

En los gráficos 1c y 2c de la figura 3.33 se compara el valor de σ obtenido de los ajustes cinéticos, correspondiente a la distribución Gaussiana de energías de activación, con los obtenidos de estos ajustes (que corresponden a la distribución Gaussiana de $E=E_B - E_A$). En todos los casos B = MC y A =SO. Los gráficos 1d y 2d de la figura 3.33 muestran la distribución $g(E_B - E_A)$ que se obtiene del ajuste. Como referencia, RT = 2.9 KJ/mol a 350 K.

Figura 3.33. Resultado de los ajustes según el modelo de la ecuación 3.28.



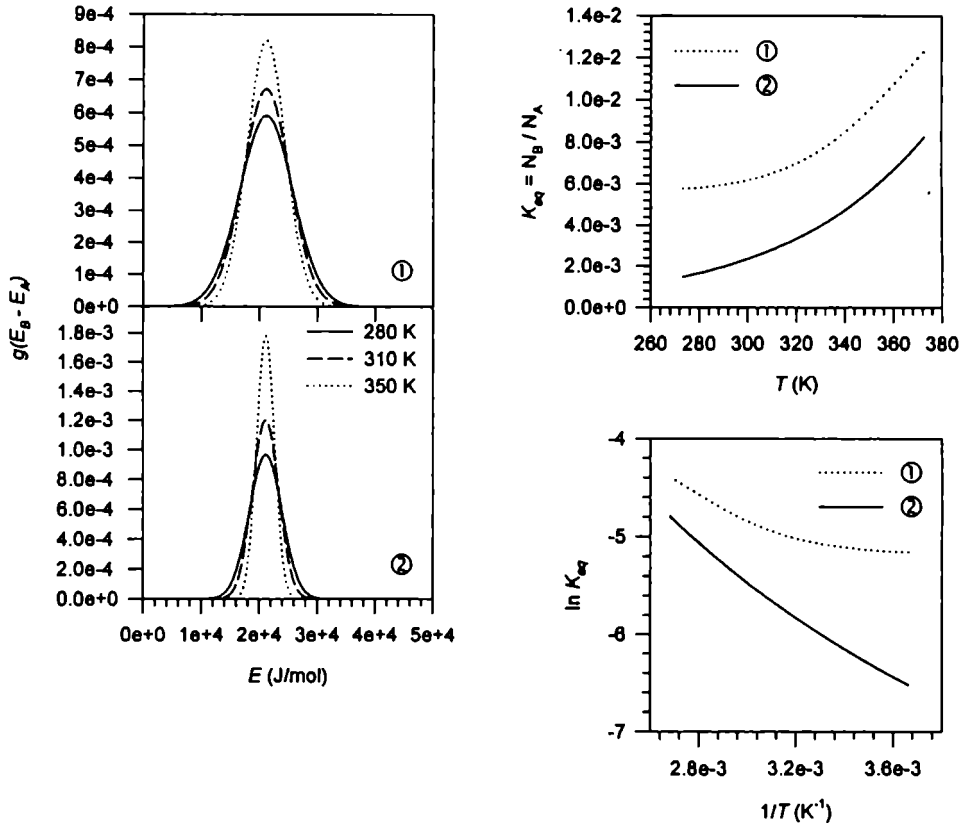


1=PMMA, 2= PEMA. **a** y **b**: datos experimentales (●) y resultados del ajuste (O) . **c**: σ obtenido del ajuste de las medidas de termocromismo (O) y obtenido a partir de las medidas cinéticas (modelo de la ecuación 3.6) (●). **d**: Distribución de energías $E=E_B - E_A$ obtenida del ajuste. B= MC y A =SO. T= 310K.

La figura 3.33 muestra que los valores de σ obtenidos a partir de estos ajustes son muy similares a los obtenidos a partir del estudio de la cinética de decoloración de MC, utilizando la ecuación 3.6. No tiene mayor sentido analizar cuantitativamente las diferencias obtenidas entre los resultados cinéticos y termodinámicos, en primer lugar porque , por cuestiones operativas, en los ajustes con la ecuación 3.28 se forzó que σ tuviese una dependencia lineal con T. En segundo lugar, el hecho de que la ecuación 3.28 tenga cuatro parámetros ajustables hace que se obtengan ajustes de igual calidad con variaciones en σ del orden de las diferencias obtenidas.

Las simulaciones de la figura 3.34 muestran el efecto de disminuir el ancho de la distribución $g(E_B - E_A)$. Los gráficos de la izquierda muestran $g(E_B - E_A)$ a tres temperaturas para dos casos: ①: s_1 = 9800 J/mol; s_2 = 18.46 J/K.mol (resultados del ajuste para PEMA) y ② s_1 = 8000 J/mol; s_2 = 18.46 J/K.mol. En ambos casos se tomó A= 6.87 y E^0 = 21.11 KJ/mol (obtenidos del ajuste para PEMA)
Los gráficos de la derecha muestran los resultados predichos por este modelo para K_{eq} vs T y para ln K_{eq} vs $1/T$.
En el caso ②,donde la distribución es más angosta, la constante de equilibrio es menor debido a que a cada temperatura hay menos estados de B accesibles.
Por otro lado, la distribución es suficientemente angosta como para que el gráfico de $\ln K_{eq}$ vs $1/T$ sea casi lineal.
En el caso ①, donde la distribución es más ancha, se observan desviaciones que no pueden ser justificadas solamente como un cambio en el $\overline{\Delta H}^0$ con la temperatura. El cambio de c_P requerido para justificar el cambio de la pendiente del gráfico $\ln K_{eq}$ vs $1/T$ es del orden de 120 J/K.mol, aproximadamente $14R$. Este valor no tiene sentido para una isomerización como la estudiada, indicando que el cambio brusco de pendiente se debe a otro motivo. Este comportamiento se justifica con el modelo propuesto dado que una distribución ancha hace que al disminuir T siga habiendo niveles accesibles provocando una disminución más lenta de K_{eq} que en el caso de una distribución angosta. Al aumentar la temperatura, esta diferencia entre el número de niveles accesibles disminuye, y las pendientes del gráfico $\ln K_{eq}$ vs $1/T$ tienden a un valor común, igual al $\overline{\Delta H}^0$ de la reacción.

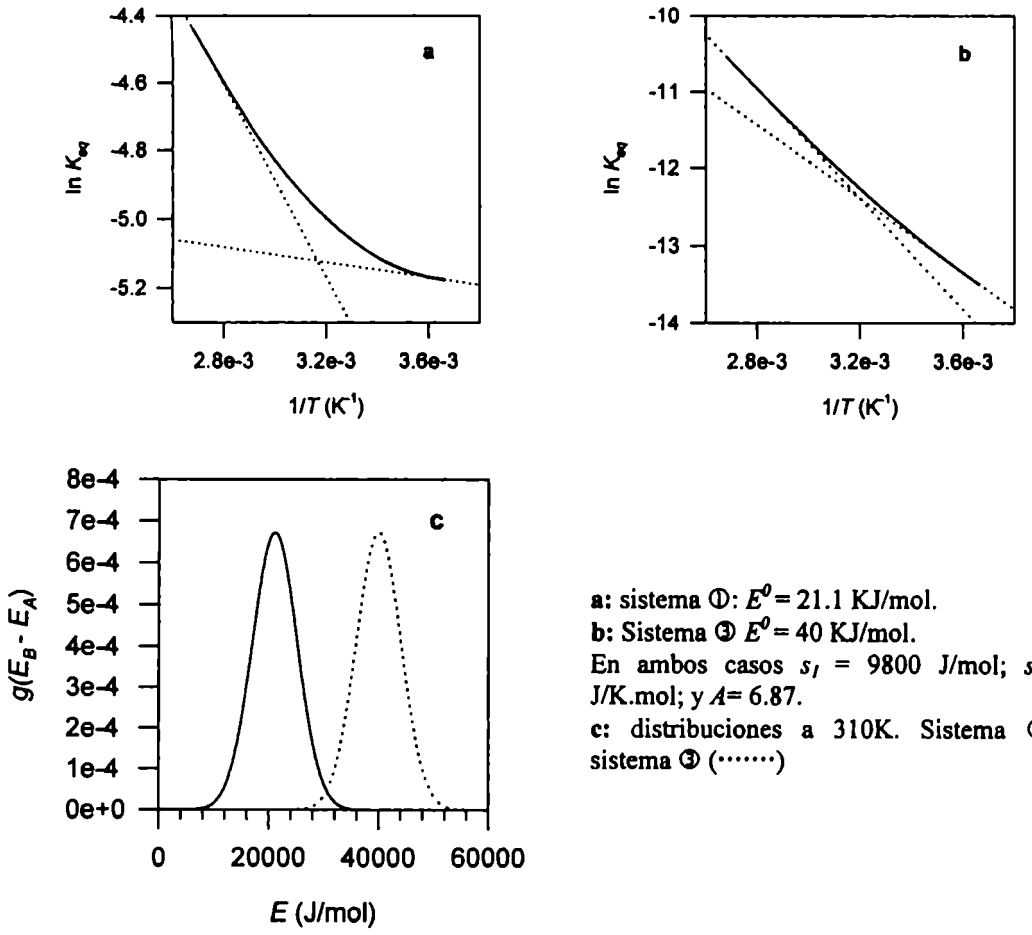
Figura 3.34. Comportamiento de K_{eq} con T predicho por el modelo de la ecuación 3.28 en función del ancho de la distribución.



Sistema ①: s_1 = 9800 J/mol; s_2 = 18.46 J/K.mol. Sistema ② s_1 = 8000 J/mol; s_2 = 18.46 J/K.mol. En ambos casos A = 6.87 y E^0 = 21.11 KJ/mol. Los parámetros de ① reproducen los valores experimentales.

El mismo efecto observado al angostar la distribución se obtiene corriendo la distribución, sin variar su ancho, hacia energías mayores. Las simulaciones de la figura 3.35 muestran el comportamiento predicho para dos distribuciones de igual ancho, una centrada en E^0 = 21.1 KJ/mol (sistema ① de la figura 3.34) y otra centrada en E^0 = 40 KJ/mol. El resto de los parámetros se mantuvieron idénticos a los del sistema ① de la figura 3.34.

Figura 3.35. Comportamiento de K_{eq} con T predicho por el modelo de la ecuación 3.28 en función de la posición del centro de la distribución.



a: sistema ①: E^0 = 21.1 KJ/mol.
b: Sistema ③ E^0 = 40 KJ/mol.
En ambos casos s_1 = 9800 J/mol; s_2 = 18.46 J/K.mol; y A= 6.87.
c: distribuciones a 310K. Sistema ① (——); sistema ③ (·····)

La matriz modifica K_{eq} en forma energética fundamentalmente, habilitando niveles de menor energía para la isomerización. Por eso K_{eq} disminuye más lentamente a bajas temperaturas que lo predicho por extrapolación del comportamiento de tipo vant'Hoff a altas temperaturas.

4 Fotoisomerizaciones II.

Efecto piezoeléctrico fotoinducido de espiropiranos en polímeros.

4.1 Introducción.

Como se mencionó en el capítulo 3, la estructura de la fotomerocianina producida al irradiar un espiropirano con luz UV puede ser representada mediante un equilibrio mesomérico entre dos estructuras, una zwitteriónica y otra quinoidea (ver fig. 3.1). El momento dipolar de esta fotomerocianina no puede ser medido mediante las técnicas convencionales debido al tiempo de vida relativamente corto del compuesto. Lapienis-Grochowska, Kryszewski y Nadolski [Lapienis-Grochowska 1979] estimaron un valor de 12.7D usando un método espectroscópico que estudia el efecto de las interacciones soluto-solvente sobre la posición de las bandas de absorción y emisión de la solución. Este método se basa en modelos que tienen en cuenta únicamente las interacciones electrostáticas. La molécula disuelta se considera un dipolo puntual en una cavidad polarizable (cavidad de Onsager) y el medio que la rodea se considera un dieléctrico continuo según los modelos de Onsager y Böttcher [Böttcher,C.J.F. 1973]. El tratamiento se basa en la ecuación de Lippert-Mataga [Lapienis-Grochowska 1979].Un parámetro crítico en este modelo es el radio de la cavidad de Onsager, que se calcula a partir de medidas espectroscópicas y dieléctricas utilizando compuestos modelo que forman merocianinas estables a temperatura ambiente.

El momento dipolar de una molécula diluida en una matriz polimérica puede determinarse directamente si se conoce la polarización de la muestra. Las propiedades piezoeléctricas y electrostrictivas de películas delgadas de polímeros pueden analizarse mediante una técnica interferométrica basada en el principio de Nomarski, de las cuales se obtiene directamente la polarización de la muestra [Winkelhahn, H.-J. 1994 ; Winkelhahn, H.-J. 1996] .

Una película delgada de polímero se ubica entre dos electrodos. En una primera aproximación, la muestra puede tratarse como un capacitor de placas paralelas cuya separación (h) es modificada por el campo eléctrico (E) aplicado entre los dos electrodos. Los cambios en el espesor inducidos por el campo eléctrico pueden escribirse como:

$$\frac{h(E)}{h_0} = 1 + dE + aE^2 + ... \tag{4.1}$$

donde d es el coeficiente piezoeléctrico y a la constante de electrostricción de la muestra. Para un campo eléctrico de la forma $E=E_c+E_0.cos(\omega.t)$ la ecuación 4.1 da

$$\frac{\Delta h(E)}{h_0} = dE_c + \frac{1}{2}a(E_0^2 + E_c^2) + dE_0\cos(\omega t) + 2aE_cE_0\cos(\omega t) + \frac{1}{2}aE_0^2\cos(2\omega t) \tag{4.2}$$

donde $\Delta h(E)= (h(E)- h_0)/ h_0$.

La ecuación 4.2 muestra que el cambio de espesor inducido por el campo eléctrico tiene una componente que no depende de la frecuencia del campo alterno, y componentes a ω y 2ω. Las contribuciones piezoeléctricas y de electrostricción pueden ser separadas mediante detección selectiva a la frecuencia (detección lock-in).

La muestra que llena el capacitor puede caracterizarse mediante la parte real de su constante dieléctrica, ε. Si se aplica un campo continuo de magnitud E_c, se induce una polarización P en el material debido a la reorientación de las moléculas polares.

$$P = \frac{\varepsilon + 2}{3}P_0 \quad \text{con} \quad P_0 = \frac{N}{V}\mu_0\langle\cos\theta\rangle \tag{4.3}$$

donde N/V es la densidad numérica de la sonda, μ_0 su momento dipolar estático y $\langle cos\theta \rangle$ la inclinación promedio de los dipolos respecto de la dirección del campo eléctrico. Bajo equilibrio térmico y si se cumple que $\mu_0E_c / kT <<1$, $\langle cos\theta \rangle$ está dado por

$$\langle\cos\theta\rangle = \frac{\mu_0 E_c}{3kT} f \tag{4.4}$$

donde f es un factor de campo local del tipo de Onsager [Böttcher, C.J.F. 1973].

Las expresiones para d y a pueden obtenerse calculando la fuerza entre las placas (ver apéndice II para los detalles). La polarización P del dieléctrico se reemplaza por una densidad de carga equivalente y se utiliza la relación de Clausius-Mosotti para calcular

$\partial\varepsilon / \partial h$. Esta fuerza causa una compresión en la muestra cuya magnitud depende de la compresibilidad del material.

$$a = -\frac{\varepsilon_0 \kappa_p}{2}\left[\varepsilon + \frac{(\varepsilon+2)(\varepsilon-1)}{3}\right] \tag{4.5}$$

$$d = -\kappa_p P_0 \frac{\varepsilon+2}{3}\left(\frac{\varepsilon+2}{3} - \frac{2}{5}\right) \tag{4.6}$$

La constante κ_p es la compresibilidad aparente (del inglés "plate") definida como:

$$\frac{\Delta h}{h} = \kappa_p \sigma \tag{4.7}$$

donde σ es la componente perpendicular al plano del film del esfuerzo de compresión. La geometría de la muestra implica que el film está fijo en el plano y no es posible una expansión horizontal si se comprime verticalmente. Esto implica la siguiente relación entre κ_p y la compresibilidad verdadera del material (bulk compressibility, κ_b), definida en la ecuación 1.5:

$$\kappa_b = 3\kappa_p \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \tag{4.8}$$

donde ν es el número de Poisson (ver ecuación 1.3). La deducción detallada de la ecuación 4.8 se encuentra en el apéndice III.

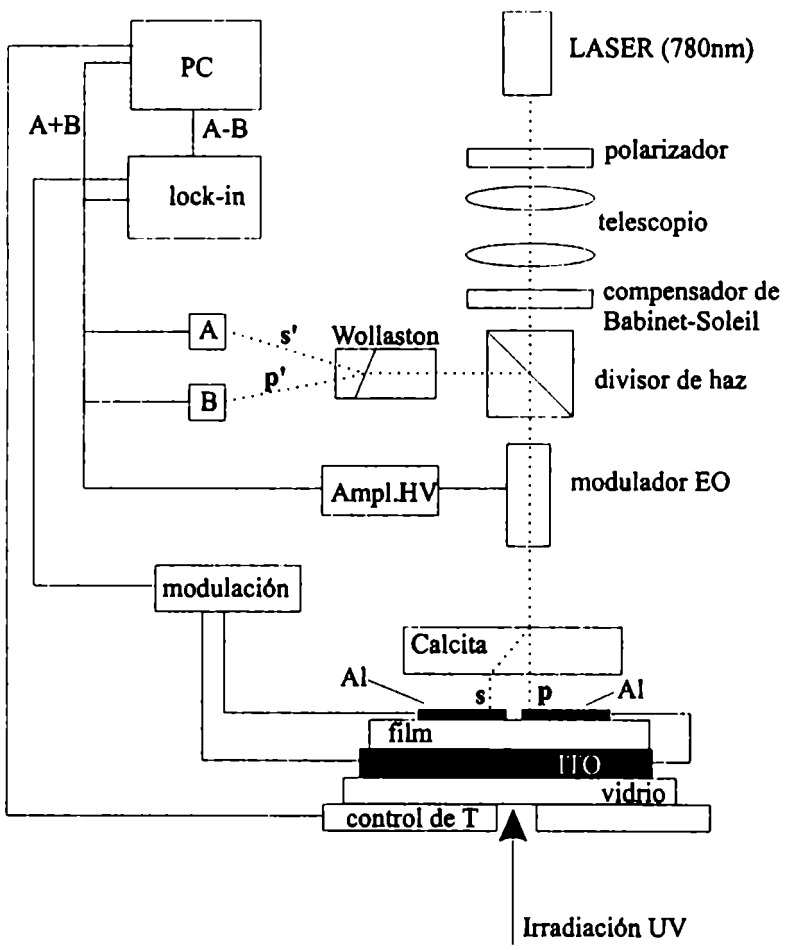
De la relación d/a puede obtenerse la polarización independientemente de las propiedades mecánicas de la muestra. Usando las ecuaciones 4.3 y 4.4 se pueden calcular momentos dipolares si se puede suponer equilibrio térmico. La compresibilidad aparente de la muestra puede calcularse a partir de la ecuación 4.5.

4.2 Experimental.

Las muestras utilizadas consisten en una película de poli(metacrilato de isobutilo) (PIBMA) puro o conteniendo un 12% (p/p) de 6-NO_2BIPS. En todos los casos se utilizaron películas de 1.1μm de espesor.

El esquema del arreglo experimental utilizado en las medidas interferométricas se muestra en la figura 4.1. La muestra es depositada sobre vidrio ITO, el cual actúa como electrodo inferior semitransparente.

Figura 4.1. Esquema del arreglo experimental.



Sobre la película de polímero se depositan por evaporación dos electrodos de aluminio de un espesor tal que resulten totalmente reflectores. El haz del láser pasa por un prisma

de calcita generándose dos haces polarizados ortogonalmente, *s* y *p*, que son reflejados por los electrodos de aluminio. Cuando se aplica un campo eléctrico entre uno de estos electrodos y el electrodo inferior, se genera un desfasaje ϕ entre los dos haces que se relaciona con el cambio en el espesor del film según

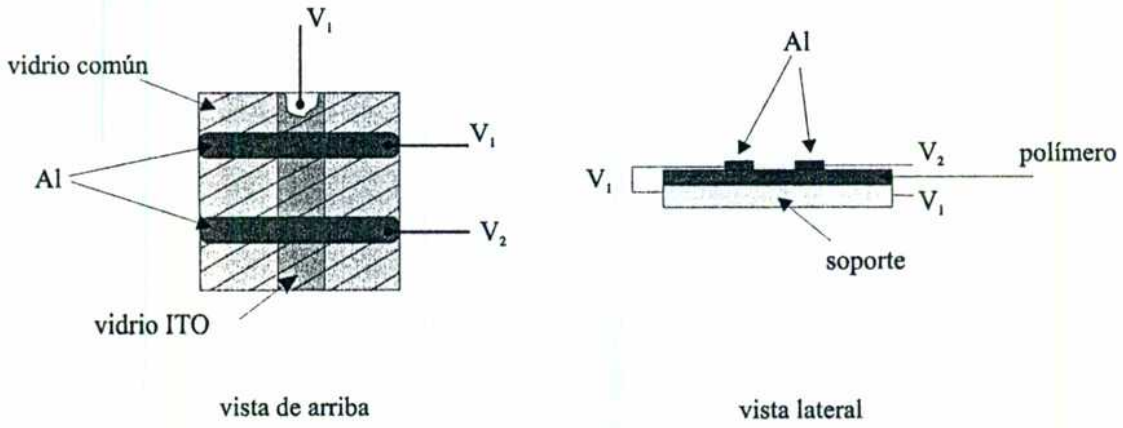
$$\phi = \frac{4\pi}{\lambda}\Delta h \tag{4.9}$$

Luego de reflejados, los dos haces se recombinan y se dirigen hacia la unidad de detección, donde un prisma de Wollaston divide el haz en dos haces *s'* y *p'*. Las intensidades *A* y *B* de estos dos haces se miden con dos fotodíodos. Cuando el eje óptico del prisma de Wollaston se rota 45° respecto del eje del prisma de calcita, la diferencia entre las intensidades *A* y *B* es proporcional a la diferencia de fase entre los haces *s* y *p*. Esta diferencia de fase se analiza mediante un amplificador lock-in. Más detalles de este arreglo experimental se pueden encontrar en la referencia [Winkelhahn, H.-J. 1996]

El voltaje aplicado a la muestra fue de la forma $V_c+V_0.\cos(\omega.t)$. Las frecuencias de excitación (ω) fueron 1986 Hz para las medidas piezoeléctricas y 996 Hz para las medidas de electrostricción. La frecuencia de detección fue 1986 Hz en ambos casos. Se realizaron barridos en el tiempo en los cuales se midieron los efectos piezoeléctricos y de electrostricción en función del tiempo con $V_c = V_0 = 40$ V. Los barridos en función del campo eléctrico (barridos de amplitud) se realizaron con $V_c = 40$ V y V_0 entre 20 y 80 V. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 50°C.

La fotoconversión del espiropirano (SP) a fotomerocianina (MC) fue inducida irradiando las muestras con una lámpara de Xenón de 75W. La luz fue filtrada con un filtro Schott UG11 de 2 mm para eliminar la fracción visible y mantener al mínimo la conversión fotoquímica de MC a SP. Luego de filtrada, la luz fue colimada en una fibra óptica la cual fue utilizada para irradiar la muestra a través del electrodo inferior. (ver figura 4.2)

Figura 4.2. Detalle de la muestra. El polímero se deposita sobre un soporte que contiene una franja de vidrio ITO. Los electrodos superiores se depositan sobre el polímero.



El grado de conversión de SP a MC y la cinética de la reacción térmica de cierre de anillo fueron medidas espectroscópicamente bajo las mismas condiciones de iluminación mediante un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer. Se observó la misma cinética con y sin la presencia de un campo eléctrico aplicado. Para estas medidas, los electrodos superiores de aluminio fueron reemplazados por electrodos de oro semitransparentes.

Los espectros dieléctricos (constante dieléctrica en función de la frecuencia) fueron medidos mediante un equipo comercial Solatron-Schlumberger SI 1260. Los valores de la parte real de la constante dieléctrica a la misma temperatura y frecuencia que las usadas en los experimentos electromecánicos resultaron: $\varepsilon = 2.5$ para la muestra de PIBMA puro y $\varepsilon = 2.4$ para la muestra conteniendo espiropirano. La pequeña diferencia puede deberse a la incerteza en la medición del espesor de la película.

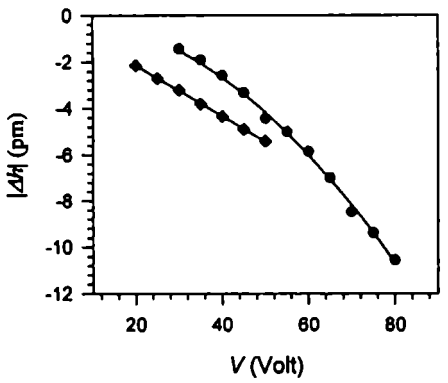
4.3. Resultados y Discusión.

Se registraron los espectros de absorción a distintos tiempos luego de la irradiación UV. La absorbancia en el máximo de la banda de absorción de la merocianina, inmediatamente después de finalizada la irradiación, fue igual a 0.35 para la muestra conteniendo 12% de SP. A partir de este valor, y considerando el coeficiente de extinción molar, *a*, igual a 4.10^4 l mol^{-1} cm^{-1} (medido por Reeves y Wilkinson en PMMA) [Reeves, D.1973], se calcula que el 21% de las moléculas de SP fueron convertidas a MC luego de la irradiación. Si se registran los espectros en el visible en función del tiempo luego de irradiar una muestra conteniendo menos de 1% de SP, se observa que la forma espectral no varía con el tiempo indicando la presencia de una sola especie que se forma al irradiar (ver capítulo 3.4). Sin embargo, esta concentración es demasiado baja para los experimentos electromecánicos y en su lugar fue necesario utilizar una muestra conteniendo un 12% de SP. En este caso se observa un pequeño corrimiento de la banda con el tiempo hacia el azul, y la banda es más ancha que en el caso de la muestra diluida. Este comportamiento puede ser atribuido a la existencia de más de un isómero de merocianina, o a la formación de dímeros.[Krongauz, V.A. 1990]
La concentración de dímeros de merocianina inmediatamente después de finalizada la irradiación no puede ser significativa ya que solo el 21% de moléculas de SP son convertidas a MC dando un 2.5% de MC (1 molécula de MC cada 120 unidades de monómero). Por otro lado, es poco probable que ocurra difusión de dos moléculas de MC en el polímero en la escala de tiempo de este experimento para dar una unidad de dímero. De todos modos, el comportamiento espectral sería característico de dímeros de tipo H [Krongauz, V.A. 1990], cuya presencia en pequeñas cantidades no afectaría notablemente el valor de momento dipolar obtenido. Si el comportamiento espectral es causado por la presencia de más de un isómero de MC, el valor de momento dipolar obtenido es un promedio pesado de los valores para los distintos isómeros.
Como indica la ecuación 4.2, las constantes piezoeléctrica y de electrostricción pueden ser obtenidas midiendo los cambios de espesor de la muestra en función de la fuerza del campo (E_0). En ese caso la amplitud de la componente a ω es $(d+2aE_c)E_0$ y la amplitud a 2ω es $1/2aE_0^2$.

La figura 4.3 muestra los resultados para la muestra de PIBMA + 6-NO_2BIPS.

La señal medida a 2ω se debe únicamente a la electrostricción. La constante de electrostricción, a, puede obtenerse de un ajuste cuadrático de los datos medidos de cambio de espesor en función de la amplitud del campo aplicado. La señal medida a ω tiene tres contribuciones: un efecto pseudo-piezoeléctrico de magnitud $2aE_cE_0$ debido a la presencia del campo continuo (E_c), un efecto piezoeléctrico debido a los grupos polares e impurezas iónicas del polímero, y un efecto piezoeléctrico debido a la orientación de las moléculas de SP (antes de irradiar) o SP y MC (después de irradiar) en la dirección del campo. La primera contribución puede evaluarse una vez que la constante a se determina a partir de las medidas a 2ω. La segunda contribución se evaluó midiendo en un experimento separado con una muestra conteniendo solamente PIBMA. Restando estas dos contribuciones del efecto piezoeléctrico total se pudo determinar la constante piezoeléctrica debida a la orientación en el campo de las moléculas de SP. Los valores de a y d obtenidos mediante este procedimiento son 3438 pm^2/V^2 y 0.110 pm/V respectivamente.

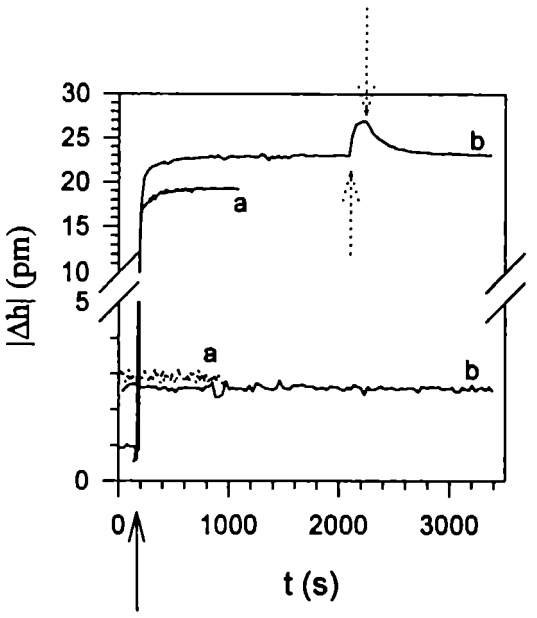
Figura 4.3. Resultados de los barridos de amplitud de campo eléctrico para la muestra conteniendo SP.



Cambios de espesor medidos a ω (◆) y a 2ω (●) en función del voltaje aplicado. Las contribuciones del polímero y de electrostricción a $\Delta h(\omega)$ ya fueron restadas. (Ver texto)

Luego de la irradiación no se pudieron realizar barridos de amplitud de campo eléctrico debido a que, en el tiempo necesario para realizar el barrido, el decaimiento de las moléculas de MC ocurre en forma apreciable. En este caso las constantes piezoeléctrica y de electrostricción fueron determinadas a partir de barridos en el tiempo manteniendo el campo eléctrico constante. La figura 4.4 muestra los resultados para el polímero puro y para la muestra de PIBMA + 6-NO_2BIPS.

Figura 4.4. Valor absoluto del cambio de espesor inducido por el campo eléctrico en función del tiempo.



(a) PIBMA, (b) PIBMA + 12% w/w 6-NO_2 BIPS. Curvas superiores: detección a ω, curvas inferiores: detección a 2ω. La flecha de trazo continuo indica el tiempo al cual se conectó el campo continuo, E_c. Las flechas de trazo punteado indican los tiempos a los cuales la irradiación UV fue conectada y desconectada.

La flecha de trazo continuo indica el tiempo a la cual el fue conectado el campo continuo ,E_c. Antes de este tiempo, las tres contribuciones a Δh medidas a la frecuencia fundamental (ω) son nulas (en general se observa un pequeño valor atribuible a la presencia de una distribución no simétrica de cargas atrapadas [Hayakawa, R 1973;. Crosnier; J.J 1976]. Luego de conectado el campo continuo, la señal piezoeléctrica aumenta y alcanza un valor estacionario.

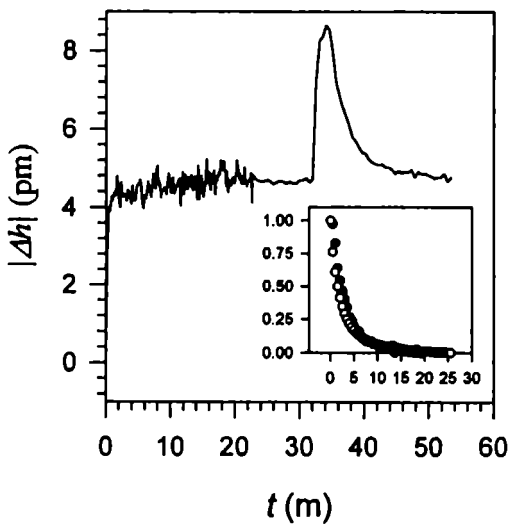
Para la muestra conteniendo SP las flechas de trazo punteado indican los tiempos de comienzo y finalización de la irradiación UV . La señal piezoeléctrica total aumenta a medida que las moléculas de SP se convierten en MC y comienza a disminuir cuando la irradiación cesa y las moléculas de MC se reconvierten térmicamente en SP. Este comportamiento indica que el momento dipolar del fotoisómero es mayor al de la molécula de espiropirano. El incremento no instantáneo en la señal al irradiar puede

reflejar la cinética de absorción de luz y apertura de anillo, limitadas por el bajo flujo fotónico de la lámpara, o puede ser consecuencia de la orientación de las moléculas de merocianina a favor del campo, que al tener un momento dipolar mayor provocan un aumento en la polarización. La evidencia experimental, como se verá en los próximos párrafos, muestra que la orientación de las moléculas en el campo eléctrico es rápida comparada con la cinética de cierre de anillo, avalando la primera hipótesis.

La señal de electrostricción no se ve afectada por la irradiación UV. Esto muestra que el cambio en el volumen libre causado por la apertura del anillo es muy pequeño para provocar un cambio medible en la compresibilidad, o que no existe cambio alguno.

El efecto piezoeléctrico debido a las moléculas de SP y MC fue obtenido restando la señal del polímero solo (curva a superior, fig.4.4) de la señal del sistema polímero-espiropirano (curva b superior, fig.4.4). El resultado se muestra en la figura 4.5. (la diferencia en el nivel de ruido se debe a que la señal del polímero fue medida únicamente en el rango 0-25 min, y supuesta constante a tiempos mayores).

Figura 4.5. Efecto piezoeléctrico de la muestra de PIBMA + 6-NO_2 BIPS.



Los valores fueron obtenidos restando la contribución del polímero. El campo continuo, E_c, fue encendido a tiempo cero. Inserto: comparación de los decaimientos de la señal piezoeléctrica y la absorbancia luego de la irradiación UV. (O)=Decaimiento normalizado de la absorbancia. (●) Decaimiento normalizado de la señal piezoeléctrica.

La figura 4.5 muestra que la orientación de las moléculas de SP en el campo E_c es rápida para la resolución temporal del experimento. El aumento en la polarización durante el

tiempo de irradiación sigue la misma cinética que el aumento en la concentración de MC medida espectroscópicamente. El inserto de la figura 4.5 compara el decaimiento de la señal piezoeléctrica luego de la irradiación y el decaimiento de la absorbancia en la banda de absorción de MC en el visible. Ambos decaimientos fueron medidos en idénticas condiciones de concentración, temperatura y campo eléctrico aplicado. El hecho de que los decaimientos coincidan dentro del error experimental indica que el decaimiento de la señal piezoeléctrica se debe a la reacción térmica de cierre de anillo y que la orientación de las moléculas polares en la dirección del campo es rápida comparada con esta reacción. Estos resultados permiten suponer equilibrio térmico a todo tiempo y calcular el momento dipolar de MC a partir de la señal piezoeléctrica utilizando las ecuaciones 4.3 y 4.4.

Los valores medidos para la constante a, obtenidos a partir de la figura 4.4 fueron 3988 pm^2 / V^2 para el polímero puro y 3575 pm^2 / V^2 para el sistema polímero-SP. Los valores de d , obtenidos de la figura 4.5, fueron d=0.118 pm / V antes de irradiar y d=0.218 pm/V después de irradiar. Los valores de a y d antes de irradiar coinciden dentro del error experimental con los obtenidos a partir de los barridos de amplitud.

Las compresibilidades aparentes fueron calculadas a partir de los valores de a utilizando la ecuación 4.5. La muestra conteniendo SP tiene un valor de a más pequeño, pero también una constante dieléctrica menor, dando el mismo valor de compresibilidad que la muestra de polímero puro. El valor obtenido para ambas muestras es $\kappa_p = 1.9 \times 10^{-10}$ Pa^{-1}. Para comparar, una muestra de PMMA tiene una compresibilidad aparente $\kappa_p = 1.2 \times 10^{-10}$ Pa^{-1} medida con el mismo método y a igual temperatura y frecuencia. [Winkelhahn; H.-J. 1996]. Para obtener la compresibilidad κ_b es necesario suponer un valor apropiado para el número de Poisson (ecuación 4.8). En polímeros que forman vidrios, la temperatura a la cual ocurre el ablandamiento del polímero depende fuertemente de la frecuencia (comportamiento viscoelástico). A la frecuencia a la cual se realizaron estos experimentos (aproximadamente 1KHz), el ablandamiento se observa típicamente a 20°C por encima de T_g. Dado que los experimentos fueron realizados a 50°C, cercana a T_g, la compresibilidad medida corresponde al estado vítreo. Usando ν = 0.4, valor típico para un polímero en estado vítreo, se obtiene $\kappa_b = 2.4 \times 10^{-10}$ Pa^{-1},

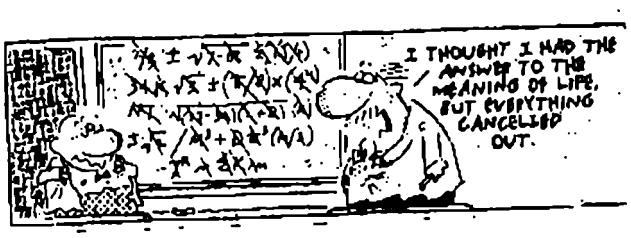
valor comparable a los valores medidos por métodos mecánicos por debajo de la T_g (ver [Van Krevelen; D.W. 1976])

El momento dipolar de la forma SP fue determinado a partir de los coeficientes electromecánicos medidos antes de irradiar utilizando las ecuaciones 4.3 y 4.4. Los valores utilizados en estas ecuaciones fueron: N / V (SP) = 2.2×10^{20} cm $^{-3}$, ε=2.4 y κ_p = 1.9×10^{-10} Pa $^{-1}$. El momento dipolar obtenido de este modo es μ_0 = 6.4D.

El momento dipolar del fotoisómero, MC, fue calculado a partir de la señal piezoeléctrica inmediatamente después de finalizada la irradiación UV: La densidad numérica de MC y SP fue calculada a partir de las medidas espectroscópicas realizadas en idénticas condiciones de iluminación. El alto valor obtenido, μ_0 = 14.2 D es similar al obtenido en solución por el método espectroscópico (ver introducción) y consistente con una estructura electrónica del tipo zwitteriónica.

Si se calcula μ_0 suponiendo que no hay reorientación de los dipolos, es decir, $\langle \cos \theta \rangle$ es el mismo que antes de irradiar, se obtiene μ_0 (MC) = 31.5D. Este valor es demasiado grande como para ser real, apoyando la suposición de que la reorientación es rápida y existe equilibrio térmico.

5 Conclusiones



5 Conclusiones.

1 Las medidas de anisotropía de fluorescencia estacionaria de una serie de carbocianinas en alcoholes primarios permitieron estudiar la dinámica de la rotación molecular. Los tiempos de correlación rotacional (ϕ_r) obtenidos para DOCI, indicarían que esta molécula rota bajo régimen stick, con desviaciones atribuibles a la contribución de fricción dieléctrica.

Por otro lado, los ϕ_r obtenidos para DTCI indican que de existir contribución de fricción dieléctrica a la fricción total, esto es apreciable únicamente a valores de η /T altos. La diferencia entre los tiempos de correlación rotacional calculados para DOCI y DTCI a partir de las medidas de $\langle r \rangle$ puede justificarse teniendo en cuenta que en el caso de DTCI, el reemplazo de los dos átomos de oxígeno por dos átomos de azufre, disminuye la magnitud de la interacción entre cianina y solvente por puente de hidrógeno.

En el caso de HIDCI, los valores de ϕ_r se pueden interpretar si se acepta que se produce un cambio de régimen de rotación de "slip" a "stick" a medida que aumenta η/T.

Para DODCI y DTDCI los valores de ϕ_r son compatibles con el límite "stick", sin contribución apreciable de fricción dieléctrica. El hecho de que los tiempos de correlación rotacional sean directamente proporcionales a η/T, y que los resultados obtenidos con los modelos reproducen muy bien los resultados experimentales, indica que la viscosidad macroscópica es una buena medida de la fricción local experimentada por estas cianinas al rotar.

Por otra parte, pudieron obtenerse las dimensiones moleculares adecuadas para describir la rotación a partir de los valores de ϕ_r medidos y del modelado molecular.

2 Las medidas de anisotropía de fluorescencia estacionaria en matrices sólidas no transparentes están sujetas a artificios producidos por la luz dispersa, como consecuencia de la necesidad de utilizar geometría "front-face". En las medidas realizadas en esta tesis, los artificios se producen principalmente por luz dispersa de alto

grado de polarización, lo que provoca un aumento en los valores medidos de $\langle r \rangle$. La medición de valores confiables de $\langle r \rangle$ en sistemas de este tipo requiere realizar paralelamente distintas pruebas con el fin de minimizar los niveles de luz dispersa y eliminar su influencia en el valor medido de $\langle r \rangle$.

3 Los resultados de las medidas de anisotropía de fluorescencia estacionaria de distintas sondas en una matriz de poliestireno entrecruzado indican que las sondas pueden realizar amplios movimientos en el tiempo de vida del estado excitado. Existe una correlación entre los valores de anisotropía medidos y el tamaño de la sonda, pero sin embargo, no hay suficiente evidencia experimental para establecer que la restricción en el movimiento de la sonda es consecuencia de una limitación en el volumen libre del polímero. El volumen libre podría ser mayor y la restricción podría surgir como consecuencia de interacciones específicas entre moléculas de cromóforo y unidades de polímero, de modo de que el movimiento no estaría regido por un potencial de pozo cuadrado. De todos modos, estas interacciones serían lo suficientemente débiles como para permitir amplios movimientos de sondas embebidas en el polímero en la escala de los ns.

4 La cinética de cierre de anillo del espiropirano y la espirooxazina estudiados presenta grandes desviaciones respecto de la cinética monoexponencial. Este comportamiento es una combinación de causas de origen dinámico (la matriz puede relajar desde una situación de no equilibrio en forma paralela a la relajación de la sonda), y de origen estático (existe una distribución no homogénea de sitios con distinta energía de activación). El hecho de que los ajustes a la ecuación de WLF no sean adecuados, junto con el hecho de que no se observen discontinuidades en ninguno de los parámetros cinéticos de los modelos estudiados, al pasar por la T_g, indica que la cinética de estos procesos no se ve influenciada por los grandes movimientos cooperativos que ocurren al pasar por la T_g sino probablemente por relajaciones más locales. Además, en ambos casos, las energías de activación de los diversos parámetros cinéticos de los

modelos utilizados son del orden de las energías de activación medidas para la relajación β, y bastante menores a las medidas para la relajación α (transición vítrea).

5 Se elaboró un nuevo modelo cinético que tiene en cuenta la relajación simultánea de la sonda y la matriz. Tanto para el espiropirano como para la espirooxazina, el modelo describe cuantitativamente los decaimientos obtenidos en PIBMA y PEMA a temperaturas cercanas y por encima de la T_g. Para PMMA se obtienen ajustes adecuados aún 60°C por debajo de la T_g. Sin embargo, al no tener en cuenta la heterogeneidad en la distribución de sitios de reacción, este modelo no puede describir adecuadamente el decaimiento cuando la relajación de la matriz es mucho más lenta que la relajación de la sonda. En esta situación los valores promedio de k_0, k_∞ y τ_m del modelo de relajación no pueden describir en forma adecuada el decaimiento, y es más apropiado utilizar un modelo de distribución de sitios, dado que cada molécula decae en un entorno congelado.

6 El modelo de relajación presenta considerables ventajas respecto del modelo de exponencial extendida, el cual es ampliamente utilizado en la literatura. Por un lado, los parámetros del modelo de relajación tienen una interpretación física clara, en contraposición al modelo de exponencial extendida. Además, el hecho de que el modelo de relajación asigne un valor razonable a la constante de velocidad a tiempo cero, evita los errores sistemáticos que presenta el modelo de exponencial extendida a tiempos cortos. Por último, y por el mismo motivo, los parámetros del modelo de relajación no son tan sensibles a los errores experimentales que puedan ocurrir a tiempos cortos.

7 Los resultados obtenidos con el modelo de relajación muestran que los decaimientos del espiropirano y la espirooxazina estarían influenciados por el mismo tipo de relajación de la matriz. Los valores de τ_m obtenidos en los ajustes corresponden a promedios en la ventana de tiempo de observación, y consecuentemente son menores para la espirooxazina, cuyo tiempo de vida es menor.

8 Los resultados obtenidos para la espirooxazina con el modelo de distribución Gaussiana de energías de activación muestran que el valor de $k(E_0)$ no sólo no depende de la naturaleza del polímero, sino que coincide con los valores medidos en tolueno. Según este modelo la influencia de la matriz estaría dada exclusivamente a través de la existencia de una distribución de sitios con distinta energía de activación. La velocidad intrínseca de la reacción no estaría influenciada por la matriz, resultando igual a la observada en solución. En cambio, para el espiropirano, el valor de $k(E_0)$ depende del polímero y es a su vez distinto de la medida en solución. En este caso la velocidad de la reacción está determinada por la naturaleza del polímero, y no sólo por la existencia de la distribución de sitios.

9 La dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio entre la espirooxazina y su isómero presenta desviaciones análogas a las desviaciones de la cinética respecto del comportamiento monoexponencial. Se elaboró un modelo para describir cualitativamente y cuantitativamente este comportamiento, el cual supone que existe una distribución Gaussiana de diferencia de energías entre reactivos y productos, en forma análoga a la distribución de energías de activación utilizada en el análisis de la cinética. El modelo fue usado con éxito en la interpretación cuantitativa de los resultados obtenidos con los dos sistemas estudiados que presentan termocromismo.

10 Mediante técnicas electroópticas se determinó que la isomerización del espiropirano en PIBMA está acompañada de un pronunciado cambio en el momento dipolar. Por este motivo, la irradiación de la muestra provoca un aumento casi en un factor dos en la constante piezoeléctrica del material. La técnica utilizada permitió además medir el momento dipolar de una especie metaestable, como lo es el fotoisómero del espiropirano.

Apéndices

Apéndice I: Modificación del modelo de distribución Gaussiana de energías de activación para incorporar la dinámica de la matriz.

Partiendo del modelo estático de la ecuación 3.6, se supone que la distribución de energías de activación inicial es Gaussiana. Para incorporar la dinámica, se supondrá que la energía de activación de cada sitio varía en el tiempo como:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_i - \Delta\varepsilon\left[1 - \exp(-t/\tau_m)\right]. \qquad \text{(A1)}$$

donde ε_i es el valor de energía del sitio a tiempo cero, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_f$ es la diferencia de energía de cada sitio entre el tiempo inicial y a tiempo infinito, y τ_m es el tiempo de relajación. Se supone además que τ_m y $\Delta\varepsilon$ son independientes de ε_i.

De acuerdo con esto, la constante de velocidad depende de la energía y el tiempo como:

$$k[\varepsilon(t)] = \nu\exp\left[-(\varepsilon_m - \varepsilon(t))/kT\right] = \nu\exp\left[-(\varepsilon_m - \varepsilon_i)/kT\right]\exp\left[\frac{\Delta\varepsilon}{kT}(1 - e^{-t/\tau_m})\right] \qquad \text{(A2)}$$

donde ε_m es la energía de la barrera de activación y ν es el factor de frecuencia independiente de ε.

La fracción de moléculas con energía ε_i que quedan al tiempo t, $p(\varepsilon_i,t)$, es

$$p(\varepsilon_i,t) = \exp\left[-\int_0^t k[\varepsilon(t)]dt\right] = \exp\left[-\nu\exp\left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{kT}\right)\int_0^t \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}(1 - e^{-t/\tau_m})\right]dt\right] \qquad \text{(A3)}$$

La forma del decaimiento se obtiene promediando esta probabilidad sobre la distribución inicial de energías de activación

$$[MC] = [MC]_0 \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_i,t).n(\varepsilon_i,0)d\varepsilon \qquad \text{(A4)}$$

donde

$$n(\varepsilon,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-\left(\varepsilon_0 - \varepsilon\right)^2 / 2\sigma^2\right] \tag{A5}$$

Las ecuaciones A3 - A5 dan la siguiente expresión para [MC]:

$$\frac{[MC]}{[MC]_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^2}{2s^2}\right)\exp\left[-k_0 e^x \int_0^t \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}(1-e^{-t/\tau_m})\right]dt\right]dx \tag{A6}$$

donde

$$x = -\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_t)}{kT}; \qquad s = \sigma / kT; \qquad k_0 = \nu\exp\left(-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{kT}\right) \tag{A7}$$

y ε_0 es el centro de la distribución a tiempo cero.

Apéndice II: Obtención de las constantes de electrostricción y piezoeléctrica.

Para la obtención de las constantes a y d se considera a la muestra como un capacitor de placas paralelas, donde el espacio entre los electrodos de área A y separación h está completamente lleno con un dieléctrico de constante dieléctrica ε. La energía total almacenada en el capacitor, W, y la fuerza ejercida entre los electrodos, F, están dadas por:

$$W = \frac{Q^2}{2.\varepsilon_0.A}\frac{h}{\varepsilon} \tag{A8}$$

$$F = -\frac{\partial W}{\partial h} \tag{A9}$$

donde Q representa la carga total del capacitor.

Si la polarización de la muestra P es nula, existen dos contribuciones a esta fuerza, una contribución debida a la atracción entre los dos electrodos de carga opuesta (contribución de Maxwell), y una contribución debida a los cambios en la constante dieléctrica con la densidad del film (efecto de electrostricción). La componente electrostrictiva puede calcularse utilizando la ecuación de Claussius-Mosotti [Böttcher, C.J.F. 1973]:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial h} = -\frac{(\varepsilon+2)(\varepsilon-1)}{3h} \tag{A10}$$

Teniendo en cuenta además las siguientes relaciones válidas para capacitores de placas paralelas se obtiene una expresión para la fuerza ejercida por los electrodos sobre el dieléctrico

$$\begin{aligned} Q &= C.V \\ C &= \varepsilon.\varepsilon_o\frac{A}{h} \end{aligned} \tag{A11}$$

$$F = -\frac{\varepsilon_o A V^2}{2h^2}\left[\varepsilon + \frac{(\varepsilon+2)(\varepsilon-1)}{3}\right] \tag{A12}$$

donde V es el voltaje aplicado entre las dos placas.

Esta fuerza causa una compresión en el film cuya magnitud depende de la compresibilidad del dieléctrico según

$$\frac{\Delta h}{h} = \kappa_p \frac{F}{A} \tag{A13}$$

En esta ecuación, κ_p es una compresibilidad efectiva que se relaciona con la compresibilidad "bulk", κ_b, mediante el número de Poisson, ν. (ver detalles en el apéndice III).

$$\kappa_p = \frac{(1+\nu)}{3(1-\nu)}\kappa_b \tag{A14}$$

El cambio en el espesor del film inducido por el campo eléctrico puede escribirse entonces como

$$\frac{\Delta h}{h} = aE^2 \tag{A15}$$

donde $E=V/h$ es el campo eléctrico y a, la constante de electrostricción depende de las propiedades mecánicas y dieléctricas de la muestra según:

$$a = -\frac{\varepsilon_o \kappa_p}{2}\left[\varepsilon + \frac{(\varepsilon+2)(\varepsilon-1)}{3}\right] \tag{A16}$$

En el caso en el que exista una polarización permanente no nula en el dieléctrico que llena el capacitor, ésta puede pensarse como una densidad de carga equivalente $P=Q_p/A$ que contribuye a la carga total del capacitor Q.

En este caso, existe una contribución adicional a la fuerza ejercida por los electrodos sobre el dieléctrico dado que Q en la ecuación (A8) resulta ser función de la constante dieléctrica. (efecto piezoeléctrico)

$$P = \frac{Q_p}{A} = P_o \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{A17}$$

La obtencion de la fuerza entre las placas a partir de la ecuación (A9) requiere calcular la derivada $\partial P / \partial h$, la cual puede expresarse como (ver [Winkelhahn, H. -J. 1994] y referencias citadas allí para los detalles)

$$\frac{\partial P}{\partial h} = P_0 \frac{\varepsilon + 2}{3}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3} - \frac{2}{5}\right) \tag{A18}$$

Al incluir la contribución de P en Q se obtiene la siguiente relación, que muestra que la contribución de este efecto al cambio en el espesor es lineal con el campo eléctrico aplicado.

$$\frac{h(E)}{h_o} = 1 + dE + aE^2 \tag{A19}$$

La constante piezoeléctrica, d, depende al igual que a de las propiedades dieléctricas y mecánicas del film, pero además depende de P.

$$d = -\kappa_p P_o \frac{\varepsilon + 2}{3}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3} - \frac{2}{5}\right) \tag{A20}$$

Apéndice III: Relación entre la compresibilidad y la compresibilidad aparente.

En la sección 4 se utilizaron dos tipos de compresibilidad, κ_b ("bulk") y κ_p ("plate"), las cuales se definen en la ecuación (A21):

$$\kappa_b = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad \frac{|\Delta h|}{h} = \kappa_p \frac{F}{A} \tag{A21}$$

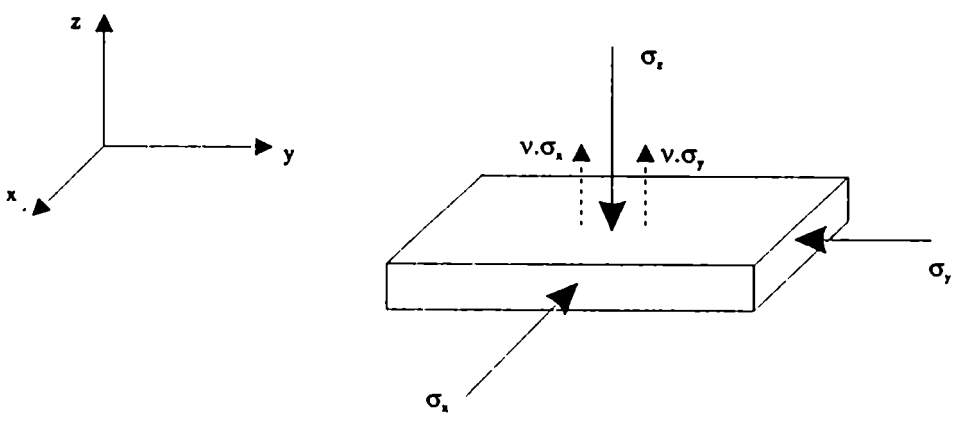
La compresiblidad aparente, κ_p, está directamente relacionada con el cambio de espesor medido, y por lo tanto se obtiene directamente de las medidas descriptas en la sección 4. A continuación se mostrará cómo se obtiene la ecuación 4.8, que permite obtener κ_b a partir de κ_p.

Para una muestra sujeta a las fuerzas que muestra la figura A1, el cambio de espesor en la dirección z está dado por

$$\frac{\Delta z}{z} = \varepsilon_z = \frac{1}{E}\sigma_z - \frac{1}{E}\nu\sigma_x - \frac{1}{E}\nu\sigma_y \tag{A22}$$

donde se han utilizado las definiciones de módulo de Young (ec. 1.1) y de número de Poisson (ec. 1.3).

Figura A1.



Los últimos dos términos de la ecuación (A22) representan la deformación en la dirección z provocada por esfuerzos en las direcciones x e y. Los esfuerzos en las direcciones x e y se traducen en esfuerzos en z a través del número de Poisson (vectores con trazo punteado en la figura A1).

Considerando en forma análoga las deformaciones en x e y se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \nu\left(\sigma_z + \sigma_y\right)\right] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E}\left[\sigma_y - \nu\left(\sigma_x + \sigma_z\right)\right] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E}\left[\sigma_z - \nu\left(\sigma_x + \sigma_y\right)\right] \end{aligned} \tag{A23}$$

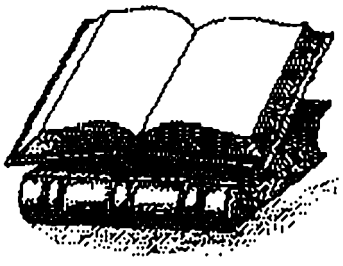
En la geometría particular de la muestra utilizada en la sección 4, la película está fijada sobre el sustrato y su espesor (dirección z) es alrededor de 1000 veces menor que las otras dimensiones. Esta geometría hace que al comprimir en la dirección z, la expansión en x e y no sea posible, y por lo tanto $\varepsilon_x=\varepsilon_y= 0$ [Winkelhahn, H. -J. 1994].

Resolviendo el sistema de ecuaciones (A23) con la condición $\varepsilon_x=\varepsilon_y= 0$, y utilizando la definición de κ_p se obtiene:

$$\frac{\Delta h}{h} = \varepsilon_z = \kappa_p \sigma_z = \frac{\sigma_z}{E}\left(1 - \frac{2\nu^2}{1-\nu}\right) \tag{A24}$$

Esta ecuación, junto con la ecuación 1.6, que relaciona el módulo de Young con la compresibilidad "bulk", da la ecuación 4.8.

Bibliografía



Al-Hassan, K.A. *J.Photochem. Phtotobiol. A: Chem.* **1994**, *84*, 207.

Al-Hassan, K.A.; Rettig, W. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 273.

Alicki, R.; Alicka, M.; Kubicki, A. *J.Phys.Chem.* **1993**, *97*, 3668.

Aramendía, P.F., Negri, R.M., San Román, E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3165

Arthurs, E.G., Bradley, D.J.; Roddie, A.G. *Appl.Phys.Lett.* **1972**, *20*, 125.

Barbosa-Yamaki, S. Tesis de maestrado. Universidad de Campinas **1996**.

Barthel, J.; Bachhuber, K.; Buchner, R.; Hetzenauer, H. *Chem.Phys.Lett.* **1990**, *165*, 369.

Bercovici, T.; Heiligman-Rim,R.; Fischer, E. *Mol. Photochem.* **1969**, *1*, 23.

Berman, E.; Fox, R.E.; Thomson, F.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1959**, *81*, 5605.

Bessire, D.R. ; Quitevis, E.L. *J.Phys.Chem.* **1994**, *98*, 13083.

Bilmes, G.; Tocho, J.O.; Braslavsky, S.E. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134* , 335.

Bondi, A. *J.Phys.Chem.* **1964**, *68*, 441.

Böttcher, C.J.F. *Theory of Electric Polarization vol I.* Elsevier, Amsterdam, **1973**.

Brandruys, J. and Immergut, E.H. (Eds.), *Polymer Handbook*, 2nd ed., John Wiley, New York, **1975**.

Byers, G.W., Gross, S.,Hendrichs, P.M. *Photochem.Photobiol.* **1976**, *23*, 37.

Castner, E.W.; Bagchi, B.Jr.; Maroncelli, M.; Webb, S.P.; Ruggiero, A.J.; Fleming, G.R. *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* **1988**, *92*, 363.

Chibisov, A.K., Kuzmin, V.S.; Lifanov, Y.I. *Opt.Spectrosc.* **1974**, *36*, 537.

Chu, N.Y.C. en *"Photochromism. Molecules and systems"*. Dürr, H; Bouas-Laurent. eds. Elsevier, Amsterdam, **1990**. Capítulo 10.

Churio, M.S.; Angermund, K.P.; Braslavsky, S.E. *J.Phys.Chem.* **1994**, *98*, 1776.

Crosnier, J.J., Micheron, F., Dreyfus, G.; Lewiner, J. *J.Appl. Phys.* **1976**, *47*, 4798.

Dempster,D.N., Morrow, T., Rankin, R. ; Thompson, G.F. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II* **1972**, *68*, 1479.

Dey, J. *J.Phys.Chem. A* **1997**, *101*, 4872.

Di Paolo, R.E. Tesis doctoral Universidad de La Plata. **1997**

Dorado, A.P., Llorente, M.A.; Piérola, I.F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *78*, 193.

Dutt, G.B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N.; Venkataraman, B. *J.Chem.Phys.* **1990**, *93*, 8498.

Edward, J.T.*J.Chem.Educ.* **1970**, *47*, 261.

Eyring ,H. *J.Chem.Phys.* **1936**, *4*, 283.

Favaro, G.; Masetti, F.; Mazzucato, U.; Ottavi, G.; Allegrini, P.; Maltesta, V.*J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **1994**, *90*, 333.

Fellner-Feldegg, H. *J.Phys.Chem.*, **1969**, *73*, 616.

Fischer,E.; Hirshberg, Y. *J.Chem.Soc.* **1952**, *4*, 4522.

Flannery, J.B. Jr. *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, *90*, 5660.

Fleming, G.R. ; Waldeck, D.M.; Keery, K.M.; Vesko, S.P. *NATO Adv. Sci. Ir.* **1984**, *127*, 67.

Garg, S.K.; Smyth, C.P. *J.Phys.Chem.* **1965**, *69*, 1294.

Glafkides, P. *"Química fotográfica"*. Ed. Omega. S.A, Barcelona. **1953**

Görner,H.; Atabekyan, L.S.; Chibisov, A. *Chem.Phys.Lett.* **1996**, *260*, 59.

Grieser, F., Lay, M. y Thistlethwaite, P.J. *J.Phys.Chem.* **1985**, *89*, 2065.

Gruda, I.; Leblanc, R.M. *Can.J.Chem.* **1976** , *54*, 576.

Guglielmetti, R. en *"Photochromism. Molecules and Systems"*. Dürr, H; Bouas-Laurent. eds. Elsevier, Amsterdam, **1990**. Capítulo 8.

Hald, A. *"Statistical theory with Engineering Applications"*, John Wiley & sons, Inc. New York. **1952**

Hayakawa, R.; Wada, Y. *Adv.Polymer Sci.* **1973**, *11*, 1.

Horie, K.; Mita, I. *Adv. Polym. Sci.* **1989**, *88*, 77.

Horng, M.-L., Gardecki, J.A.; Maroncelli, M. *J. Phys.Chem.* **1995**, *99*, 17311.

Horng, M.-L., Gardecki,J.A.; Maroncelli,M. *J. Phys.Chem.* **1997**, *101*, 1030.

Hu,C.M.; Zwanzig, R. *J.Chem.Phys.* **1974**, *60*, 4354.

James, D.R. ; Ware, W.R. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 7.

Kalyanasundaran, K. en: *'Photochemistry in organized & constrained media'* Ramamurty, V.(Ed) VCH Publishers, Inc., New York., **1991**. Capítulo 2.

Karstens, T.; Kobs, K. *J. Phys.Chem.* **1980**, *84*, 1871.

Kawski, A. *Crit.Rev.Anal.Chem.* **1993** *23*, 459.

Kellmann, A.; Fibel,T.; Dubest, R.; Levoir, P.; Aubard, J.; Pottier,E.; Guglielmetti, R. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1989**, *49*, 63.

Kim, Y.-R.; Hochstrasser, R.M. *J.Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9595.

Klafter, J.; Blumen, A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *119*, 377.

Knott,E. *J.Chem.Soc.* **1951**, *4*, 3038.

Korppi-Tommola, J.E.I.; Hakkarainen, A.; Hukka, T. *J.Phys.Chem.* **1991**, *95*, 8482.

Krongauz, V.A. en: *"Photochromism. Molecules and Systems"*. H. Dürr and H. Bouas-Laurent (Eds) Elsevier, Amsterdam, **1990**. Capítulo 21.

Kryszewski, M.; Nadolski, B; North, A; Pethrick, R.A. *J. Chem. Soc. Faraday II* **1980**, *76*, 351.

Kubista, M.; Sjöback, R. ; Albinsson, B. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 994.

Laitinen,E.;Ruuskanen-Järvinen,P.; Rempel, U.; Helenius, V.; Korppi-Tommola, J.E.I. *Chem.Phys.Lett.* **1994**, *218*, 73.

Lakowicz, J.R., 'Principles of Fluorescence Spectroscopy', Plenum, New York, **1983**.

Landolt-Börnstein. *"Zahlenwete und Funktionen"*. BandII, Teil 5. Springer:New York, **1967**.

Lapienis-Grochowska, D; Kryszewski, M; Nadolski, B. *J.Chem.Soc. Faraday Trans. II.* **1979**, *75*, 312.

Lenoble, C.; Becker, R. *J.Phys.Chem.* **1986**, *90*, 62.

Loufty, R. ; Law, K.Y. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2803.

Mc.Crum, N.G.; Read, B.E.; Williams, G., *"Anelastic and Dielectric effects in polymeric solids"*, Dover Publications, Inc. New York, **1967**.

Mialocq, J.C., Goujon, P.y Arvis, M. *J.Chem.Phys.* 1979, *76*,1067.

Michl,J. and Thulstrup,E. *"Spectroscopy with Polarized Light"*, VCH Publishers, New York, **1986**.

Minch, M.J. y Sadiq Shah, S. *J.Org.Chem.* 1979, *44*, 3252.

Monnerie, L. en *"Polymer Photophysics"* , ch.6. D.Phillips (Ed.), Chapmand and Hall, London, **1995**.

Moog, R.S.; Bankert, D.L.; Maroncelli, M. *J.Phys.Chem.* **1993**, *97*, 1496.

Nakashima, N., Ando, R., Fukushima, H.; Kunitake, T. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, **1982**, 707.

Nee, T.-W.; Zwanzig, R. *J.Chem.Phys.* **1970**, *52*, 6353.

Negri, R.M. Tesis doctoral Universidad de Buenos Aires. **1994**

Nobbs,J.H. and Ward,I.M. en *"'Polymer Photophysics"* , ch.4. D.Phillips (Ed.), Chapmand and Hall, London, **1995**.

Palmer, R.G.; Stein, D.L.; Abrahams, E.; Anderson, P.W. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 958.

Ponterini,G.; Caselli, M., *Ber. Bunsenges.Phys.Chem.* **1992**, *96*, 564.

Ramamurty, V.(Ed) 'Photochemistry in organized & constrained media' VCH Publishers, Inc. **1991**, New York.

Reeves, D.; Wilkinson, F. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II* **1973**, 69, 1381.

Richert, R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 534.

Richert, R. *Chem.Phys.* **1988**, *122*, 455.

Rogers, S.S. ; Mandelkern, L *J.Phys.Chem.* **1957**, *61*, 985.

Royal, J.S.; Torkelson, J.M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1705.

Royal, J.S.; Victor, J.G.; Torkelson, J.M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 729.

Rullierè, C. *Chem.Phys.Lett.* **1976**, *43*, 303.

Sension, R.J.; Hochstrasser, R.M. *J.Chem.Phys.* **1993**, *98*, 2490.

Sheves, M.; Friedman, N. *Angew. Chem.Int. Ed.English* **1986**, *25*,284.

Song, X.; Zhov, J.; Li, Y.; Tang, Y. *J.Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1995**, *92*, 99.

Soutar,I., Jones,C., Lucas,D.M.; Swanson,L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *102*, 87.

Sperling, L.H. *"Introduction to Physical Polymer Science"*. John Wiley & Sons. New York.**1986**.

Sturmer, D.M. y Heseltine,D.W. "The theroy of the photographic process" 4th edition. T.H.James (ed.) Macmillan Publishing Co, Inc. New York. **1977**.

Sueishi, Y.; Ohcho, M.; Nishimura, N. *Bull.Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2608.

Sundström, V; Gillbro, T. *J.Phys.Chem.* **1982**, *86*, 1788.

Tager, A. *"Physical Chemistry of polymers"*. Mir Publishers. Moscow. 2ed. **1978**.

Tahlavini, M.; Atvars, T.D.Z.; Cui, C.; Weiss, R.G. *Polymer* **1996**, *37*, 4365.

Tobolsky, A.V. *"Properties and Structure of Polymers"*, John Wiley New York, **1960**.

Tyer, N.W. Jr.; Becker, R.S. *J.Am.Chem.Soc.* **1970** *92*, 1289.

Van Krevelen, D.W. , Hoftyzer, P.J., *"Properties of Polymers"* Elsevier, Amsterdam, **1976**.

Veatch, E.R; Stryer, L. *J.Mol.Biol.* **1977**, *177*, 1109.

Velsko, S.P., Waldeck, D.H., Fleming ,G.R., *J.Chem.Phys.* **1983**, *78*, 249.

Velsko, S.P.; Fleming, G.R. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 59.

Voth, G.A.; Hochstrasser, R.M. *J.Phys.Chem.* **1996**, *100*, 13034.

Waggoner, A.S.; Grinvald, A. *Ann.N.Y.Acad.Sci.* **1977**, *303*, 217.

Williams, M ; Landel, R.F; Ferry, J.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1955**, *77*, 3701.

Winkelhahn, H.-J, Winter, H.H. y Neher, D. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1347.

Winkelhahn, H.-J., Pakula, T. y Neher, D., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6865.

Youngren, G.K.; Acrivos, A. *J.Chem.Phys.* **1975**, *63*, 3846.