

Control mediante luz de la morfología en polímeros

Carlos Sánchez-Somolinos

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)

CSIC-Universidad de Zaragoza

Departamento de Física de la Materia Condensada

Facultad de Ciencias. Zaragoza, Spain.

carlos.s@csic.es

Premio a la Investigación de la Academia 2017. Sección de Físicas

Resumen

La introducción de nuevas herramientas ópticas y fotónicas que proporcionan luz con propiedades controladas y el desarrollo en paralelo de nuevos polímeros fotosensibles han permitido acceder a estructuras y morfologías poliméricas muy bien definidas en escalas de longitud que van desde lo submicrométrico a lo macroscópico. De esta manera la luz se ha convertido en una poderosa herramienta para la síntesis y modificación de materiales con aplicación en diferentes áreas tecnológicas. El desarrollo de la microelectrónica propiciado por el progreso de las fotolitografías aplicadas sobre resinas poliméricas fotosensibles es un claro exponente. Este progreso implementado en este ámbito ha sido exportado a otras áreas de aplicación que van desde el almacenamiento de información, la biomedicina, la microfluídica a la robótica blanda. Este artículo de revisión, preparado con ocasión de la concesión del “Premio de Investigación 2017 de la Academia en la Sección de Físicas”, presenta someramente, en una primera parte, diferentes técnicas de estructuración de polímeros que emplean luz, ilustrando algunas de ellas a través de trabajos realizados en Zaragoza. A continuación, el artículo se centra en materiales fotodireccionables con unidades azobenceno y su modificación con luz. Estos materiales experimentan cambios fotoinducidos a nivel molecular que inciden de manera importante en sus propiedades macroscópicas, especialmente en el caso de los polímeros con fases cristal líquido. En el artículo se revisan los avances en el campo realizados en los últimos 30 años en distintos campos de aplicación que abarcan el almacenamiento óptico de información, la nanolitografía o los actuadores fotomecánicos.

Abstract

The introduction of new optical and photonic tools providing light with controlled properties and the parallel development of novel photosensitive polymers have given access to well-defined polymeric morphologies and structures with length-scales that cover several order of magnitude, from submicron to macro. Thus, light has become a powerful tool for the synthesis and modification of materials with application in different technology areas. The development of microelectronics enabled by the progress of photolithographic techniques applied on polymeric photoresists is a clear example. This progress has been exported to other application areas covering information storage, biomedicine, microfluidics or soft robotics. This review article, prepared on the occasion of the award of the “Research Prize 2017 of the Academy, in the Physics section”, briefly presents in a first part, different polymer structuring techniques involving light, illustrating some of them through works carried out in Zaragoza. Afterward, the article focuses on azobenzene containing photoaddressable materials and their light modification. These materials experience photoinduced changes at a molecular level that have a strong effect in their macroscopic properties, specially in the case of polymers showing liquid crystalline phases. In this article, advances in the field over the last 30 years in different applications are reviewed specially focusing in optical storage, nanolithography and photomechanical actuators.

1. Introducción

La estructuración de polímeros con luz ha sido un pilar esencial en el desarrollo de áreas tecnológicas hoy en día bien establecidas y de capital relevancia como son la microelectrónica o el almacenamiento óptico de información. La necesidad de desarrollo de estas tecnologías ha sido un potente elemento tractor para implementar sucesivos avances en el ámbito de los materiales poliméricos avanzados y en paralelo de nuevas herramientas ópticas y fotónicas para su estructuración a escala micrométrica. Los desarrollos alcanzados, haciendo la modificación selectiva de polímeros con luz una herramienta fácilmente accesible, han beneficiado tremendamente otras áreas de aplicación como son la biomedicina, la nanotecnología y la energía, entre otras [Fr2010], [Ni2008], [dW2005].

Centrándonos en el ejemplo paradigmático de la industria microelectrónica, durante más de cincuenta años, la producción de circuitos integrados sobre silicio ha sido motor esencial para el desarrollo de técnicas de microestructuración. La insaciable necesidad de condensar cada vez más transistores y elementos en un solo chip ha forzado el desarrollo tanto de las litografías, hasta límites que rozan la perfección, como de las resinas poliméricas fotolitográficas [Le2010, Sn2007]. El proceso litográfico asistido por luz queda recogido de manera esquemática en la Figura 1a. Tras la aplicación de la resina mediante

spin coating sobre la oblea de silicio, si bien no está limitado a este tipo de sustratos, se coloca en la parte superior en contacto con la resina una máscara con regiones transparentes y opacas. A través de esta máscara se irradia con luz actínica que introduce un cambio de solubilidad en la resina, eliminándose a continuación selectivamente el material más soluble, quedando el material menos soluble depositado sobre el sustrato. En el caso de las resinas negativas se parte esencialmente de monómeros o moléculas reactivas de bajo peso molecular que al ser irradiadas con luz polimerizan. La generación de polímero, generalmente entrecruzado debido a la presencia de moléculas con varios grupos reactivos, como el epóxido multifuncional SU-8 (Figura 1b), hace el material expuesto mucho menos soluble. De esta manera se generan patrones definidos en el rango (sub-)micrométrico en los que determinadas zonas del sustratos quedan cubiertas y otras totalmente expuestas, siendo posible su subsiguiente modificación selectiva (oxidación, dopado, ...) necesaria para la preparación de los elementos constituyentes de los circuitos integrados. El desarrollo de herramientas fotónicas avanzadas ha permitido mejorar las metodologías de estructuración de polímeros y reducir el tamaño de los patrones de luz. Así las nuevas generaciones de microcircuitos con elementos cada vez de menos tamaño han sido viables gracias al desarrollo de sistemas de litografía de proyección que sustituyen a la litografía de máscara y emplean cada vez longitudes de onda menores [To2007].

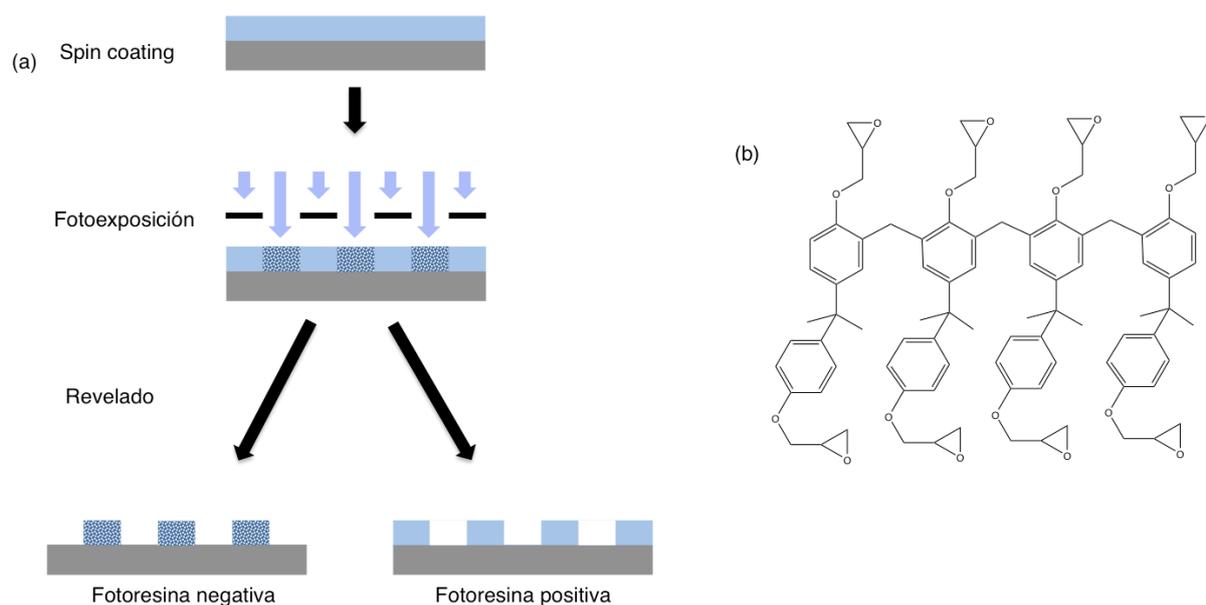


Figura 1: (a) Representación esquemática de un proceso fotolitográfico empleando resina fotosensible negativa (izda) y positiva (dcha). (b) Resina fotosensible negativa SU-8 (En color en la versión digital).

Para determinadas aplicaciones no es necesario la eliminación del material sino que basta con generar una variación espacial de las propiedades del mismo. Así en aplicaciones de óptica difractiva basta con tener, en una película de material, una modulación del

índice de refracción a las distancias típicas de la longitud de onda de la luz para implementar redes de difracción, lentes, difusores, etc. Estos elementos difractivos son de interés en aplicaciones de espectroscopia o en visualizadores cristal líquido (*Liquid Crystal Displays-LCDs*) como láminas para la mejora de sus prestaciones [dW2005, vH2005]. Para estos casos, existen técnicas fotolitográficas alternativas, como es por ejemplo el *photoembossing*, que son industrialmente interesantes [dW2003]. La técnica de *photoembossing*, introducida por el Prof. Broer en los laboratorios de Philips Research (Eindhoven, Países Bajos) a principios de la década pasada, permite la producción de estructuras difractivas mediante un método sencillo y sin necesidad de revelado con disolventes lo que lo hace esta tecnología más sencilla y amigable con el medio ambiente. La técnica de *photoembossing* hace uso de una resina fotosensible compuesta básicamente de un polímero que estabiliza la película, uno o varios monómeros con múltiples grupos reactivos y un fotoiniciador. La exposición selectiva, por ejemplo empleando una máscara fotolitográfica, produce la activación del fotoiniciador en las regiones iluminadas. En un subsiguiente paso de calentamiento se procura movilidad molecular al sistema facilitándose la polimerización del monómero en las zonas expuestas. Como consecuencia de esta reacción espacialmente selectiva, en estas regiones se produce una disminución fuerte de la concentración de monómero, mientras que en las regiones no expuestas no se produce reacción. Este gradiente espacial de concentraciones, induce una difusión neta de monómero de las zonas no expuestas a las que han sido irradiadas, produciéndose un hinchamiento de estas y por tanto un patrón de relieve con los mismos motivos geométricos de la máscara fotolitográfica [Sa2005a].

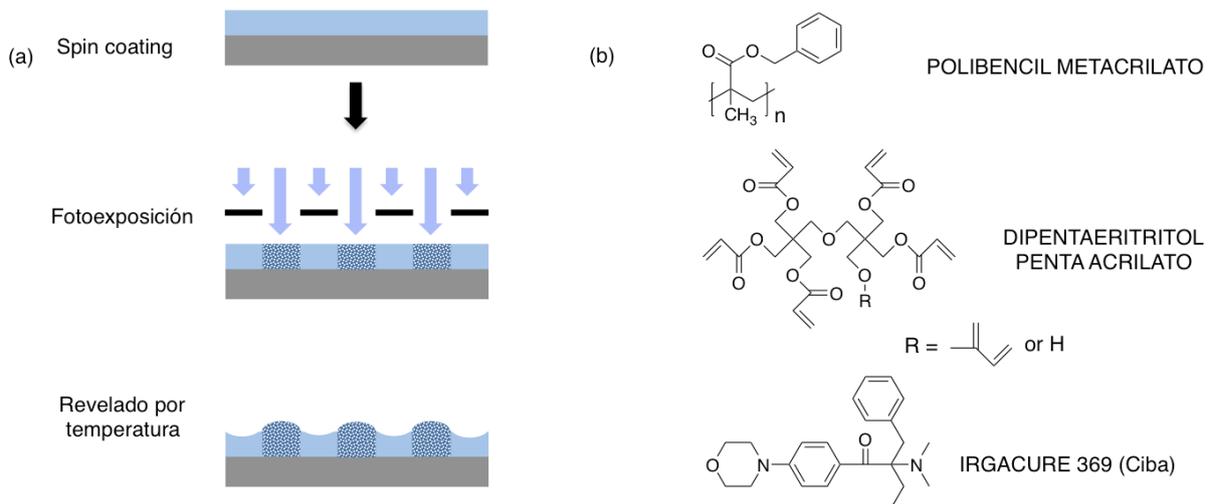


Figura 2: (a) Representación esquemática de un proceso fotolitográfico de *photoembossing*. (b) Resina fotosensible para *photoembossing* consistente en un polímero, un acrilato multifuncional y un fotoiniciador (En color en la versión digital).

Más allá de los sistemas de exposición de resinas con máscaras, el advenimiento del

láser ha permitido introducir nuevas metodologías de irradiación selectiva como las fotolitografías holográficas. Estas hacen uso de un haz láser que es dividido en dos ó más haces de luz coherentes que se hacen solapar en una región del espacio generándose una interferencia (generalmente de intensidad). Si el material es sensible a la longitud de onda de la luz láser, la interferencia es capturada por el material en forma de un cambio de una propiedad física (o varias) [Sa2005b]. Es posible emplear las mismas resinas fotolitográficas que se emplean con máscaras para estructurar materiales con holografía litográfica [Ca2000]. La Figura 3a muestra un película de resina fotosensible epoxídica SU-8 que ha sido expuesta a una modulación de intensidad obtenida mediante interferencia de tres haces coherentes procedentes de un láser de Ar+ ($\lambda = 351\text{nm}$). Las regiones expuestas polimerizan mientras que las zonas no expuestas, no reaccionada, pueden ser eliminadas selectivamente con un disolvente adecuado. Igualmente es posible generar mediante exposición holográfica, patrones de relieve mediante *photoembossing* [Pi2012, D2012]. Así, en la Figura 3b se muestra una película de un resina acrílica que ha sido doblemente expuesta y de manera ortogonal, a la interferencia holográfica de dos haces.

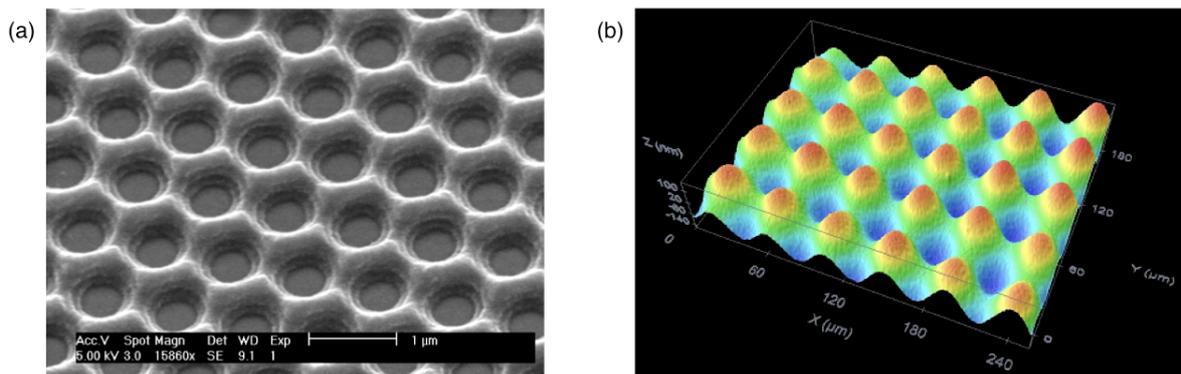


Figura 3: (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de una microestructura hexagonal generada en una película de SU-8 mediante fotolitografía holográfica por interferencia de tres haces coherentes seguida de un revelado con disolvente. (Cortesía de Chris van Heesch, Technical University of Eindhoven) (b) Topografía obtenida mediante microscopía confocal de una microestructura obtenida mediante *photoembossing* por exposición ortogonal a dos interferencias de dos haces coherentes, seguida de tratamiento térmico (ICMA, Zaragoza) (En color en la versión digital).

Además de la coherencia de la luz láser, otras propiedades genuinas de estas fuentes de luz, como son la colimación y la pureza espectral, permiten focalizar haces a tamaños por debajo de la longitud de onda mediante el uso de objetivos de elevada apertura numérica. Mediante el uso de plataformas con movimiento *XYZ* controlado por ordenador es posible excitar selectivamente sistemas fotosensibles y preparar de esta manera estructuras bien definidas a partir de un fichero gráfico. Esta técnica de escritura láser directa aporta gran versatilidad siendo muy sencillo el cambio de un diseño a otro sin necesidad de preparar

nuevas máscaras litográficas que son costosas económicamente y sobre todo costosas en términos de tiempo de producción. Esto hace particularmente interesante esta tecnología que permite estudiar la influencia de la geometría de manera precisa y continua así como generar estructuras *ad hoc*, a medida, de interés en fotónica, microelectromecánica o biomedicina [Lo2011, Co2017].

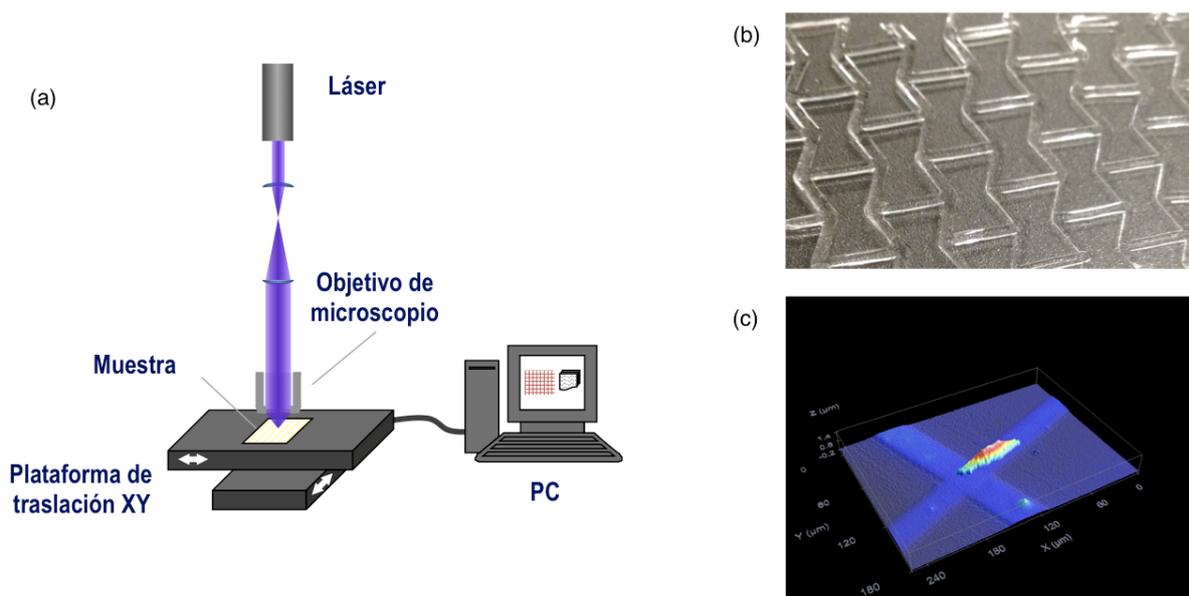


Figura 4: (a) Sistema de escritura láser. (b) Estructura de panal de abeja invertido generada en fotorpolímero acrílico tras la exposición con el sistema de escritura láser seguido de revelado con disolvente. (c) Alineamiento celular en estructuras generadas mediante escritura láser directa (ICMA, Zaragoza) (En color en la versión digital).

Finalmente la estructuración del material puede ser también realizada por otros medios que no requieren de luz, siendo esta únicamente una herramienta para fijar la estructura previamente obtenida. Así, dentro de las conocidas como litografías blandas, la litografía por *nanoimprinting* asistida por luz ultravioleta (UV-NIL) descrita esquemáticamente en la Figura 5a hace uso de un sello elastomérico (Figura 5b) con unos motivos geométricos determinados que se cubre con un precursor fotorpolimerizable. En una segunda fase se cura el fotorpolímero con luz UV para finalmente proceder a retirar el molde elastomérico quedando una estructura polimérica replica inversa del molde (Figura 5c).

También, empleando un sello elastomérico estructurado, el material puede ser transferido selectivamente de un sustrato a otro formándose en el sustrato objetivo un patrón con los mismo motivos geométricos que determinan los salientes del sello. Si el material transferido es fotorpolimerizable, la estructura en el sustrato puede fijarse por irradiación con luz actínica (Figura 6) [Sa2008].

Sin necesidad de emplear moldes, es también posible depositar digitalmente material

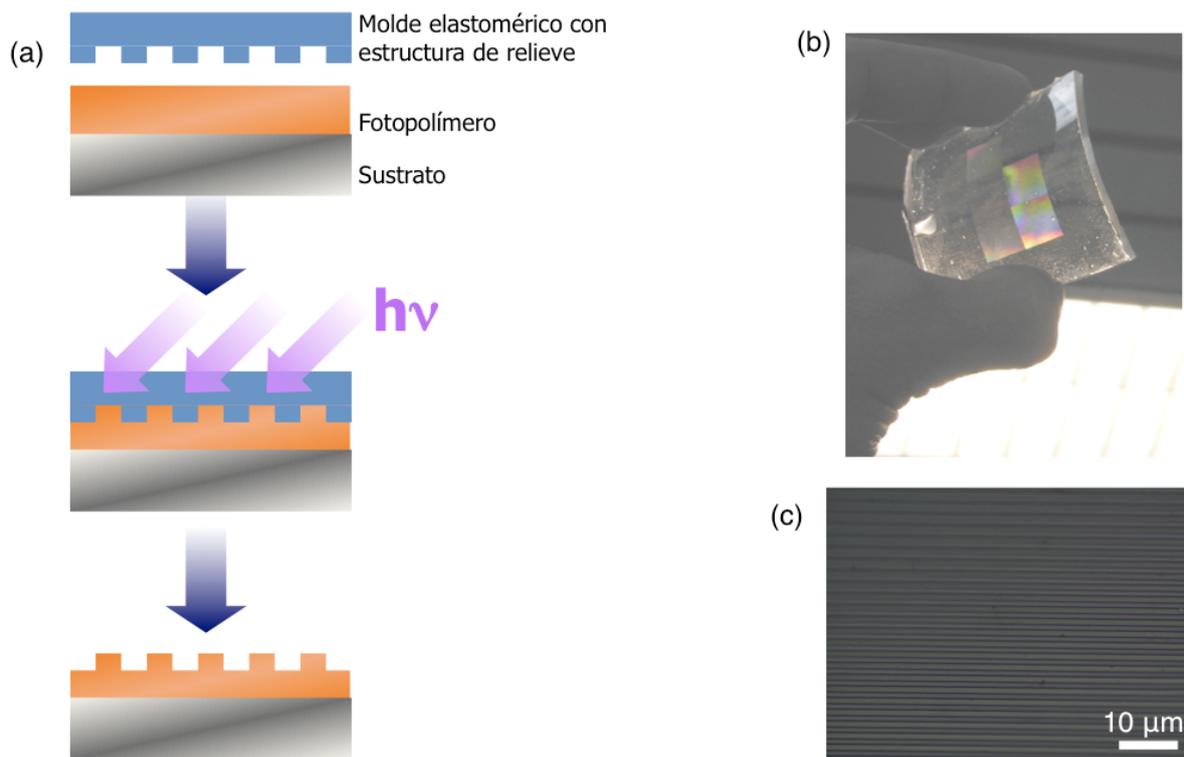


Figura 5: (a) Representación esquemática del proceso de litografía por *nanoimprinting* asistida por luz ultravioleta. (b) Molde elástico estructurado. (c) Replica inversa del molde elástico en un material derivado de tiol-acrilato (ICMA, Zaragoza).

mediante impresión por chorro de tinta (*inkjet*) o mediante extrusión de precursores en un sistema de impresión 3D [Al2016, LV2017]. Tras la deposición el material, este es fotocurado lográndose de esta manera la estructura final. Al igual que la escritura láser, estas tecnologías de manufacturación aditiva permiten generar estructuras a partir de ficheros gráficos digitales, permitiendo la obtención de patrones sobre superficies y estructuras tridimensionales a la carta difícilmente alcanzables empleando métodos convencionales.

Más allá de la forma geométrica de las estructuras preparadas, es posible, mediante la acción de la luz, modificar selectivamente y de manera controlada la morfología microscópica del material. Ya se ha mencionado que la iluminación selectiva de un material con multiacrilato puede producir fenómenos de difusión de especies dentro de la película generándose de esta manera una modulación del relieve y también de la composición. Es posible generar modulaciones espaciales de composición incluso con irradiaciones homogéneas a partir de sistemas multicomponente con compuestos de moléculas con gran reactividad y otras no reactivas. Este es el caso de los cristales líquidos dispersos en polímero (*Polymer dispersed liquid crystals* - PDLCs) que son sistemas compuestos en los que gotas microscópicas de cristal líquido están dispersas en una matriz polimérica sólida. Pese a que se pueden obtenerse mediante diferentes métodos, el comúnmente más empleado

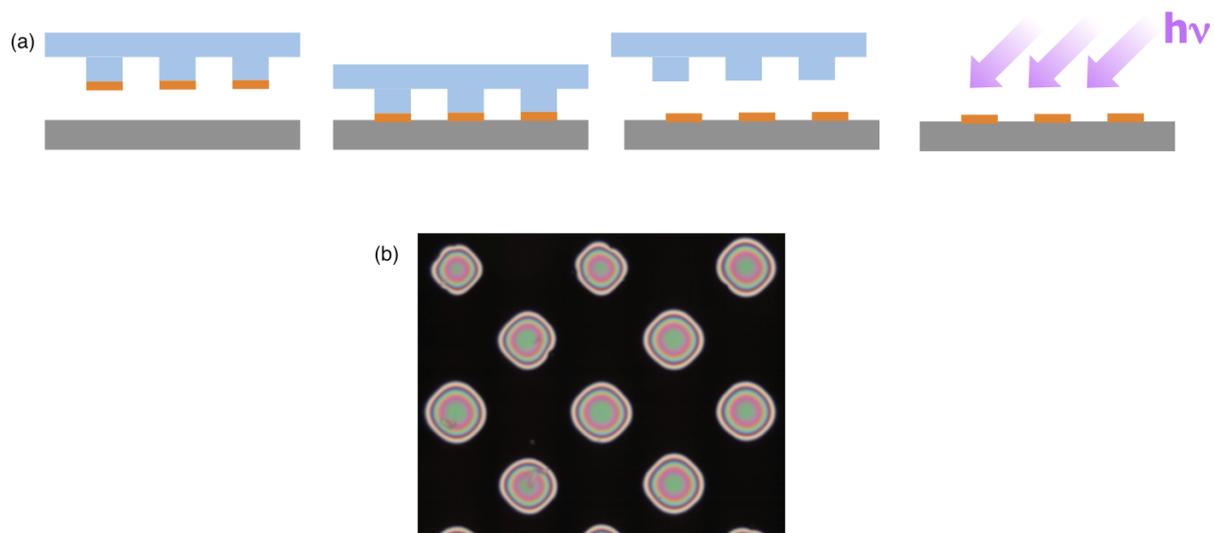


Figura 6: (a) Representación esquemática del proceso de microestructuración mediante transferencia asistida por sello elastomérico. Polimerización asistida por luz. (b) Imagen de microscopio óptico de polarización (polarizadores cruzados) de microestructura aplicada de cristales líquidos poliméricos obtenida por esta técnica tras el fotocurado.

es el de segregación de fases inducida por fotopolimerización (Figura 8a). Partiendo de una mezcla homogénea de cristal líquido y de un precursor de polímero, aplicada entre dos sustratos transparentes, provistos también de electrodos transparentes, se expone el sistema a radiación actínica que produce polimerización del precursor fotopolimerizable. La fase polimérica que se forma es inmisible con el cristal líquido induciéndose la segregación de fases y dando lugar a la morfología de gotas antes descrita (Figura 8b). Las moléculas de cristal líquido dentro de cada gota están localmente orientadas alrededor del director n si bien esta orientación, de manera general, es diferente en cada gota. Dada la anisotropía del índice de refracción en las fases cristal líquido y su gran birrefringencia, la orientación al azar del director de las distintas microgotas resulta en películas con gran poder de difusión de la luz en ausencia de campos externos.

La aplicación de un voltaje suficiente entre los electrodos que limitan la película de PDLC produce la orientación de las moléculas de cristal líquido a lo largo de la dirección del campo eléctrico (Figura 9). Con una selección adecuada de los índices de refracción de los materiales empleados, es posible hacer conseguir, al menos para la luz que se propaga normal al sustrato, un estado transparente al hacer coincidir los índices de refracción del polímero y el índice extraordinario del cristal líquido. Si bien la aplicación estrella de estos sistemas es la de las ventanas de privacidad, la utilización de estos sistemas se está explorando para su integración arquitectónica como sistemas de regulación del flujo de luz al interior del edificio en la búsqueda de viviendas energéticamente más sostenibles [Bw2013].

Los materiales hasta ahora descritos experimentan cambios cuando se exponen a la luz

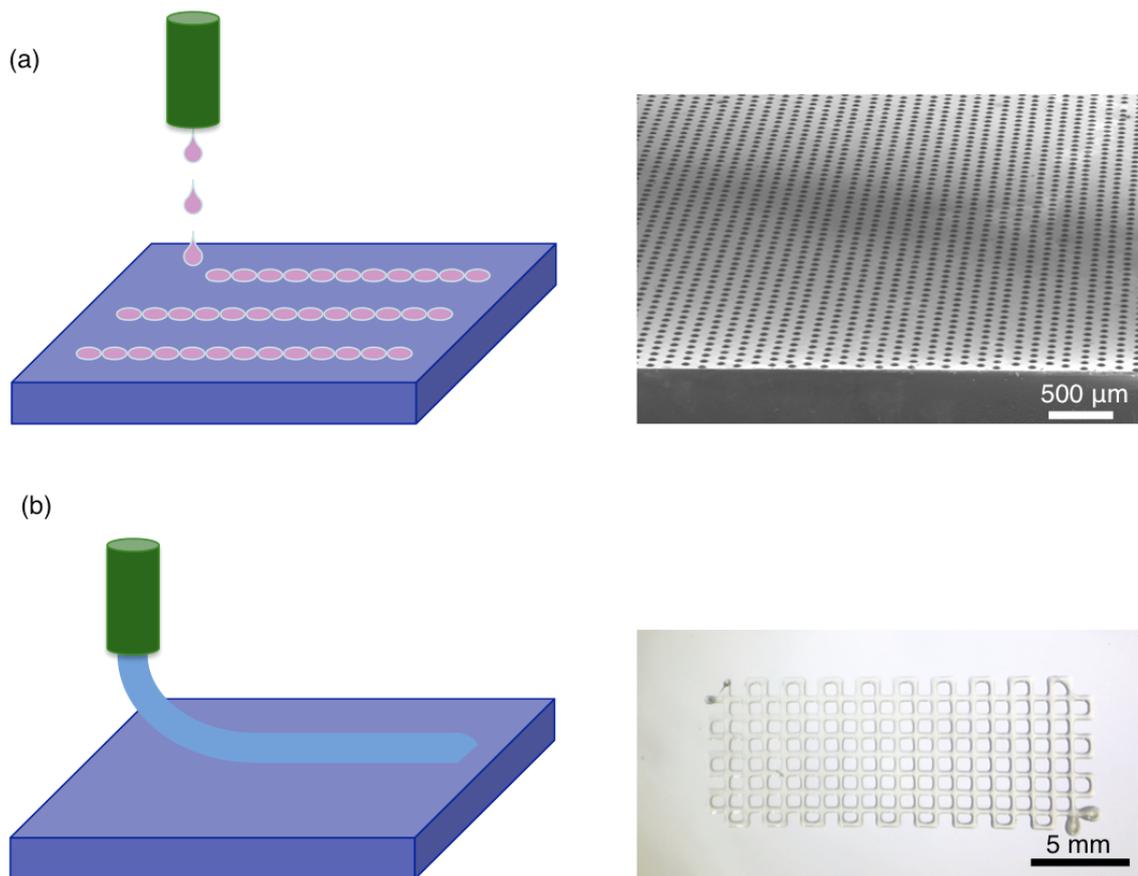


Figura 7: (a) Representación esquemática del proceso de impresión digital por chorro de tinta (izda). Microlentes obtenidas mediante impresión *inkjet* de tintas de base epoxídica (ICMA, Zaragoza) (dcha). (b) Representación esquemática del proceso de impresión 3D por extrusión (izda). Estructura polimérica de dos capas basada en prepolímeros acrílicos (ICMA, Zaragoza) (dcha) (En color en la versión digital).

independientemente de su polarización. Existen materiales que además de ser sensibles a la intensidad de la luz (es decir sensibles al módulo del campo eléctrico) son sensibles también a la polarización de luz empleada (sensibles a la dirección del campo eléctrico). La irradiación de estos materiales, conocidos como fotodireccionables, induce una morfología en el material que captura información de la polarización de la luz recibida. Como consecuencia, el material adquiere propiedades anisótropas locales por ejemplo propiedades ópticas o mecánicas.

Dentro de esta familia de materiales fotodireccionables, por su interés en aplicaciones, destacamos los polímeros con grupos cinamato que pueden dimerizar por acción de la luz UV (Figura 10a). Estas reacciones, que transcurren por un mecanismo de cicloadición 2+2 inducido por luz pueden registrar información de la polarización de la luz empleada en la reacción. Esta anisotropía capturada por el material durante el proceso de exposición puede ser luego transferida a un cristal líquido de bajo peso molecular tal y como se

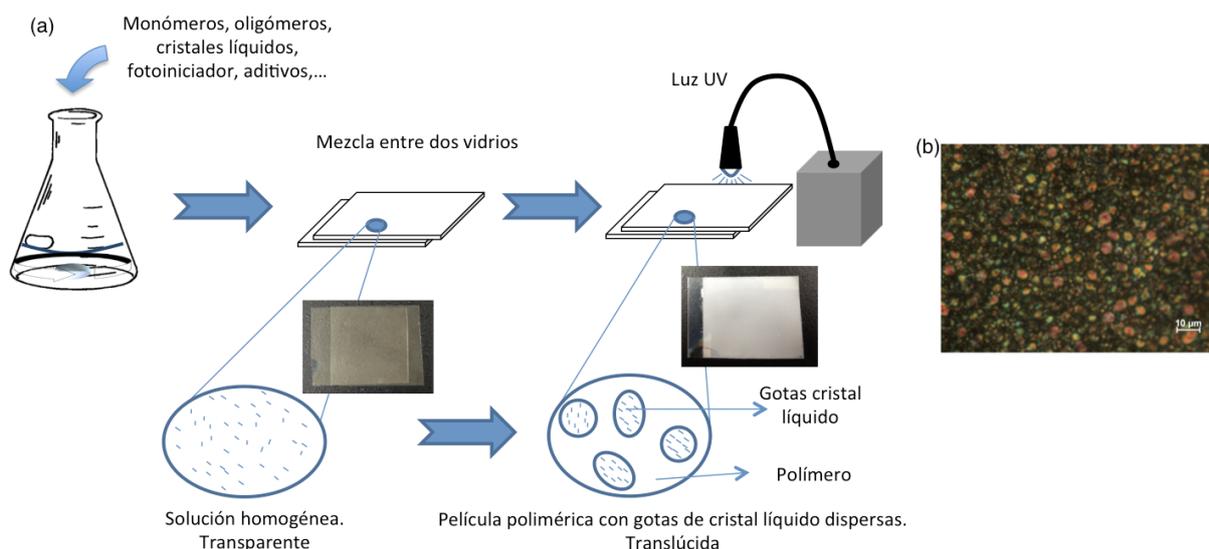


Figura 8: (a) Formación de PDLCs mediante segregación de fases inducida por fotocurado con luz ultravioleta. (b) Imagen de microscopio óptico de polarización (polarizadores cruzados) de una morfología de segregación de fases de un sistema PDLC de base acrílica (En color en la versión digital).

muestra en la Figura 10b [St1992, Sa2013]. Este tipo de materiales son de gran interés en tecnología de LCDs ya que permiten preparar láminas estructuradas desfasadoras que emplean en sistemas de visualización en 3D.

Otro ejemplo de material fotodireccionable que ha sido y sigue siendo ampliamente estudiado es el de los materiales con unidades azobenceno. Este cromóforo consiste de dos anillos de benceno unidos por un grupo azo ($-N=N-$) [Ba2010, Er2010]. Esta molécula puede existir como dos isómeros distintos, *trans* y *cis*, siendo generalmente el isómero *cis* termodinámicamente inestable a temperatura ambiente incluso en oscuridad.

Cuando se aplica sobre estos sistemas luz en sus bandas de absorción, la molécula de azobenceno experimenta transiciones electrónicas e isomerizaciones. Estas reorganizaciones a nivel molecular pueden resultar en modificaciones de las propiedades macroscópicas del material en el que se encuentra la molécula de azobenceno. Así por ejemplo la irradiación con luz polarizada lineal de polímeros con azobenceno genera anisotropía en la distribución de los ejes largos moleculares del cromóforo en el material. Estas interesantes propiedades y la facilidad para modificar químicamente la molécula de azobenceno ha facilitado su incorporación a arquitecturas poliméricas muy diversas. La forma alargada del isómero termodinámicamente estable, el *trans*, permite la fácil incorporación de esta molécula en polímeros cristal líquido sin modificar sus propiedades mesomorfas incluso a altas concentraciones. Es más la polimerización de monómeros con unidades azobenceno puede dar lugar por si misma a polímeros que presentan fases cristal líquido. Por el contrario, el isómero *cis* presenta una forma retorcida y voluminosa que perturba fuertemente el carác-

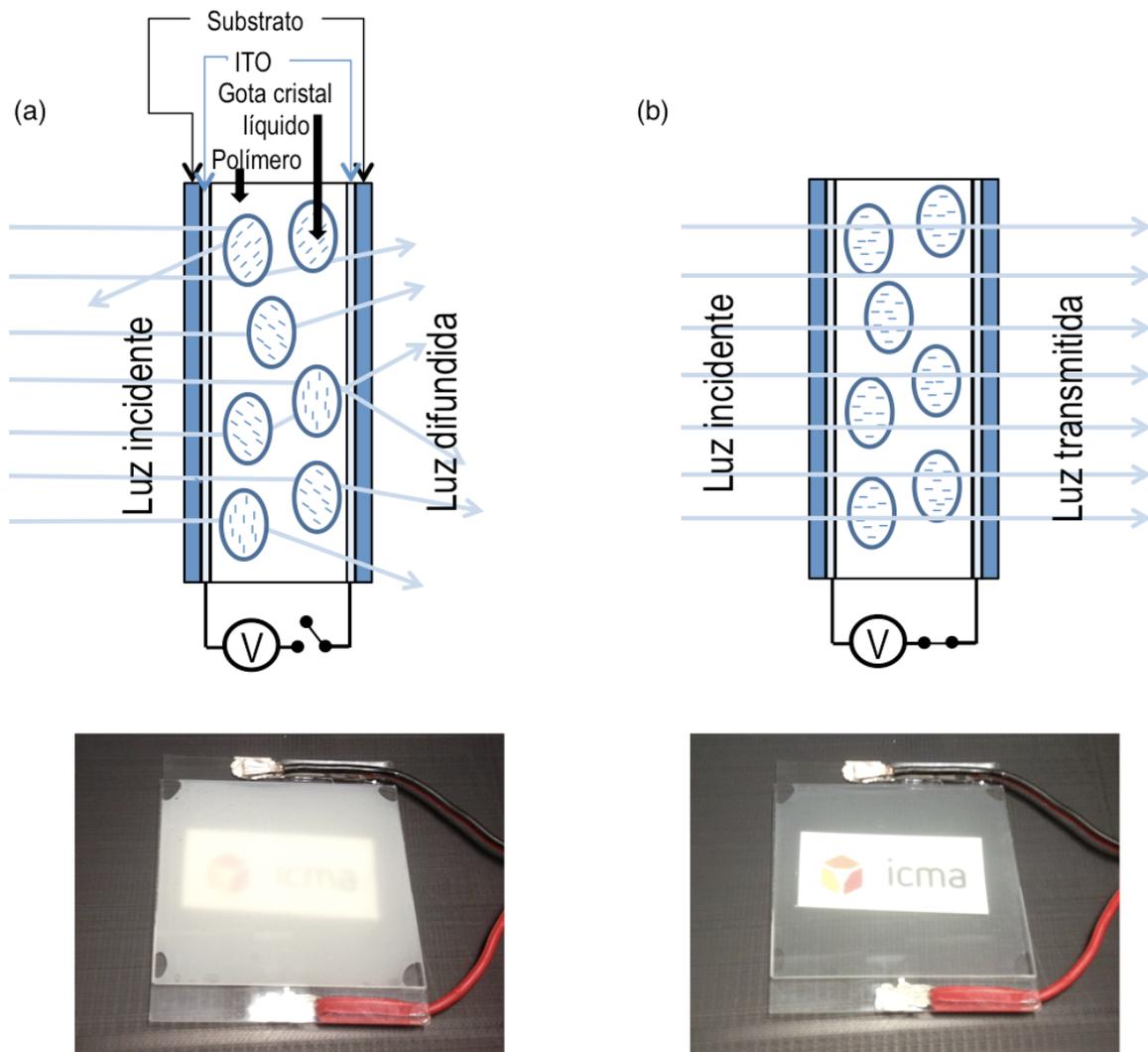


Figura 9: Estado (a) apagado/translúcido y (b) encendido/transparente de un PDLC (En color en la versión digital).

ter cristal líquido del material que lo contiene [Na2002, Zh2009, Yu2011, Pr2014, Yu2014]. Si bien también se ha estudiado la incorporación de la molécula en sistemas poliméricos amorfos, la riqueza fenomenológica encontrada en los sistemas que presentan fases cristal líquido es muy superior. Estos últimos combinan un elevado orden orientacional, efectos cooperativos y todas las demás propiedades macroscópicas anisótropas de los cristales líquidos. Por otro lado, también cuentan con la facilidad de procesado y las propiedades mecánicas, características de los polímeros. La incorporación de moléculas fotodireccionables como la de azobenceno da lugar a diferentes fenómenos fotoinducidos de interés como son la generación de anisotropía óptica ya descrita, el cambio de transmisión óptica debido a transiciones de fase fotoinducidas, o los cambios dimensionales inducidos por luz entre otros con potencial uso en tecnologías de la información y la comunicación, microfluídica, aplicaciones biomédicas o robótica blanda. El resto de este artículo se centra

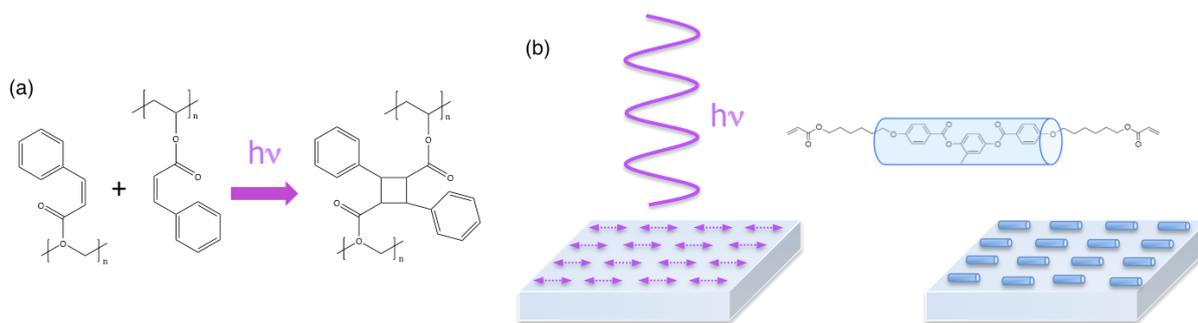


Figura 10: (a) Polímero con grupos cinamato y cicloadición 2+2 inducida por luz. (b) Transferencia de la orientación inducida por luz en el polímero fotodireccionable a un cristal líquido de bajo peso molecular (En color en la versión digital).

en hacer una revisión de estos fenómenos fotoinducidos en polímeros cristal líquido con azobenceno, haciendo especial énfasis en la interrelación entre la estructura molecular del azobenceno, la estructura macromolecular, la morfología del material, el procesado y las propiedades fotoinducidas en estos sistemas en el ámbito de las áreas de aplicación recién mencionadas.

2. Fotofísica de la molécula de azobenceno

La molécula de azobenceno sin sustituir presenta un espectro de absorción para el isómero *trans* caracterizado por una banda intensa de absorción en la región del ultravioleta (UV) que corresponde a la transición electrónica $\pi - \pi^*$ y una mucho menos intensa en el visible correspondiente a la transición $n - \pi^*$ (Figura 11). Si la molécula de azobenceno se sustituye con grupos funcionales aparecen cambios en los espectros de absorción. De acuerdo al criterio establecido por Rau, los cromóforos con azobenceno pueden ser clasificados atendiendo a la posición relativa de las bandas correspondientes a estas transiciones. Así hablamos de moléculas tipo azobenceno con las propiedades espectrales que acaban de ser descritas, las moléculas tipo aminoazobenceno y los tipo pseudoestilbeno [Ra1990]. En el caso de los aminoazobenceno, la sustitución del cromóforo resulta en desplazamiento al rojo de la banda asociada a la transición $\pi - \pi^*$, mientras que la banda asociada a la transición $n - \pi^*$, mucho menos sensible a la sustitución permanece inalterada, solapándose las dos bandas en la misma región del espectro tal y como se aprecia en el cromóforo con azobenceno sustituido en posición 4- con un grupo dador de electrones (e.g.: amino). Por último en el caso de los denominados pseudo-estilbenos la banda asociada a la transición $\pi - \pi^*$ pasa a ser la de menor energía invirtiéndose la posición de las bandas descritas con respecto al azobenceno sin sustituir. Esta estructura electrónica se encuentra presente en los cromóforos azobenceno sustituidos en posición 4- con un grupo dador electrónico como en el caso de los cromóforos amino-azobenceno y un grupo aceptor en posición 4'

(e.g.: grupo nitro) resultando en una molécula tipo dador-pi-aceptor (*push-pull*).

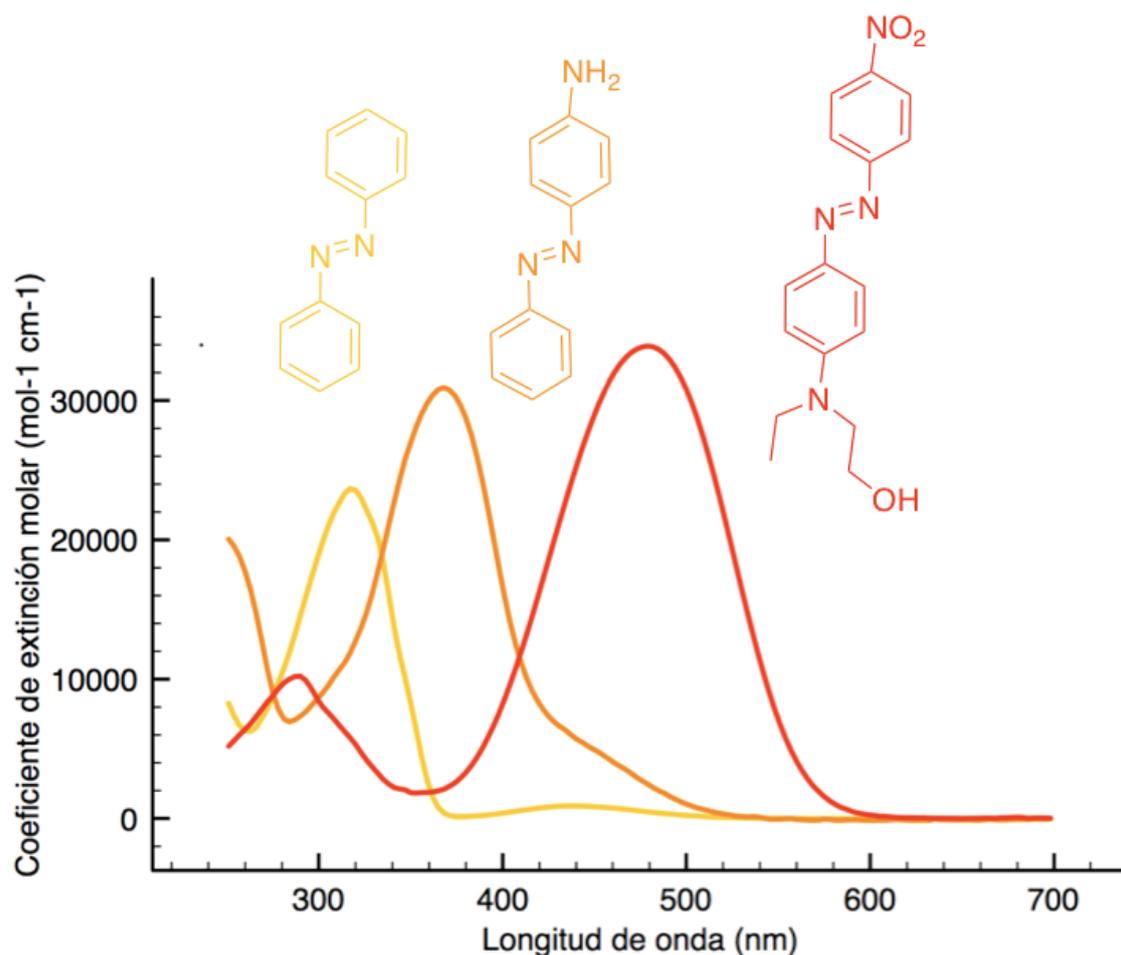


Figura 11: Moléculas de azobenceno clasificadas de acuerdo al criterio de Rau: tipo azobenceno (azobenceno sin sustituir), tipo amino-azobenceno y tipo pseudo-estilbena. Espectros de absorción medidos en disolución (En color en la versión digital).

Cuando los cromóforos azobenceno son irradiados en sus bandas de absorción, estos experimentan, como se ha mencionado, isomerizaciones fotoinducidas entre los estados *trans* y *cis*. Estos ciclos de isomerización fotoinducidos se producen sin fatiga en condiciones de iluminación moderada. La eficiencia de conversión fotoinducida entre los dos isómeros así como el ritmo de isomerización térmica desde el estado *cis*, inestable, al *trans*, termodinámicamente estable, están también fuertemente influidos por los sustituyentes de la molécula de azobenceno. Así por ejemplo los cromóforos tipo azobenceno, sin sustituir, tienen tiempos de vida típicamente de varias horas, los tipo amino-azobenceno tienen tiempos de vida de minutos y los tipo pseudo-estilbena del orden de segundos o incluso menos. Ya se ha mencionado que la molécula sufre, al isomerizar, cambios radicales en la forma y dimensiones moleculares. En la Figura 12a se presenta la geometría

y las distancia típicas del cromóforo azobenceno en los estados *trans* y *cis*. Mientras que la molécula en estado *trans* presenta una forma alargada siendo la distancia entre los carbonos en posición para de entorno a 1 nm, esta se reduce drásticamente a 0,55nm para el isómero *cis*.

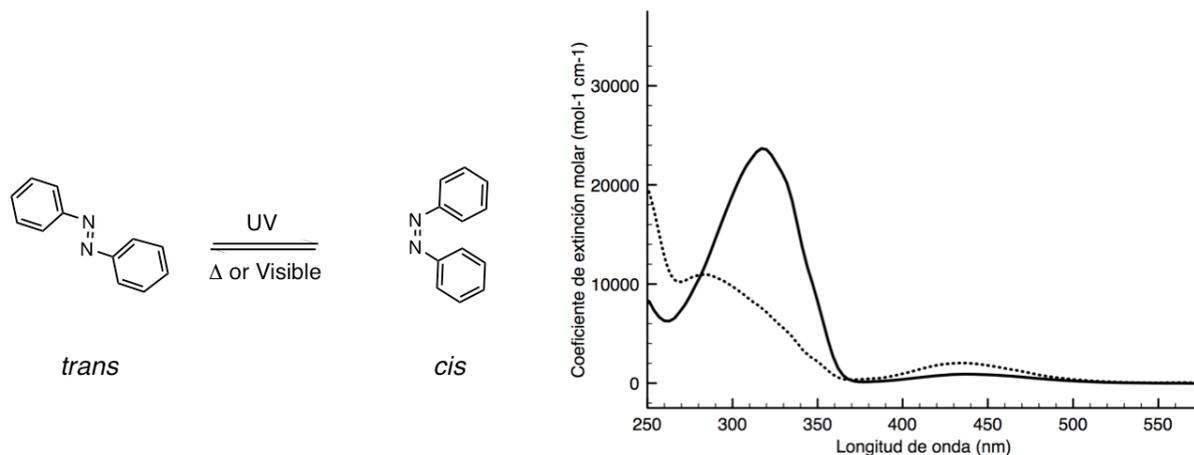


Figura 12: (a) Estructura de los isómeros *trans* y *cis*. (b) Espectro de absorción de disoluciones ricas en isómeros *trans* y *cis*. Esta última disolución se obtiene por irradiación de la disolución con UV (En color en la versión digital).

Más allá de las diferencias geométricas entre los dos isómeros, se producen además grandes cambios en la estructura electrónica de la molécula que repercuten por ejemplo en el momento dipolar de cada uno de isómeros. Así por ejemplo, mientras que el isómero *trans* del cromóforo no sustituido no tiene momento dipolar, el isómero *cis* presenta un momento dipolar de aproximadamente 3 Debye. Una consecuencia directa de los cambios en la estructura electrónica es el cambio drástico que se produce en los espectros de absorción de estos sistemas tras la irradiación tal y como se muestra en la Figura 12b. De esta manera, la banda asociada a transición $n - \pi^*$ del isómero *cis* esencialmente permanece en la misma posición que la del isómero *trans*, sin embargo es mucho más intensa para el *cis*. Por contra la banda de absorción asociada a la transición $\pi - \pi^*$ del isómero *cis* es mucho menos intensa y está desplazada a longitudes de onda menores con respecto a la banda homóloga del isómero *trans*.

Más allá de la sustitución del cromóforo, la arquitectura química del polímero y la forma en que el cromóforo se incorpora al material, bien disperso o bien químicamente unido, de manera covalente o no covalente, tienen también gran influencia en la eficiencia de isomerización y en la dinámica de reorientación molecular. También la morfología del material que alberga el cromóforo influye de manera importante en la eficiencia de la isomerización fotoinducida. Así esta está fuertemente inhibida en el estado sólido en comparación con la isomerización en solución debido fundamentalmente a la falta de volumen

libre en el primero. Más allá de estas constricciones debidas a impedimentos estéricos, la tendencia de estos cromóforos a formar agregados constituidos por varias moléculas vecinas tienen gran impacto en las propiedades de isomerización del azobenceno. Así un empaquetamiento compacto de los cromóforos resulta en muchas ocasiones en la formación de agregados moleculares cuyos estados de energía son diferentes a los de la molécula aislada y por tanto presenta diferente espectro de absorción además de inhibir fuertemente los movimientos moleculares, incluida la isomerización [Ya2009]. Todos estos aspectos microscópicos tienen obviamente también reflejo directo en la respuesta macroscópica fotoinducida del material por lo que el control de la química y del procesado del material son de capital importancia para tener una respuesta fotoinducida optimizada.

3. Arquitecturas macromoleculares

La forma alargada de la molécula de azobenceno, como se ha mencionado antes, hace de estos cromóforos, moléculas adecuadas para la preparación de sistemas poliméricos que presentan fases cristal líquido. Así por ejemplo, la polimerización de monómeros con unidades azobenceno da lugar a homopolímeros fotodireccionables que generalmente presentan mesofases. El cromóforo puede incorporarse al material de muy diversas formas. Así por ejemplo, la unidad azobenceno puede formar parte integrante de la cadena polimérica dando lugar a polímeros de cadena principal (Figura 13a). Los grupos azobencenos pueden incorporarse como unidades que cuelgan de la cadena principal como sucede en los polímeros de cadena lateral. La unión del cromóforo a la cadena principal se lleva comúnmente a cabo a través de un espaciador flexible metilénico que favorece el desacoplamiento de la dinámica de la cadena principal de la del cromóforo (Figura 13b) tal y como demostraron inicialmente Wendorff y colaboradores [Eic1987]. Este desacoplamiento favorece la formación de fases cristal líquido de manera que la unión directa del grupo azobenceno o mediante espaciadores demasiado cortos (menores que seis carbonos) puede inhibir la formación de mesofases [Sh2003].

De manera tradicional estos polímeros de cadena lateral fotodireccionables han sido sintetizados mediante polimerización de los monómeros reactivos previamente funcionalizados con el grupo azobenceno. Así por ejemplo se han preparado homopolímeros tipo poliacrilato y polimetacrilato de cadena lateral (Figura 14a) a partir de los monómeros azobenceno correspondientes mediante polimerización radicalaria [An1999]. Se han explorado otros muchos sistemas empleándose el grupo azobenceno en combinación con otros monómeros, en muchas ocasiones promesogénicos para favorecer las propiedades cristal líquido del polímero pero que no presentan respuesta a la luz, tratando de esta manera de modular y optimizar las propiedades del material (Figura 14b). Además de la polimerización radicalaria convencional descrita, el advenimiento de las técnicas de polimerización

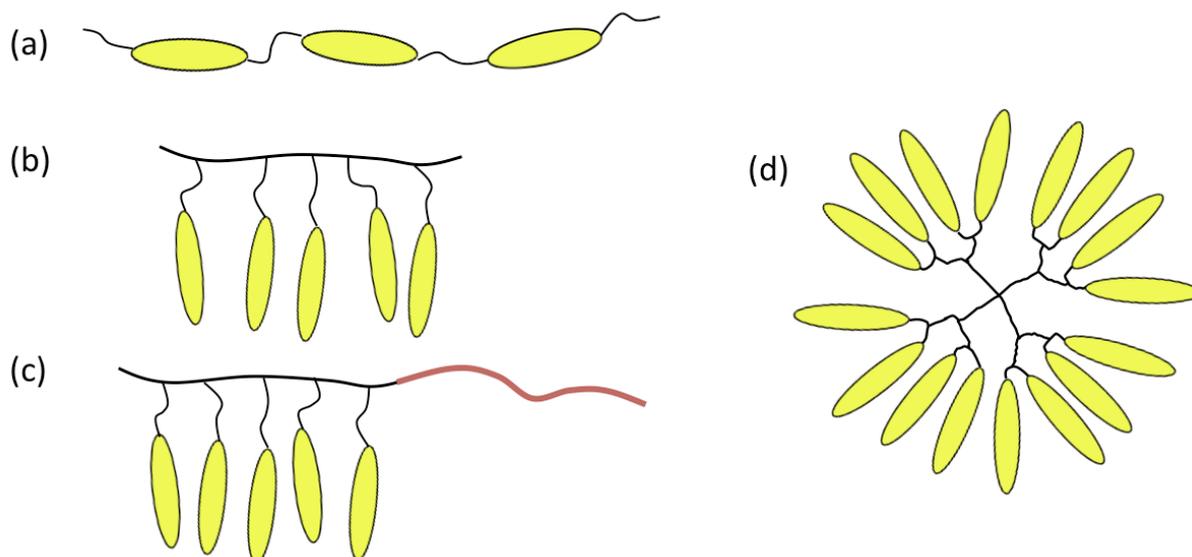


Figura 13: Polímeros cristal líquido de (a) cadena principal, (b) cadena lateral. (c) Copolímero bloque. (d) Dendrímico (En color en la versión digital).

controlada y las químicas *click* ha facilitado enormemente el acceso a macromoléculas monodispersas y con estructura controlada como es el caso de los copolímeros bloque. Estos sistemas presentan segregación de fase en la microescala lo que ha resultado de gran interés en diferentes campos de aplicación como se verá a lo largo de esta revisión (Figura 13c).

Este mismo tipo de monómeros con grupos reactivos acrilato ha sido ampliamente empleados para la obtención, desde el estado sólido, de películas delgadas de polímeros cristal líquido mediante fotopolimerización *in situ* [Br1989]. En este caso, los monómeros como los que se muestran en la Figura 15a, se mezclan con un pequeño porcentaje de fotoiniciador. La orientación del director en este estado de bajo peso molecular puede ser fácilmente obtenida mediante diferentes campos externos (superficies de alineamiento, campos eléctricos, magnéticos, incluso luz). Una vez alcanzada la orientación deseada esta se congela mediante la aplicación de radiación actínica que produce la escisión del fotoiniciador generándose radicales que disparan el proceso de polimerización de los monómeros. Mientras que el uso de monómeros con un único grupo reactivo resulta en polímeros de cadena lateral, la inclusión de moléculas funcionalizadas con dos o más grupos reactivos resulta en la formación de redes poliméricas entrecruzadas. Dependiendo del grado de entrecruzamiento se habla de elastómeros, para sistemas con un grado bajo de entrecruzamiento, o redes poliméricas, con un alto grado de entrecruzamiento entre cadenas vecinas (Figura 15b).

Otras aproximaciones sintéticas alternativas a la polimerización radicalaria, empleadas para la obtención de polímeros de cadena lateral ha sido la transesterificación en fundido de

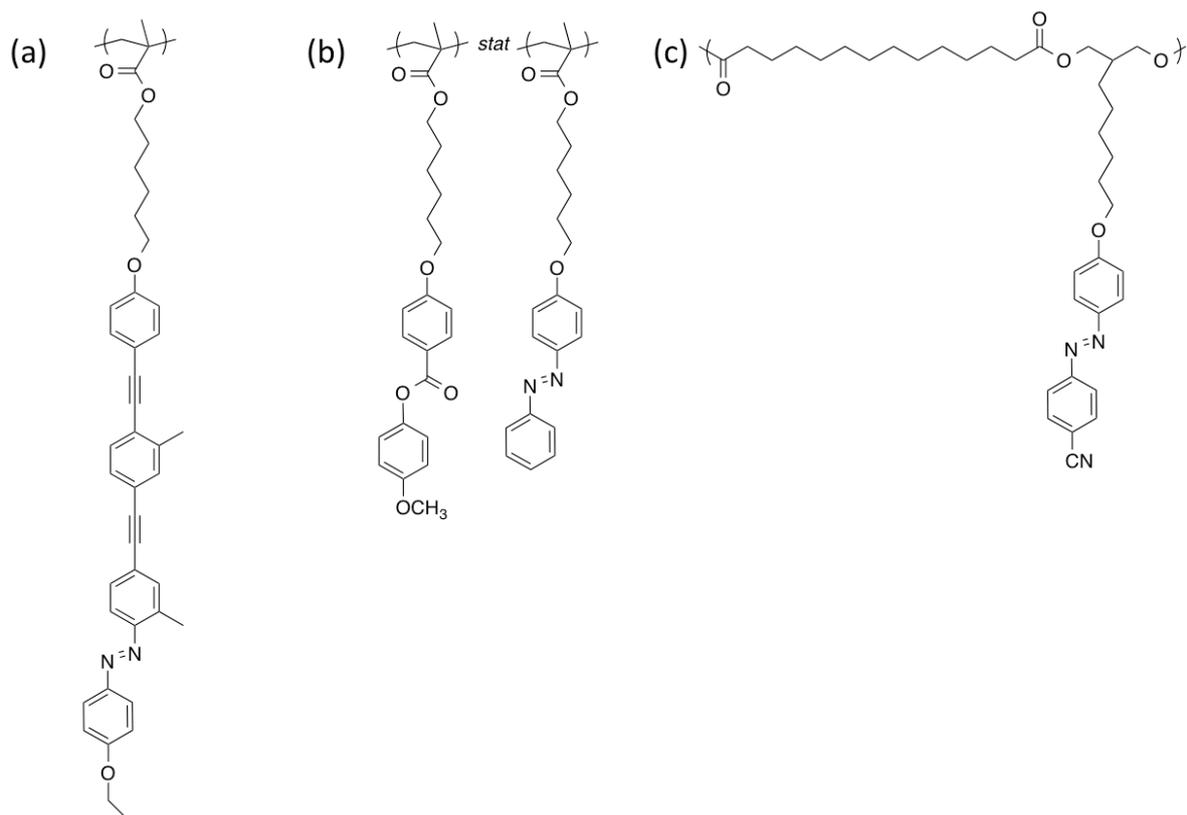


Figura 14: (a) Polimetacrilato de cadena lateral funcionalizado con azotolano. (b) Copolímero estadístico de azobenceno y un monómero mesógeno sin respuesta a la luz. (c) Poliéster de cadena lateral funcionalizado con grupo azobenceno.

diésteres y dioles funcionalizados con azobenceno. Con esta estrategia sintética el grupo del profesor Soeren Hvilsted ha preparado familias homólogas de poliésteres funcionalizados con grupos laterales azobenceno con propiedades cristal líquido y una comportamiento fotoinducido con gran riqueza fenomenológica (Figura 14c) [Hv1995].

Si bien las arquitecturas poliméricas más empleadas han sido las arriba descritas de cadena lineal con grupos funcionales laterales, otras más sofisticadas, como las estructuras hiperramificadas o las estructuras dendríticas han sido también exploradas para la preparación de sistemas macromoleculares con respuesta fotoinducida y mesomorfismo (Figura 13d) [J2014, HA2010, HA2011].

Como se ha descrito, los sustituyentes del cromóforo y la arquitectura macromolecular juegan un papel muy relevante en la respuesta del sistema a la luz, no obstante, el modo mediante el cual el cromóforo se une a la estructura polimérica es de también gran importancia para la respuesta del sistema. En gran cantidad de ocasiones el cromóforo de partida está provisto de grupos reactivos de manera que se incorpora directamente al la reacción de polimerización tal y como se ha descrito ya anteriormente. Una estrategia alternativa, ampliamente explorada en los últimos años ha sido la postfuncionalización

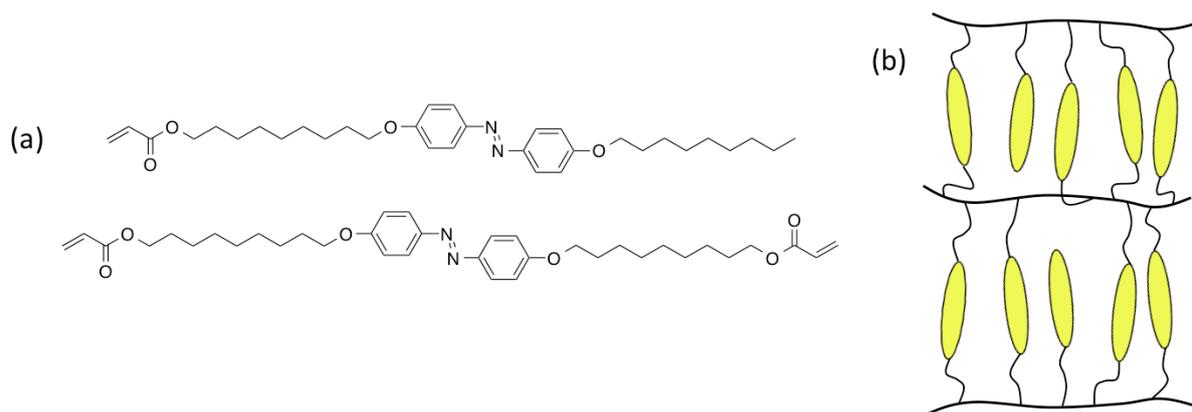


Figura 15: (a) Mesógenos reactivos basados en azobenceno. (b) Red polimérica. (En color en la versión digital).

con cromóforos azobenceno de estructuras poliméricas previamente sintetizadas. La arquitectura polimérica de partida puede estar provista de grupos específicos que pueden funcionalizarse con cromóforos bien a través de una unión covalente (e.g.: mediante química *click*) o bien uniendo el grupo azobenceno con el andamiaje polimérico a través de interacciones no covalentes tales como puentes de hidrógeno o halógeno, así como enlaces iónicos. Esta aproximación de preparación de materiales a través de interacciones no covalentes ha abierto recientemente nuevas posibilidades en la síntesis de nuevos sistemas fotodireccionables ya que permite acceder a nuevos materiales de manera modular, sencilla y con un esfuerzo sintético reducido [Pr2012, dB2013, dB2014, Co2014].

4. Efectos fotoinducidos

Los grandes cambios conformacionales que exhibe al isomerizar la molécula de azobenceno afectan de manera importante al material que la alberga produciendo modificaciones en este a escalas de longitud muy dispares. Así, la matriz polimérica se ve modificada a escala nanoscópica debido a los cambios en el entorno molecular inmediato inducidos por la isomerización. A mayor escala, la aplicación de luz sobre estos sistemas puede inducir reorientaciones del director en determinadas direcciones o cambios en el grado de orden pudiéndose inducir transiciones a otras fases cristal líquido con distinto grado de orden, incluso al estado isótropo. Estas reorganizaciones drásticas del material se manifiestan macroscópicamente como cambios de las propiedades ópticas o mecánicas del sistema lo que ha sido estudiado en la búsqueda de aplicaciones para estos sistemas.

Un fenómeno fotoinducido ampliamente estudiado en estos sistemas con azobenceno ha sido la generación de anisotropía mediante luz polarizada. La irradiación de estas moléculas con luz de longitudes de onda correspondientes a la región de solapamiento de las bandas de absorción de los dos isómeros, da como resultado la interconversión eficiente

y repetida entre los dos isómeros. Las reglas de selección del proceso de absorción determinan que la probabilidad de transición cuando se emplea luz linealmente polarizada es proporcional al coseno al cuadrado ($\cos^2 \theta$) del ángulo θ entre el campo eléctrico de la luz empleada y la dirección del dipolo de transición de la molécula de azobenceno que generalmente está orientado alrededor del eje largo molecular en el caso del isómero *trans*. De esta manera, si un conjunto de moléculas de azobenceno con sus ejes largos distribuidos al azar, se irradia con luz linealmente polarizada, aquellos cromóforos que tengan sus ejes largos orientados cercanos a la dirección del campo eléctrico de la luz, tendrán mayor probabilidad de absorción y por tanto también mayor probabilidad de sufrir una isomerización fotoinducida al estado *cis*. Las moléculas que sufran esta isomerización se encontrarán en un estado, el estado *cis*, en el cual la molécula podrá absorber la luz empleada y volver de nuevo a isomerizar de vuelta al estado *trans* de origen. Es más, como ya se ha mencionado, a temperatura ambiente el isómero *cis* es termodinámicamente inestable de modo que esta isomerización de vuelta al estado *trans* puede producirse también térmicamente incluso en oscuridad. En el transcurso de estos ciclos de isomerización *trans-cis-trans*, los cromóforos sufren reorientaciones a nivel molecular interaccionando con su entorno inmediato, también dinámico, de manera que la orientación final tras cada uno de estos ciclos puede diferir de la inicial. Si la orientación final alcanzada por un cromóforo, tras uno de estos ciclos, está en torno a la dirección ortogonal a la de la polarización de la luz empleada para la excitación óptica, la probabilidad de absorción de luz decaerá fuertemente, de acuerdo a las reglas de selección mencionadas arriba, y por tanto su probabilidad de isomerizar y reorientarse también será baja. En este escenario la molécula no sufre ciclos de isomerización *trans-cis-trans* y no experimentará, al menos de manera directa, reorientaciones fotoinducidas pudiendo permanecer orientada, en ausencia de difusión rotacional de la molécula, en la orientación adquirida tras el último ciclo de isomerización. Como resultado de estas reorientaciones fotoinducidas de moléculas individuales, el conjunto adquiere una orientación molecular preferente con los ejes largos moleculares orientados estadísticamente alrededor del plano perpendicular a la dirección de polarización de la luz empleada (Figura 16). Esta distribución orientacional anisótropa de las moléculas tiene reflejo en las propiedades macroscópicas del sistema, en particular sus propiedades ópticas. Dada la forma alargada de la molécula de azobenceno en el estado *trans* y su conjugación electrónica en la dirección del eje largo molecular, la polarizabilidad electrónica de este isómero es fuertemente anisótropa. Los electrones en presencia de un campo eléctrico (por ejemplo el de la luz) tienen mayor facilidad para desplazarse largas distancias dentro de la molécula en la dirección del eje largo de esta que en la dirección perpendicular de modo que la polarizabilidad es fuertemente anisótropa (mayor en la dirección del eje largo del isómero *trans*). Esto unido a la distribución orientacional inducida por la luz hace que el sistema presente anisotropía óptica en las

regiones que han sido irradiadas. En sistemas reales existe difusión rotacional de las moléculas en un microentorno que es también dinámico, lo que tiende a eliminar la orientación molecular fotoinducida. Esta reorientación al azar es muy acusada en sistemas en solución dada la libertad que tiene la molécula para rotar. Esta libertad puede reducirse de manera importante, embebiendo las moléculas de azobenceno en una matriz sólida, por ejemplo un polímero que puede inhibir de manera importante la reorientación molecular estabilizando de esta manera la orientación fotoinducida alcanzada. Esta estabilización es especialmente notable en sistemas que presentan fases cristal líquido. En estos casos las interacciones cristal líquido entre moléculas vecinas inhiben fuertemente la reorientación al azar quedando la molécula orientada con sus vecinas alrededor de la dirección de orientación preferente definida por el director (\mathbf{n}). Es más, los efectos cooperativos entre mesógenos pueden reforzar la orientación molecular fotoinducida teniendo lugar en ocasiones fenómenos de amplificación de orden molecular que se reflejan macroscópicamente en altos valores de anisotropía óptica (del orden de 0,2-0,4 típicamente) y crecimientos de esta también en oscuridad [Ma2007, Hv2009, Bl2014]. Si bien la orientación con luz suele hacerse con haces láser continuos, también se ha explorado la orientación con pulsos de nanosegundos [Ci2000, Fo2008].

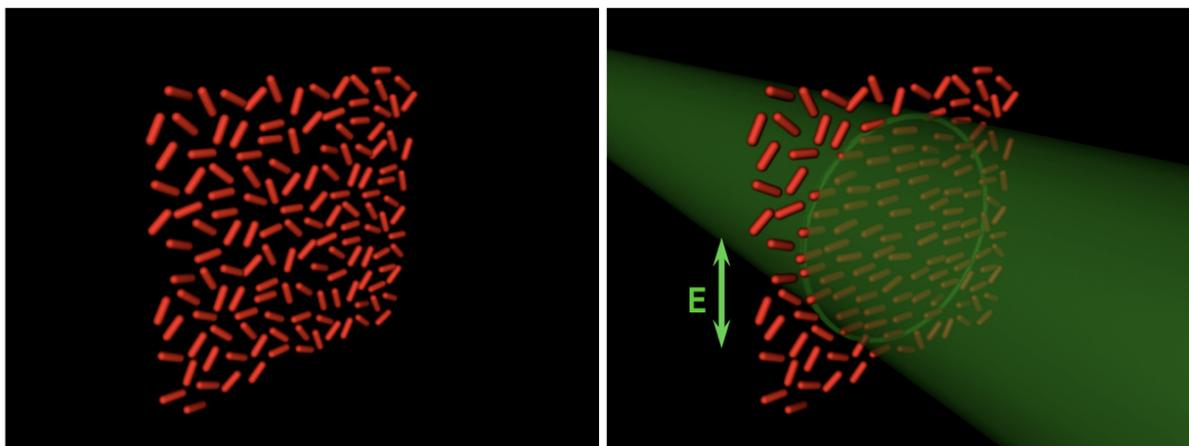


Figura 16: Fotoalineamiento de cromóforos azobenceno. (Adaptado de [Hv2009], con permiso de Royal Society of Chemistry) (© (2009) Royal Society of Chemistry) (En color en la versión digital).

Particularmente ventajoso es para muchas aplicaciones el hecho que la orientación fotoinducida alcanzada durante la irradiación con luz polarizada es reversible. Por un lado, el calentamiento del material por encima de determinada temperatura, por ejemplo el punto de aclaramiento del sistema cristal líquido, puede conferir suficiente movilidad molecular como para eliminar o borrar el estado de orientación preferente inducido previamente por la luz. Por otro lado es posible modificar la orientación mediante el uso de luz con diferente polarización a la inicialmente empleada induciéndose con el tiempo de

exposición una nueva orientación preferente distinta a la original y prescrita por la luz empleada en esta nueva irradiación. Esta capacidad de redirigir ópticamente o eliminar completamente la orientación preferente del material como sucede en el caso del borrado por temperatura, hace que estos materiales puedan ser reutilizados en múltiples ocasiones, propiedad que es de gran interés en muchas aplicaciones.

La capacidad de estos materiales para capturar información de la dirección de polarización de la luz mediante la generación de anisotropía en el sistema atrajo gran interés en el ámbito del almacenamiento óptico de información. La orientación fotoinducida de los cromóforos puede ser transferida a otros objetos anisótropos (nano o microscópicos) como por ejemplo, nanotubos o fases de cilindros en copolímeros bloque. Esto último ha despertado gran interés ya que estas fases pueden emplearse como máscaras litográficas para generación de patrones nanoscópicos de gran interés en nanolitografía tal y como se detallará más adelante.

Más allá de los efectos orientacionales, los materiales con azobenceno pueden capturar patrones de luz en forma de estructuras de relieve superficial. Este tipo de redes de relieve, como se ha comentado en la primera sección, son de utilidad en la preparación de elementos difractivos o estructuras plasmónicas. La aparición de estas redes de relieve superficial en polímeros amorfos de cadena lateral fue reportada casi simultáneamente por dos grupos de investigación, el de Kumar y Tripathy, y el de Rochon y Nathansohn, a mediados de los años noventa [Ki1995, Ro1995]. Tras irradiar películas delgadas del polímero, a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de este, con un patrón holográfico de luz en las bandas de absorción del azobenceno, se observó la aparición de estructuras de relieve superficial con los mismo motivos geométricos que el patrón de luz empleado. Los periodos típicos de las redes de relieve generadas están en el rango de la micra y modulaciones de la profundidad de la estructura del orden de cientos de nanómetros todo ello con potencias de irradiación relativamente bajas por debajo de los 100mW/cm^2 y tiempos de exposición de decenas de segundos (Figura 17a). La aparición de estas redes se asocia no solamente a la exposición a patrones de intensidad de luz sino también a patrones de polarización, es decir modulaciones espaciales de la polarización de la luz, incluso cuando la intensidad de luz es uniforme en la película tal y como sucede cuando se hacen interferir en la muestra, a pequeño ángulo, dos haces de luz coherente de igual intensidad pero con estados de polarización ortogonales, por ejemplo luz circularmente polarizada dextro y levógira [V1999, Sa2000a, Sa2000b, Sa2001].

Algunos de los mecanismos contemplados para tratar de explicar la generación de redes de relieve incluyen la formación de gradientes de presión en el material inducidos por la isomerización fotoinducida, gradientes de campo eléctrico, difusión anisótropa de moléculas o interacciones dipolares entre cromóforos. Pese a los grandes esfuerzos llevados a cabo en el campo, no se cuenta en la actualidad con un modelo microscópico que de cuenta de

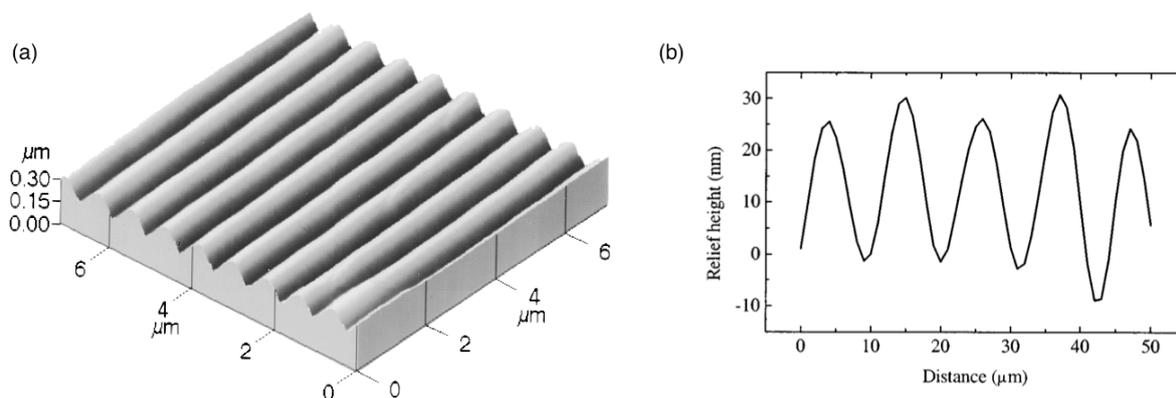


Figura 17: (a) Topografía de una superficie fotogenerada en un polímero con azobenceno mediante un patrón holográfico de intensidad con luz verde. (Reproducido de [Ki1995], con permiso de AIP Publishing.) (© (1995) AIP Publishing) (b) Topografía de una superficie fotogenerada en un polímero con azobenceno mediante un patrón holográfico de intensidad con luz roja mediante procesos bifotónicos. (Reproducido de [Sa2000a], con permiso de AIP Publishing) (© (2000) AIP Publishing).

toda la fenomenología encontrada en los diferentes sistemas. Si bien gran parte del trabajo en este campo se ha hecho en polímeros amorfos, dada su buena transparencia, las redes de relieve superficial han sido también fotogeneradas en películas delgadas de polímeros cristal líquido con azobenceno (Figura 17b) [Ho1999, Sa2000a]*. Estos materiales, debido a su mesomorfismo, presentan fenomenología adicional tales como formación y crecimiento sustancial de la modulación de profundidad en redes una vez ha cesado la iluminación. Estos aspectos particulares de la mesofases, no presentes en los materiales amorfos, añaden un grado de complejidad adicional a tener en cuenta a la hora de modelizar los mecanismos subyacentes al fenómeno de migración de cadenas poliméricas inducida por luz que da lugar al relieve. Es necesario mencionar en cualquier caso que, como norma general, se requieren potencias mucho mayores en polímeros cristal líquido con azobenceno, en comparación con sistemas homólogos amorfos, para obtener modulaciones de relieve similares. En ocasiones incluso la fase cristal líquido inhibe totalmente la generación de relieve. Como consecuencia el interés aplicado de este fenómeno de inducción de relieve fotoinducido se ha centrado fundamentalmente en los sistemas poliméricos amorfos. Con estos últimos sistemas se están desarrollando metodologías para la generación de patrones de gran área de interés en la preparación de estructuras fotónicas [Pr2013].

Otra propiedad que ya ha sido mencionada, y que es de gran interés aplicado y versatilidad en el campo de los polímeros con azobenceno, es la variación del orden mesógeno inducido por luz. Esta propiedad tiene su origen en los grandes cambios conformacionales que experimentan las unidades azobenceno al isomerizar. Así por ejemplo, la irradiación en el rango UV generalmente da lugar a una población masiva de isómeros *cis* en el material.

La forma curvada, desfavorable para la formación de mesofases, hace que la irradiación de materiales cristal líquido con azobenceno, produzca generalmente transiciones del material a fases con menor grado de orden, incluso a la fase isotrópica. Esto produce cambios en las propiedades del material, siendo obvio a simple vista el cambio de transparencia. Así, un polímero cristal líquido con azobenceno suele presentar en la mesofase una estructura de dominios micrométricos orientados al azar que macroscópicamente aparecen en su conjunto como un material que dispersa fuertemente la luz. Al ser irradiado con luz UV, puede producirse una transición al isotrópico desapareciendo estos dominios ópticamente anisótropos, tornándose el material transparente [Sa2003]. Por otro lado, la generación de desorden puede afectar también fuertemente a las propiedades mecánicas de los materiales [Br1991]. Debido al acoplamiento entre los grupos mesógenos a la cadena principal del polímero, la reducción del orden y movilidad generada en el sistema mediante la irradiación con luz puede inducir tensiones en el material, deformaciones y movimientos en el material (Figura 18). Mediante un procesamiento adecuado de los materiales y un control de las condiciones de irradiación, estas deformaciones pueden ser programadas con gran precisión convirtiéndose estos materiales en candidatos prometedores para la preparación de actuadores mecánicos de aplicación en sistemas de microfluídica, robótica blanda, óptica adaptiva o háptica [I2007, Fl2013].

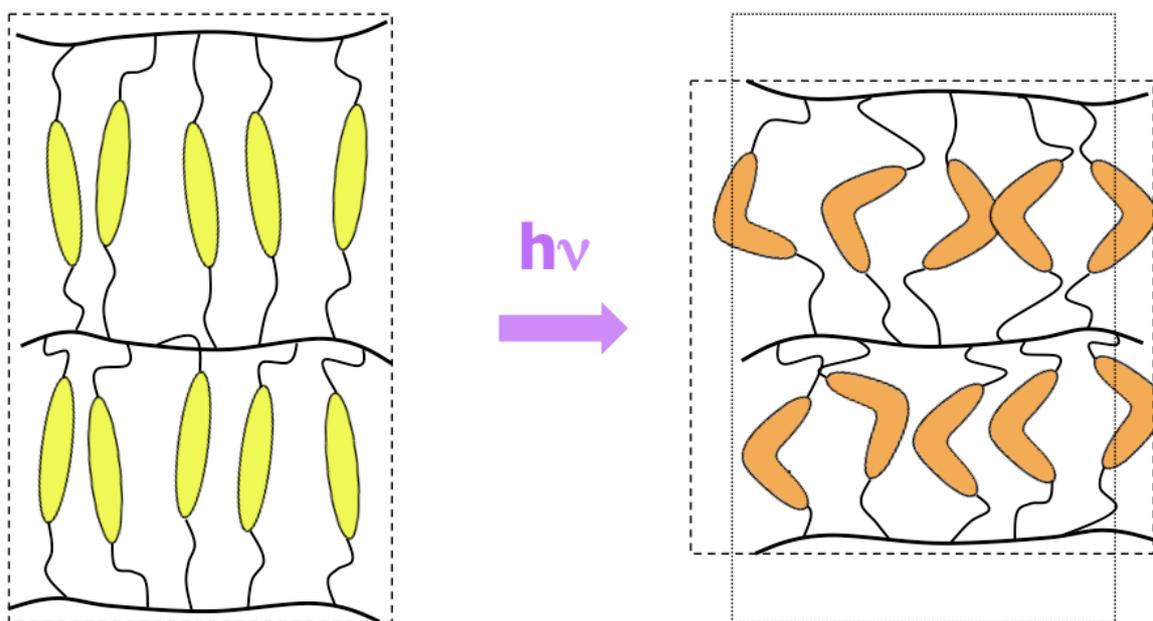


Figura 18: Representación esquemática del desorden fotoinducido en redes poliméricas cristal líquido y deformación macroscópica asociada (En color en la versión digital).

Resumiendo esta sección, la irradiación de sistemas poliméricos con azobenceno da lugar a cambios en el material a diferentes escalas de longitud, desde la microscópica a la

macroscópica. La existencia de mesomorfismo en estos sistemas confiere adicionalmente propiedades aumentadas a través de los fenómenos cooperativos que se encuentran en este tipo de sistemas cristal líquido. Por todo esto y por su potencial interés en el ámbito de diferentes áreas de aplicación, estos materiales han sido y siguen siendo objeto de intenso estudio y fuente inagotable de nueva fenomenología. En las secciones que siguen van a presentarse más en detalle estos efectos fotoinducidos en estos materiales en el marco de las principales aplicaciones sobre las que se trabaja.

5. Aplicaciones

5.1 Almacenamiento óptico de información

La sociedad digital moderna requiere de sistemas eficaces para la gestión de cantidades enormes de información. Esta tiene que generarse, transmitirse y almacenarse de manera rápida y segura. El desarrollo de nuevos materiales y tecnologías relacionadas con estos ha sido un elemento clave en el desarrollo de esta sociedad de la información y la comunicación. Un ejemplo paradigmático ya mencionado al principio de esta revisión es el de los sistemas fotolitográficos cuyo desarrollo ha permitido continuar aumentando la cantidad de transistores por unidad de área en circuitos integrados de acuerdo a la ley de Moore [Mo1998]. Otro pilar fundamental en esta revolución digital reside en la implementación de sistemas eficientes para almacenar la información generada. Actualmente los sistemas más empleados son los discos duros magnéticos, las memoria de estado sólido y los discos ópticos. El método de almacenamiento es diferente en cada caso si bien siempre consiste en el cambio local de una propiedad (eléctrica, magnética, óptica,...) de un material o de un dispositivo. Las tecnologías han coexistido durante años si bien el uso de una u otra ha venido dictado en cada momento por factores económicos, capacidad necesaria, estabilidad requerida, o velocidad de acceso.

Centrándonos en los sistemas ópticos convencionales, tipo disco, estos almacenan la información como cambios locales de una propiedad óptica (absorción, reflectividad) siguiendo un camino espiral en el disco. Muchos de ellos hacen uso de materiales que, como los azobenceno, pueden registrar propiedades de la luz en forma de cambios en sus propiedades ópticas. Así en los discos escribibles, la información se escribe generando esos cambios de propiedad óptica con la ayuda de un haz láser focalizado. La información se recupera empleando ese mismo láser con menor potencia u otro láser con otra longitud de onda de manera que la lectura no afecte a la información previamente registrada y analizando la luz reflejada en cada punto de la espiral. Una limitación fundamental a la hora de aumentar la capacidad de este tipo de registro óptico es el tamaño mínimo alcanzable cuando un haz de luz es focalizado. La difracción limita el tamaño mínimo del haz al ser focalizado (disco de Airy) siendo proporcional este tamaño a la longitud

de onda de la luz empleada. Así, una estrategia, que ha sido empleada para aumentar la capacidad de almacenamiento de estos sistemas, consiste en el uso de fuentes de luz con longitudes de onda cada vez más pequeñas. Así las diferentes generaciones de discos introducidas en el mercado han empleado diferentes longitudes de onda con el *Compact Disc* (CD) empleando luz de 780 nm, el *Digital Versatile Disc* (DVD) con luz de 650 nm y el *blu-ray* (BR) con 405 nm. Los materiales con azobenceno despertaron gran interés en este ámbito del almacenamiento de información por la posibilidad que presentan para introducir cambios locales mediante luz siendo estos efectos reversibles y modulables. Tal y como ya se ha comentado la irradiación de materiales con azobenceno con luz linealmente polarizada puede generar anisotropía óptica, una propiedad que puede emplearse para registrar información. Dado que la magnitud de la anisotropía inducida en el material con luz depende de las condiciones de iluminación, se propuso en estos sistemas la grabación de una “escala de grises” de valores de anisotropía como una herramienta para aumentar la capacidad más allá del esquema clásico de ceros y unos de los discos convencionales. Con esta estrategia de escala de grises puede registrarse un grado diferente de anisotropía en cada punto del disco óptico con azobenceno, en lugar de ceros y unos, lo que podría suponer un notable aumento de la capacidad de almacenamiento del sistema así como del ritmo de acceso a los datos [Ha2001, Bl2014].

Una tecnología de almacenamiento óptico alternativo a la bidimensional de los discos ópticos descritos es la basada en holografía. Esta técnica puede hacer uso del volumen completo de una lamina gruesa (de cientos de micras a varios milímetros) de material fotosensible aumentando de manera drástica la capacidad de un solo soporte tipo disco. Adicionalmente, las técnicas holográficas son capaces de registrar y leer páginas completas de información con cientos de miles de bits en una única iluminación aumentando de manera radical el ritmo de transferencia de datos con respecto a las tecnologías bidimensionales de discos ópticos convencionales descritas arriba [Ha2001, Hv2009].

Para el registro de información, la holografía hace uso de dos haces de luz láser coherentes que se hacen interferir en el material de registro. Uno de los haces (haz señal) porta la información mediante un frente de ondas modulado espacialmente. El segundo haz (haz de referencia) no porta información y generalmente está por lo tanto sin modular (frente de ondas plano). Los dos haces se hacen incidir con cierto ángulo en la misma región del material fotosensible de modo que se genera un patrón de interferencia que es capturado por el material como un cambio de una propiedad física, por ejemplo absorción o índice de refracción (Figura 19a). Para recuperar la información registrada, se hace incidir sobre la muestra, un haz de referencia, lo que hace aparecer un haz difractado que porta la información del haz espacialmente modulado que se empleó en el registro del holograma (Figura 19b).

Cuando el registro holográfico se lleva a cabo en todo el grosor de películas de mate-

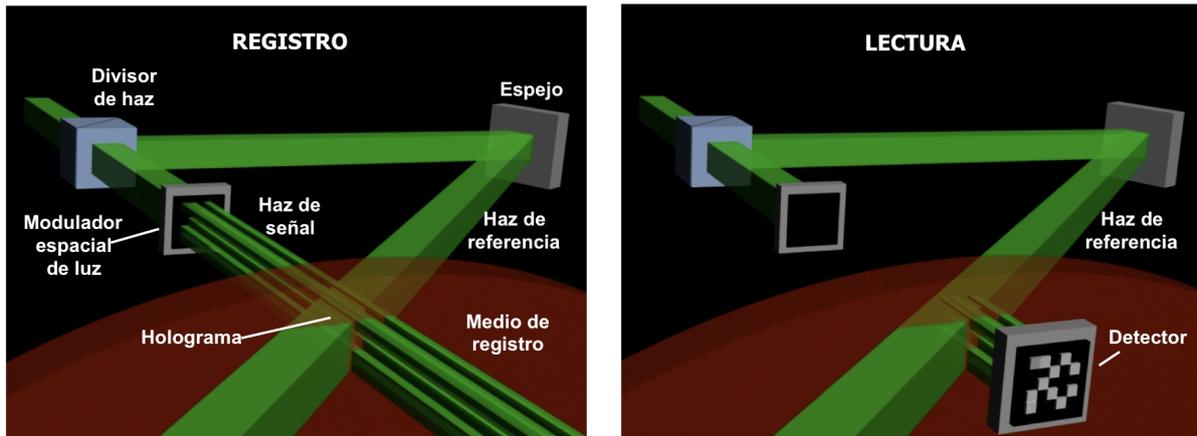


Figura 19: Representación esquemática de un sistema de registro holográfico. Registro (izda) y lectura (dcha) del holograma. (Adaptado de [Hv2009], con permiso de Royal Society of Chemistry) (© (2009) Royal Society of Chemistry) (En color en la versión digital).

rial fotosensible de cientos de micras o de algún milímetro, pueden explotarse mejor las ventajas de esta técnica de almacenamiento. Con estos espesores, aparece el fenómeno de selectividad angular en estos hologramas por el cual el haz difractado solo es detectado en un ángulo determinado por la ley de Bragg [Ko1969]. Una ligera desviación de este ángulo resulta en la pérdida importante de la intensidad difractada. Esta característica, específica de las redes gruesas, permite registrar múltiples hologramas cada uno en un ángulo distinto, y que pueden contener diferentes páginas de información, en un mismo volumen. Esta capacidad de registro a diferentes ángulos se conoce como multiplexado de hologramas. Cada uno de los hologramas registrados en un mismo volumen puede ser recuperado de manera independiente iluminando con el haz de referencia a distintos ángulos. A diferencia de las técnicas convencionales de almacenamiento óptico, tipo CD, basadas en el registro bidimensional el registro holográfico permite hacer uso de volumen del material a través de esta técnica de multiplexado lo que aumenta de manera radical la capacidad de almacenamiento de un disco. Pese a que las ventajas de la técnica son obvias, la penetración de esta técnica en el mercado no ha cristalizado y se ha ido retrasando principalmente debido a la falta de materiales adecuados que cumplan con los exigentes requerimientos de esta aplicación. Fundamentalmente, un buen material holográfico debería presentar muy bajos niveles de difusión de luz; baja absorción en la longitud de onda de registro de modo que el haz de registro pueda penetrar todo el espesor sin atenuarse notablemente; buena sensibilidad, presentando un gran cambio de la propiedad óptica con un bajo nivel de exposición a la luz; un amplio rango dinámico que permita registrar múltiples hologramas en el mismo volumen así como estabilidad de largo término [Hv2009].

En este contexto, los materiales con azobenceno presentan interesantes característi-

cas. Como ya se ha mencionado, estos materiales son capaces de cambiar localmente su birrefringencia cuando son expuestos a luz polarizada lo que los convierte en candidatos para esta aplicación. La gran flexibilidad en el diseño de los materiales que permite modificar desde el diseño del cromóforo al de la estructura polimérica, permite modular de manera muy controlada sus propiedades lo que los ha convertido en sistemas ampliamente estudiados para esta aplicación. Otro aspecto de interés que presentan los materiales con azobenceno es la posibilidad de borrar la información previamente registrada en el material mediante temperatura o por medios ópticos.

Históricamente, los primeros trabajos realizados en el campo de los polímeros con azobenceno para esta aplicación fueron llevados a cabo en sistemas consistentes en cromóforos azobenceno dispersos en una matriz polimérica amorfa. En este caso la anisotropía óptica fotoinducida era poco estable debido a la difusión rotacional de los cromóforos en la matriz polimérica. Con el fin de mejorar la estabilidad de la anisotropía registrada, se exploró la influencia que tiene la unión covalente del cromóforo a la cadena polimérica como unidades laterales. En general esta unión tiene un efecto positivo en la estabilidad de la anisotropía, si bien el resultado es muy dispar dependiendo del tipo de unión. Es más el tipo de unión afecta de manera drástica a la morfología del material. Así la longitud del espaciador que une el cromóforo a la cadena principal influye fuertemente, como se ha comentado antes, en la fase del material pudiendo, pequeños cambios de longitud de este, determinar si el material presenta fases amorfas o cristal líquido. De esta manera, la inclusión de espaciadores largos flexibles permite desacoplar efectivamente la dinámica de la cadena principal y la de los cromóforos lo que conduce generalmente a materiales que presentan mesofases y que generalmente son capaces de registrar valores de anisotropía fotoinducida mayores y más estables. La existencia de interacciones cristal líquido entre mesógenos facilita la estabilidad de la anisotropía fotoinducida e incluso puede conducir a una amplificación del orden alcanzado con luz, incluso cuando la iluminación ya ha terminado.

Paradigma de este tipo de arquitectura polimérica son los homopolíésteres mostrados en la Figura 14c sintetizados por el grupo del profesor Hvilsted. Estos presentan comportamiento cristal líquido para ciertas longitudes de la cadena lateral incluso a temperatura ambiente. Debido a la presencia de cadenas metilénicas en la cadena principal estos materiales presentan temperaturas de transición vítrea por debajo de temperatura ambiente. A pesar de ello, estos sistemas son capaces de registrar valores estables de anisotropía óptica con gran sensibilidad, es decir bajos niveles de luz de excitación, todo ello achacado al carácter cristal líquido de los materiales.

Otra gran familia de materiales con azobenceno que ha sido ampliamente estudiada son los poli(metacrilatos) con unidades laterales azobenceno. Se han estudiado diversos homopolímeros derivados de azobenceno con este tipo de cadena que, provistos de un es-

paciador flexible adecuado entre la cadena principal y el cromóforo, resultan en materiales que presentan mesomorfismo. Al igual que los poliésteres estos sistemas pueden registrar valores grandes y estables de anisotropía fotoinducida [Rd2004]. Más allá de estos cromóforos de azobenceno modelo, la respuesta fotoinducida puede ser optimizada mediante un diseño adecuado de los sustituyentes.

En este sentido Ikeda y colaboradores prepararon polímeros de cadena lateral con unidades azotolano como cromóforo (Figura 14a). Mediante la unión de un grupo tolano a la unidad azobenceno se aumenta la conjugación electrónica del cromóforo resultante incrementando así la anisotropía de la polarizabilidad electrónica. El material con estos cromóforos que presentan una elevada anisotropía de forma, presenta fases cristal líquido. El material pudo registrar valores de birrefringencia de hasta 0,7 (a 633 nm) excediendo de manera muy amplia los valores típicos obtenidos en materiales convencionales con azobenceno [Ok2006]. Más allá de los polímeros lineales con unidades azobenceno laterales, se han planteado otras arquitecturas macromoleculares como las estructuras dendríticas que en general han resultado en valores de anisotropía en el mismo rango que los polímeros lineales antes descritos. En lo que respecta a la unión del cromóforo a la estructura polimérica, esta es en la gran mayoría de los casos covalente si bien se han explorado en los últimos años otras aproximaciones basadas en la unión no covalente, fundamentalmente mediante interacciones iónicas o de puentes de hidrógeno, de los cromóforos a la estructura polimérica, que ha dado lugar también a valores elevados y estables de la anisotropía óptica fotoinducida [dB2014].

Aunque los homopolímeros cristal líquido descritos resultan en materiales capaces de registrar valores altos y estables de anisotropía óptica, su empleo como medios para almacenamiento holográfico de volumen esta imposibilitado por el elevado coeficiente de extinción del cromóforo azobenceno en las longitudes de onda de registro. Este hecho limita la penetración de la luz a las primeras micras de película impidiendo la sensibilización del material en el resto del espesor. Adicionalmente, el carácter cristal líquido de los homopolímeros descritos da lugar a la aparición de dominios microscópicos con diferente orientación del director que redundan en niveles de difusión de luz muy altos que impiden su uso en esta aplicación. Con el fin de explotar los beneficios de la holografía de volumen han de prepararse películas transparentes del orden de cientos de micras que puedan ser sensibilizadas en todo su espesor. Para alcanzar este objetivo se emprendieron diferentes aproximaciones tratando de retener los beneficios que ofrecen la utilización de polímeros con fase cristal líquido para este tipo de aplicaciones. Estas aproximaciones fueron principalmente la copolimerización estadística como monómeros absorbentes, el uso de copolímeros bloque con un bloque azo o la mezcla directa de polímeros cristal líquido con respuesta a la luz en una matriz amorfa no absorbente y de buena calidad óptica. Así de esta manera se han estudiado diversos copolímeros al azar metacrílicos de cadena lateral

con un monómero azobenceno y un monómero mesógeno que no presenta absorción en las longitudes de onda de registro [Zi1998, Sj2007]. Como comonómeros del azobenceno se han empleado fenilésteres, cianobifenilos o tolanos que no presentan absorción en la longitud de onda de grabación y además dada su forma alargada pueden seguir el alineamiento fotoinducido de las unidades azobenceno a través de interacciones cooperativas tipo cristal líquido. Este alineamiento indirecto contribuye además a la birrefringencia del material ya que estas moléculas presentan una elevada anisotropía de la polarizabilidad electrónica. Pese a estas propiedades ventajosas, estos sistemas tienden a formar dominios cristal líquido que dan lugar a elevados niveles de difusión de luz inaceptables para esta aplicación. Tratando de superar este obstáculo se ha intentado inhibir la formación de las fases cristal líquido mediante el enfriamiento rápido de las películas de material desde el estado isotrópico hasta temperatura ambiente, por debajo de la temperatura de transición vítrea del sistema congelando un estado metastable ópticamente isotrópico. Estas películas se han empleado en el registro y multiplexado de hologramas de volumen todo ello con energías de registro moderadas y tiempos cortos de exposición. Estos ejemplos demuestran las posibilidades de los materiales cristal líquido con azobenceno como sistemas para almacenamiento holográfico de volumen si bien este carácter cristal líquido puede también representar una barrera para su aplicabilidad debido a su tendencia con el tiempo a formar dominios cristal líquido que comprometen la calidad óptica de las películas, necesaria en estas aplicaciones.

Persiguiendo un mayor control de las características ópticas, especialmente buscando unos bajos niveles de difusión de luz, en estos materiales, se emprendió el uso de copolímeros bloque con un bloque con azobenceno que presenta propiedades cristal líquido y respuesta a la luz y otro bloque formado por un polímero amorfo y sin absorción en las longitudes de onda de registro [Hc2005]. Una propiedad esencial de los copolímeros bloque es su capacidad para autoorganizarse en diferentes morfologías, siendo las más importantes las de tipo lamela, las cilíndricas y las esféricas, dependiendo la formación de una u otra, fundamentalmente, de la composición química y de los pesos moleculares de los bloques envueltos (Figura 20a) [Gi2009]. Estos polímeros con arquitectura muy bien definida suelen obtenerse bien por polimerización radical controlada secuencial de los dos bloques o mediante química *click* de bloques previamente sintetizados [dB2009, dB2010]. Dado que en esta aplicación, como ya se ha descrito, se busca reducir el contenido de azobenceno, el bloque de este es el incorporado al polímero, generalmente, como minoritario siendo la fase más comúnmente buscada la de esferas microsegregadas con unidades fotodireccionables rodeadas de matriz amorfa. Esta microsegregación confiere al material propiedades muy interesantes respecto a los polímeros al azar de similar composición. Por un lado, debido a la microsegregación, los cromóforos se encuentran confinados en regiones nanoscópicas en los que las interacciones mesógenas pueden preservarse. Por otro, para

ciertas morfologías, como la esférica, el tamaño de las dominios microsegregados suele estar muy por debajo de la longitud de onda de la luz visible de manera que la difusión de luz está substancialmente disminuida con respecto a los homopolímeros homólogos al bloque fotodireccionable. Si bien la formación de bloques supone una reducción del contenido de azobenceno del material, es posible reducir aún mas este contenido manteniendo la estructura de bloques, mediante el uso de comonómeros no absorbentes en el bloque que presenta la respuesta a la luz. Los estudios centrados en almacenamiento holográfico basados en estos materiales han estado centrados en copolímeros bloque con polimetilmetacrilato o poliestireno como bloque transparente amorfo y un bloque con azobenceno con carácter cristal líquido (Figura 20b).

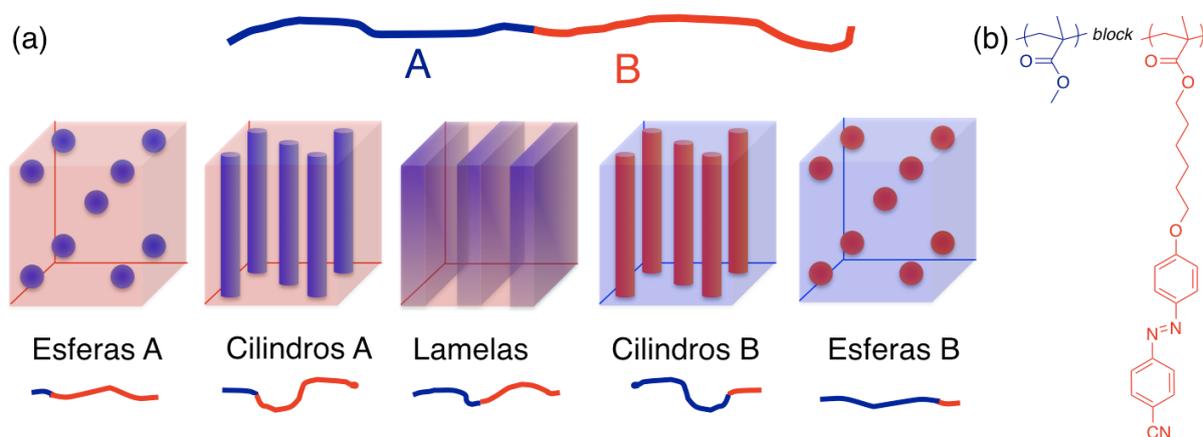


Figura 20: (a) Morfologías típicas en copolímeros dibloque. (b) Copolímero bloque fotodireccionable (En color en la versión digital).

Los estudios llevados a cabo en copolímeros bloque fotodireccionables han estado mayoritariamente centrados en vislumbrar la influencia de la microestructura en las propiedades ópticas fotoinducidas. En este sentido los estudios realizados sobre sistemas que presentan microestructura lamelar mostraban que la anisotropía fotoinducida en estos sistemas (por unidad azobenceno) es muy similar, en general, a la alcanzada en homopolímeros homólogos al bloque azobenceno. Este hecho apoya la imagen de que las interacciones mesógeno-mesógeno se preservan dentro de los bloques y por lo tanto también se mantienen las ventajas de las fases cristal líquido para esta aplicación [Fz2004, Hc2005]. Por contra, esta morfología, al igual que sucede para la fases cilíndricas, presenta altos niveles de difusión de luz cuando se compara con la difusión de películas con morfología de esferas, que tienen dimensiones típicas muy por debajo del la longitud de onda del visible empleada en el registro y lectura. Dado el bajo nivel de difusión de luz en estos sistemas con esferas fotosensibles, estos sistemas han sido objeto de diversos estudios encaminados a evaluar su potencial como materiales para almacenamiento óptico de información. De esta manera, investigaciones llevadas a cabo sobre series homólogas de copolímeros bloque

con azobenceno, demostraron que por encima de cierto diámetro (20-25 nm) de las esferas ricas en azobenceno puede inducirse anisotropía por luz con niveles equivalentes a los inducidos en el homopolímero [Be2012]. A pesar del reducido tamaño de las nanoesferas y por tanto su elevada relación superficie-volumen, la luz es capaz de generar orientación en el material que es reforzada por las interacciones mesógeno-mesógeno al igual que sucedía en homopolímeros cristal líquido.

Una estrategia en la búsqueda de mayores diluciones del contenido de azobenceno y por ende películas mas gruesas que pueden ser sensibilizadas en todo su espesor es la consistente en realizar mezcla directa de copolímeros bloque que tienen un bloque fotodireccionable con un polímero amorfo que no absorba en la longitud onda de registro. Para llevar a cabo estas mezclas sin que se produzca la macrosegregación, es necesario realizar una selección adecuada de los pesos moleculares de los bloques empleados y del polímero amorfo [Hc2005]. De esta manera se han obtenido nanoesferas de azobenceno mediante la dilución de copolímeros bloque en un polímero amorfo teniendo estas nanoesferas el mismo tamaño que presentaban en el material sin diluir (Figura 21). Los estudios de fotoinducción de anisotropía sobre estos sistemas diluidos resultaron en una respuesta a la luz similar (por unidad azobenceno) a la alcanzada en los sistemas sin diluir. Así, mediante esta estrategia es posible preparar películas gruesas de cientos de micrómetros capaces de registrar hologramas gruesos estables y además multiplexar varios de ellos en el mismo volumen [Be2012].

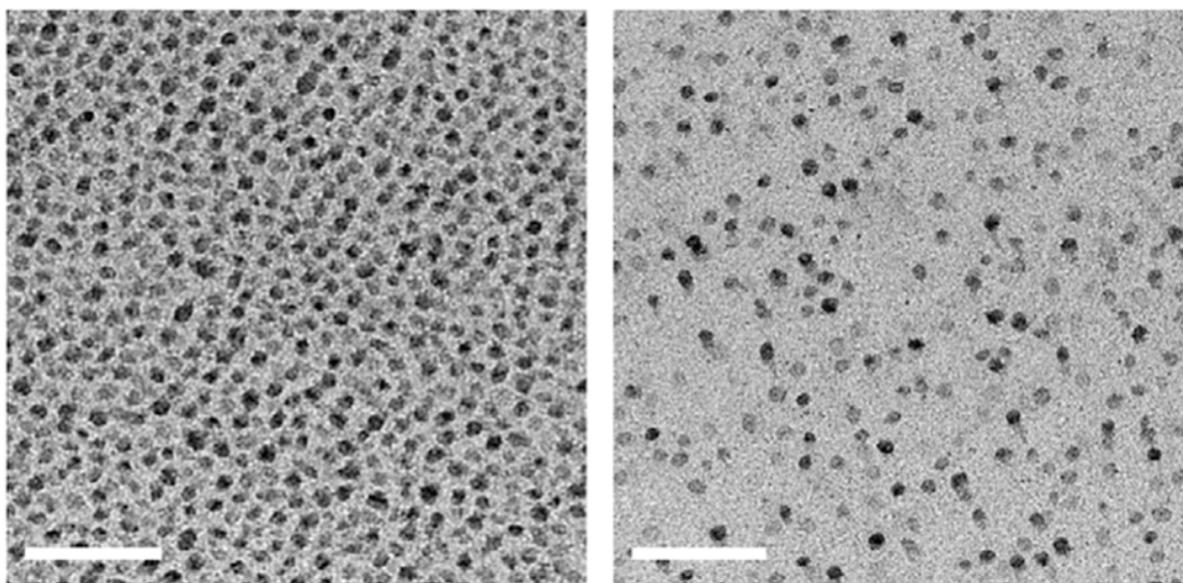


Figura 21: Imágenes de microscopio electrónico de transmisión de un copolímero bloque fotodireccionable (izda) y una mezcla de este con polimetilmetacrilato (dcha) (barra escala: 200 nm) (Adaptado de [Be2012], con permiso de Elsevier) (© (2012) Elsevier) (En color en la versión digital).

Llevando al límite la dilución de azobenceno en la búsqueda de materiales para holografía de volumen se ha explorado la mezcla directa de homopolímeros cristal líquido de azobenceno un polímero amorfo transparente. Para ello, se mezcló una pequeña proporción, del orden del 0,1% en peso, de un poliéster con azobenceno (Figura 14c) con polimetilmetacrilato como la matriz amorfa. El bajo porcentaje de polímero fotodireccionable empleado busca por un lado evitar la macrosegregación de este en el polímero amorfo y por otro reducir la absorción del material a niveles que permitan emplear películas de cientos de micras en las que la luz de registro penetre con reducida atenuación. El procesado de estas mezclas desde el estado fundido permite obtener películas de muy buena calidad óptica, con bajos niveles de difusión de luz y absorción adecuada, permitiendo todo esto el registro de hologramas de volumen con gran selectividad angular. Pese a la elevada dilución del homopolímero de azobenceno, que está nanosegregado en la matriz amorfa, este mantiene características de cristal líquido dando lugar a una elevada respuesta fotoinducida (por unidad azobenceno) que es además estable en el tiempo. Pese a la simplicidad del material, este sistema ha permitido el registro de hologramas estables y eficiente incluso con tiempos tan cortos como 2 ms [Be2013].

Todo los estudios revisados en esta sección demuestran que no solo la naturaleza del cromóforo determina la respuesta fotoinducida de los sistemas, sino también la morfología y el tamaño de los dominios envueltos así como la naturaleza cristal líquido de los materiales, juegan un papel determinante en la respuesta y propiedades ópticas del sistema. Si bien los avances en el campo de los materiales fotodireccionables han sido firmes hacia la obtención de medios robustos para registro óptico de información, la dificultad para generar sistemas de registro y lectura a precios competitivos y la rápida evolución de otras tecnologías no ópticas, ha hecho que estos materiales azobenceno no hayan dado el salto a la aplicación real en este ámbito. En cualquier caso, el conocimiento y materiales generados en el marco de estas investigaciones han servido para emprender líneas de trabajo en otros campos de aplicación como se verá en los próximos apartados.

5.2 Nanolitografía

Tal y como se ha mencionado en la introducción, la industria de la microelectrónica requiere en su carrera por miniaturizar los elementos constituyentes de los circuitos, de técnicas que permitan estructurar los materiales a escalas cada vez más pequeñas. Con las litografías ópticas alcanzando su límites fundamentales, es importante explorar nuevas rutas que permitan preparar patrones complejos con dimensiones en el orden de la decena de nanómetros o menos. Existen técnicas *top-down* tales como las litografías basadas en haces de electrones e iones que permiten generar patrones con detalles de esa resolución, no obstante requieren de equipamiento tremendamente caro y sofisticado y los tiempos de

producción son prohibitivamente largos haciendo que estas técnicas queden restringidas al ámbito de la investigación siendo inviables para la producción masiva de elementos o dispositivos. Por otro lado las técnicas *bottom-up* hacen uso de los mecanismos de autoensamblado de moléculas u otros objetos nanoscópicos para generar estos patrones a lo largo de grandes áreas a través de procesos económicamente competitivos. La litografía de copolímeros bloque es un ejemplo paradigmático de estas litografías *bottom-up* que está basada en la autoorganización de dominios de copolímeros bloque. Como ya se ha comentado los bloques pueden segregarse en diferentes morfologías, lamelas, cilindros y esferas, fundamentalmente (Figura 20) que pueden organizarse y orientarse siguiendo determinados estímulos o condiciones de contorno impuestas por otros medios, por ejemplo relieves superficiales. La técnica ha recibido gran atención ya que los patrones formados, en condiciones adecuadas, pueden transferirse al sustrato subyacente de manera similar a como se hace con las resinas fotosensibles depositadas sobre silicio ya descritas. Además, estas morfologías pueden extenderse a áreas muy grandes, no necesariamente planas y su aplicación puede realizarse en combinación con otras técnicas *top-down* (e.g.: litografías ópticas) lo que permite cubrir varias escalas de longitud desde las decenas de nanómetros al tamaño típico del dispositivo. Pese a todas estas virtudes y potencialidad, es todavía, a día de hoy, muy difícil tener un buen control de la orientación de las morfologías de copolímeros bloque de manera que los patrones empleados puedan dar lugar a estructuras de interés que una vez transferidas resulten en elementos funcionales de un dispositivo. Adicionalmente, los polímeros bloque que cuentan con unidades azobenceno añan estas ventajas de los copolímeros bloque con la habilidad para dirigir la orientación de las unidades azobenceno bajo la acción de la luz. Es más, la presencia de fase cristal líquido en estos materiales les confiere como veremos, ventajas adicionales. Por todo esto, en los últimos diez años, los materiales cristal líquido con azobenceno han suscitado gran interés en el campo de la nanofabricación. Estos constituyen una plataforma interesante para conjugar las ventajas de las litografías *bottom-up* basadas en autoensamblado de copolímeros bloque con la fotolitografía aplicada a la orientación selectiva de los grupos azobenceno permitiendo de esta manera abarcar diferentes escalas de longitud desde el nano al macro [Sk2016].

Con esta aplicación como objetivo, diversos grupos han tratado de controlar el fotodirecciónamiento de morfologías de copolímeros bloque. En esta dirección el grupo del Profesor Ikeda empleó copolímeros bloque consistentes en una parte hidrofílica de óxido de polietileno (PEO) y otra hidrofóbica con una cadena de polimetacrilato funcionalizada con grupos fotodireccionables azobenceno (Figura 22a) [Y2006]. Mediante una selección adecuada de los pesos moleculares de los bloques envueltos, este material presenta una morfología de nanocilindros de PEO embebida en una matriz continua de polímero con azobenceno que presenta fase cristal líquido. Con el fin de hacer estos materiales útiles

en aplicaciones de nanolitografía es necesario generar películas de decenas de nanómetros con una orientación controlada por la luz. Las películas de este material pueden formarse a partir de soluciones del polímero en tolueno aplicadas sobre un sustrato plano (e.g.: vidrio o silicio). El tratamiento térmico de este material por encima de la temperatura de transición vítrea del PEO y de la cadena me acrílica pero por debajo de la transición al isótropo de la fase cristal líquido, induce un empaquetamiento hexagonal regular de los cilindros de PEO perpendicular al sustrato. Una irradiación con luz linealmente polarizada en el azul/verde sobre esta película induce anisotropía por el mecanismo antes descrito para polímeros cristal líquido con azobencenos. El carácter mesógeno de estos materiales hace que la orientación macroscópica inducida por la luz pueda reforzarse mediante tratamiento térmico en la fase esméctica cristal líquido. El análisis de la morfología tras el tratamiento mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló que los cilindros de PEO se encuentran orientados en plano de la película y perpendiculares a la polarización de la luz de excitación empleada en la orientación con luz (Figura 22b). Este correlación apunta a la existencia de un acoplamiento entre la orientación de las unidades azobenceno, inducida por la luz, y la de los cilindros que no presentan absorción alguna en la longitud de onda de excitación [Y2006]. De manera paralela, el grupo de Seki demostró la capacidad de orientar cilindros en este tipo de material en direcciones en el plano y fuera del plano mediante la aplicación de interferencia holográfica [Mw2006].

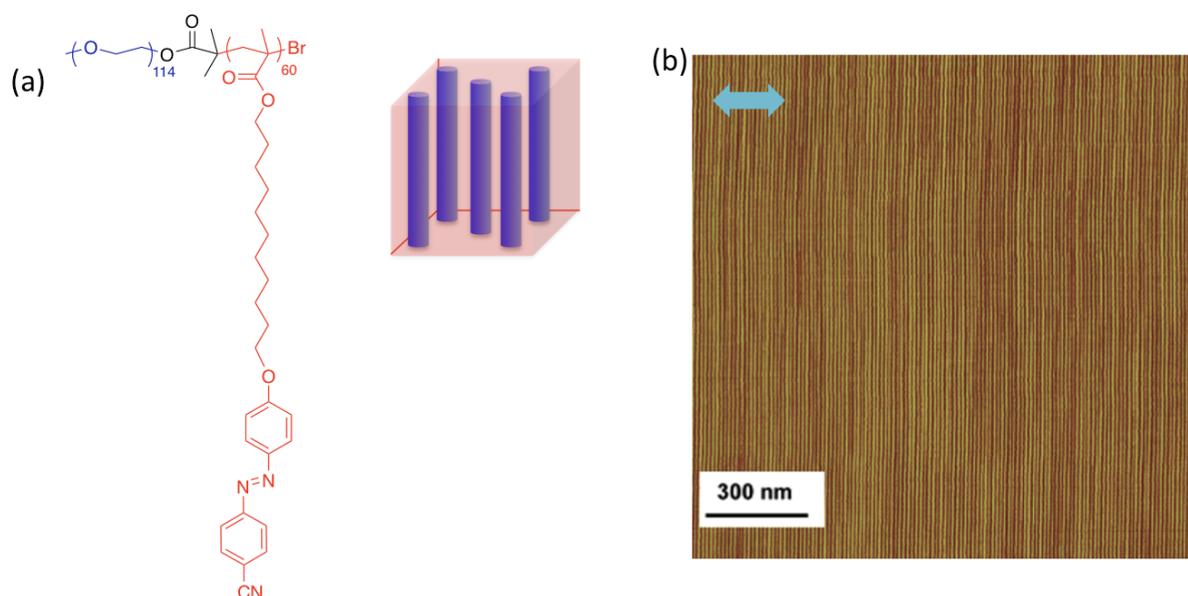


Figura 22: (a) Estructura química de un copolímero bloque de óxido de polietileno (PEO) y polimetacrilato con grupos fotodireccionables azobenceno y representación esquemática de su morfología de cilindros. (b) Imagen de microscopía de fuerza atómica de una película expuesta a luz linealmente polarizada (polarización siguiendo la flecha) en el azul-verde y tratada térmicamente. (Adaptado de [Y2006], con permiso de la American Chemical Society) (© (2006) American Chemical Society) (En color en la versión digital).

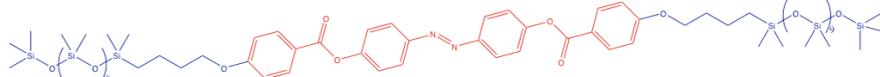
Este concepto fue extendido a otros bloques con arquitectura molecular homóloga en los que el bloque no absorbente era poliestireno (PS). De manera similar a lo hecho con el PEO, se sintetizaron materiales con pesos moleculares que conducen a morfologías de cilindros no fotoactivos (de PS) embebidos en una matriz continua de polímero con azobenceno que presenta una fase cristal líquido. De manera similar, las muestras fueran tratadas a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea del PS y del bloque con azobenceno pero dentro de la mesofase esmética del bloque de azobenceno por debajo de la temperatura de paso al isotrópico. Tras este tratamiento, los cilindros de PS se alinean perpendiculares al plano y mostrando un empaquetamiento hexagonal compacto. De manera similar a lo observado por Ikeda con el PEO, la iluminación con luz linealmente polarizada seguida de un tratamiento térmico en la ventana de la mesofase induce un alineamiento de los cilindros en el plano de la película y orientados perpendicularmente a la dirección de polarización de la luz. Se demostró que la dirección de los cilindros puede ser modificada posteriormente mediante subsiguientes tratamientos empleando luz con diferente polarización lineal. Aún es más, se demostró también que es posible tener un grado adicional de control sobre la morfología de cilindros. Cuando esta se irradia con la luz sin polarizar se obtiene como resultado una orientación de los cilindros paralela al vector de propagación de la luz. Así para luz despolarizada y con incidencia normal a la película, los cilindros se orientan, tras el tratamiento térmico, perpendiculares al plano de la película. Se obtiene de esta manera la misma orientación que se obtenía tras la preparación de la película y el tratamiento térmico inicial, pudiéndose repetir estos ciclos sin una fatiga apreciable del material, lo que demuestra la robustez del proceso siendo posible alternar de manera consistente diferentes orientaciones de la morfología mediante iluminación con luz de la polarización adecuada y subsiguiente tratamiento térmico [Mw2007].

Además del PEO y el PS otros polímeros como el polibutímetacrilato han sido empleados para generar estas morfologías fotodirigidas lo que demuestra la generalidad de este principio siempre que se cumplan determinadas condiciones. En todos los casos se requiere de arquitecturas y pesos moleculares que den lugar a cilindros no fotoactivos embebidos en un continuo de material fotodireccionable. La existencia de fases cristal líquido es también requisito indispensable para poder observar la fenomenología descrita, pudiéndose alcanzar este control de la morfología también con materiales con fases nemáticas, menos ordenadas que las esméticas descritas arriba. La fase cristal líquido ha de tener un rango de temperaturas por encima de las temperaturas de transición vítrea de los bloques envueltos permitiendo la reorganización completa de la morfología siguiendo la orientación fotoinducida en el material cristal líquido con azobenceno [Sk2014]. Con sistemas cumpliendo estos requisitos se ha alcanzado un control exquisito de la orientación de los nanocilindros dictado por la polarización de la luz, generándose de esta manera

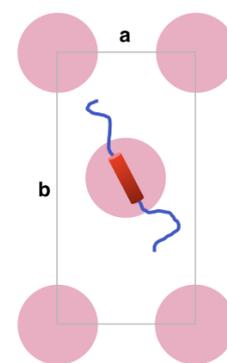
patrones orientados en la nanoescala a lo largo de longitudes macroscópicas definidas por la extensión del haz de luz cruzando de esta manera múltiples escalas de longitud en el camino hacia aplicaciones industriales [Sn2015, Sk2016].

Recientemente este mismo concepto de fotoalineamiento de morfologías ha sido aplicado a oligodimetilsiloxanos cristal líquido con azobenceno (Figura 23a). Al igual que los copolímeros bloque estos sistemas presentan una morfología de cilindros, que se ha demostrado puede alinearse con luz por un mecanismo similar al descrito para copolímeros bloque. Frente a las periodicidades que presentaban los sistemas descritos de copolímeros bloque del orden de las decenas de nanómetros, estos sistemas de bajo peso molecular permiten acceder a estructuras periódicas orientadas por luz con periodicidades por debajo de los 5 nanómetros (Figura 23b). Además el carácter híbrido orgánico-inorgánico ofrece un mayor contraste en el ataque a realizar para transferir el patrón al sustrato, haciendo de estos sistemas unos firmes candidatos como sistemas para nanolitografía por autoensamblado [Nc2017].

(a)



(b)



$a = 4.3 \text{ nm}$; $b = 8.5 \text{ nm}$

Figura 23: (a) Estructura química de un oligodimetilsiloxano cristal líquido con azobenceno y (b) representación esquemática de su morfología de cilindros (En color en la versión digital).

5.3 Actuadores mecánicos

Tal y como se ha comentado en varias ocasiones en el artículo, los cromóforos de azobenceno experimentan grandes cambios conformacionales durante los ciclos de fotoisomerización. Esto los convierte en elementos moleculares básicos de gran interés en la preparación de materiales blandos con respuesta mecánica a la luz. Estos materiales puede prepararse por ejemplo incorporando la molécula de azobenceno en arquitecturas de redes poliméricas de manera que los cambios fotoinducidos microscópicos de los cromóforos se convierten en una deformación macroscópica del material [Wh2015]. La primera demostración de la expansión y contracción reversible de este tipo de materiales inducida por

luz de diferentes longitudes de onda fue demostrada en polímeros amorfos reticulados que incluían cromóforos azobenceno [Eis1980]. Pese a que la deformación alcanzada, del orden del 0,2 %, estaba lejos de ser interesante para aplicaciones, este trabajo sentó las bases para posteriores avances en el campo. El uso de materiales con fases cristal líquido por parte de Finkelmann y colaboradores supuso en salto cuantitativo muy significativo alcanzándose contracciones, inducidas por luz, a lo largo del director del 20 %. Se emplearon en estos experimentos muestras monodominio de polisiloxanos reticulados cristal líquido con cromóforos de azobenceno [Fi2001]. Posteriormente Terentjev [Cv2002] y Keller [Li2003] demostraron el mismo principio en materiales basados en polímeros acrílicos. En todos los casos, tras la contracción inducida por luz, las muestras recuperan de nuevo su forma inicial tras la relajación térmica de los azobencenos a su estado *trans*. Las grandes diferencias encontradas entre los sistemas amorfos inicialmente estudiados y los cristal líquido recién descritos tiene su origen en el acoplamiento, en estos últimos, entre las propiedades elásticas de la red polimérica y el orden mesógeno. Tal y como se ha descrito anteriormente, la isomerización fotoinducida de las unidades azobenceno desde el estado promesógeno *trans* a la forma *cis* curvada y por tanto desfavorable al orden cristal líquido, produce una disminución del orden molecular, pudiendo eventualmente conducir a una transición al estado isotrópico inducida por luz. Debido al ya mencionado acoplamiento entre las unidades mesógenas y la cadena polimérica, la reducción del orden orientacional en la fase cristal líquido inducida por la luz produce un cambio fuerte de la configuración de la cadena polimérica, induciéndose consiguientemente una tensión mecánica en el material (Figura 18). Dada esta amplificación de la deformación y la propiedades anisótropas de estos materiales cristal líquido, estos han recibido mucha más atención que sus homólogos amorfos. Entre las aproximaciones empleadas para la síntesis y preparación de estos materiales reticulados la fotopolimerización *in situ* de mesógenos reactivos ha sido la metodología dominante de procesado de muestras.

La capacidad de generar, mediante la acción de la luz, contracción en el material ha permitido demostrar su utilidad para mover objetos describiendo una trayectoria lineal [dH2013]. También se ha demostrado la transformación de la energía de isomerización en movimientos de rotación tal y como fue descrito por el grupo de Ikeda empleando para ello un película de polímero cristal líquido con azobenceno acoplada a dos poleas. La irradiación por un lado con luz UV y por otro con visible en dos localizaciones específicas diferentes de la cinta de polímero, produce expansiones y contracciones del material en la película que se transforman en un movimiento de rotación capaz de mover las poleas [Ym2008].

Más allá de la contracción a lo largo del director de muestras uniaxialmente orientadas, se han perseguido muchos otros tipos de deformaciones de la película en la búsqueda de configuraciones que puedan servir para implementar elementos funcionales en dispositivos

aplicados. Con el fin de definir la actuación mecánica del elemento se ha incidido sobre aspectos tales como el diseño del material, el perfil del director a lo largo de todo el elemento o las propiedades de la luz empleada para la excitación. Así por ejemplo, es sabido que la generación de gradientes de propiedades en el espesor de la película conduce a tensiones internas que dan como resultado el curvado o flexión de la película a la tercera dimensión, perpendicular al plano de la película, lo que ha sido recurrentemente empleado a través de diferentes aproximaciones. De esta manera, el grupo de Ikeda introdujo novedosamente en 2003 la flexión inducida por luz de películas rectangulares de azobenceno con un área del orden de decenas de milímetros cuadrados y un espesor de pocos micrómetros [I2003]. Si bien hasta ese momento los sistemas fotomecánicos estudiados habían estado siempre basados en materiales elastoméricos, débilmente reticulados, el trabajo presentado por Ikeda se centró en redes de polímero cristal líquido fuertemente entrecruzadas preparadas a partir de únicamente monómeros de azobenceno (mono y difuncionalizados) en la búsqueda de una respuesta mecánica a la luz más rápida. A pesar de que la contracción fotogenerada a lo largo del director en estos sistemas es mucho menor, usualmente menos del 2 %, que en los elastómeros, las películas hechas con estas redes fuertemente entrecruzadas dan lugar, con la arquitectura y/o excitación adecuadas, a flexiones importantes. Así la irradiación en incidencia normal con luz UV no polarizada de películas con orientación planar monodominio a temperaturas por encima de la T_g del material, condujo a la flexión de la película hacia la fuente de luz y con la curva de flexión siguiendo al director (contenida la curva de flexión en el plano que definen el director inicial y la normal a la película antes de la deformación). A pesar de que los autores realizaron el experimento con la muestra a una temperatura por encima de la T_g para observar la deformación fotoinducida, posteriormente se demostró que esta flexión también podría tener lugar en el estado vítreo, por debajo de T_g . En el caso descrito de películas con un alto contenido de azobenceno, el origen de la flexión está en el gradiente de población de isómeros *cis* inducido por la luz UV. Debido al alto coeficiente de extinción de los cromóforos azobenceno en la región del UV, esta se absorbe en gran medida en los primeros micrómetros de la película. De esta manera se genera un gradiente pronunciado de intensidad UV en el espesor de la película y como resultado un gradiente de isómeros *cis*. Puesto que un mayor desorden implica una mayor contracción del material a lo largo del director, esta es mayor en la cara de entrada de la luz en la película y disminuye en posiciones más internas. La película para poder acomodar estas tensiones se flexiona hacia arriba de la forma descrita. La película puede volver a su estado plano original al ser iluminada con luz visible al transformarse los isómeros *cis* a la forma *trans* homogeneizándose de esta manera la película a su estado inicial libre de tensiones (Figura 24a) [I2003, CP2013].

La dirección y sentido de la flexión en películas de polímero cristal líquido puede gobernarse ejerciendo control en el alineamiento del director. Así si este está alineado

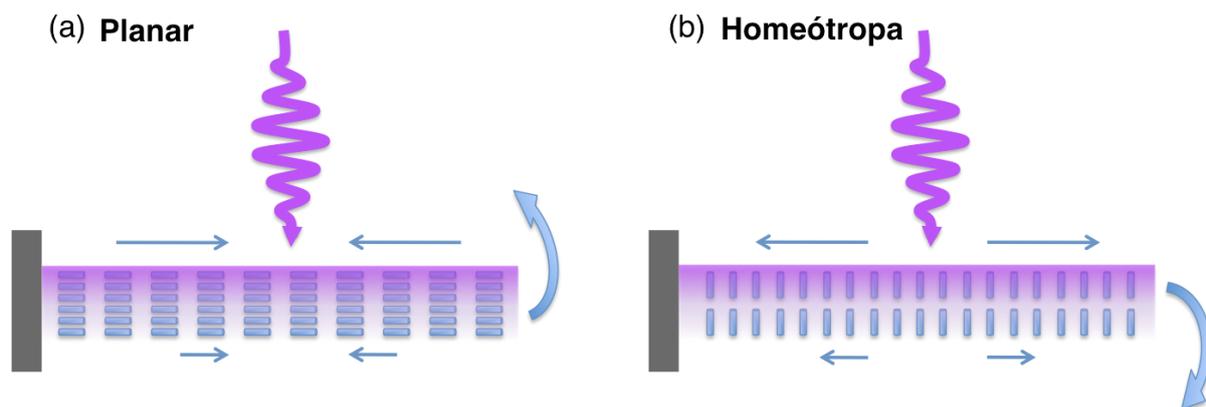


Figura 24: Ilustración esquemática de la flexión fotoinducida por irradiación con luz UV de una muestra (a) planar monodominio y (b) homeótropa (En color en la versión digital).

perpendicular al plano de la película (homeótropo), una muestra alargada se dobla alejándose de la luz (Figura 24b) a diferencia de lo que sucede en las muestras con orientación del director en el plano. El aumento del desorden en las muestras homeótropas produce la expansión isotrópica de la película en todas las direcciones del plano. El gradiente de absorción en el espesor de la película es de nuevo responsable del gradiente de tensiones que conduce a la flexión de la película lejos de la fuente de luz UV en este caso.

Es posible también ejercer control sobre la deformación de las películas de polímero cristal líquido con azobenceno mediante el uso de luz polarizada. Así puede alcanzarse un control preciso sobre el dirección de la flexión en películas delgadas polidominio preparadas a partir de materiales similares a los descritos mediante su excitación con luz polarizada lineal. La película se curva hacia la fuente y el plano que contiene la curva de flexión queda definido por la normal y la dirección de polarización. Este hecho se atribuye a la excitación selectiva de dominios de cristal líquido orientados preferentemente paralelo a la dirección de polarización de la luz siendo el resto de dominios excitados en menor manera (Figura 25) [Y2003].

En todos los ejemplos anteriores se muestra como pueden emplearse gradientes de intensidad en el espesor de la película, generados de manera natural debido al elevado coeficiente de absorción del cromóforo azobenceno. La excitación espacialmente inhomogénea en el plano de la película también puede emplearse para tener un mayor control en la deformación de este tipo de materiales. Así Palffy-Muhoray y colaboradores demostraron este principio aplicándolo sobre películas elastoméricas cristal líquido con azobenceno disperso [CL2004]. La iluminación en la banda de absorción del cromóforo azobenceno con un haz gaussiano de diámetro ligeramente menor que el de la muestra resulta en una deformación rápida de la película alrededor de la región iluminada. Mediante este esquema de iluminación aplicado a estas películas mientras están flotando en el agua, puede

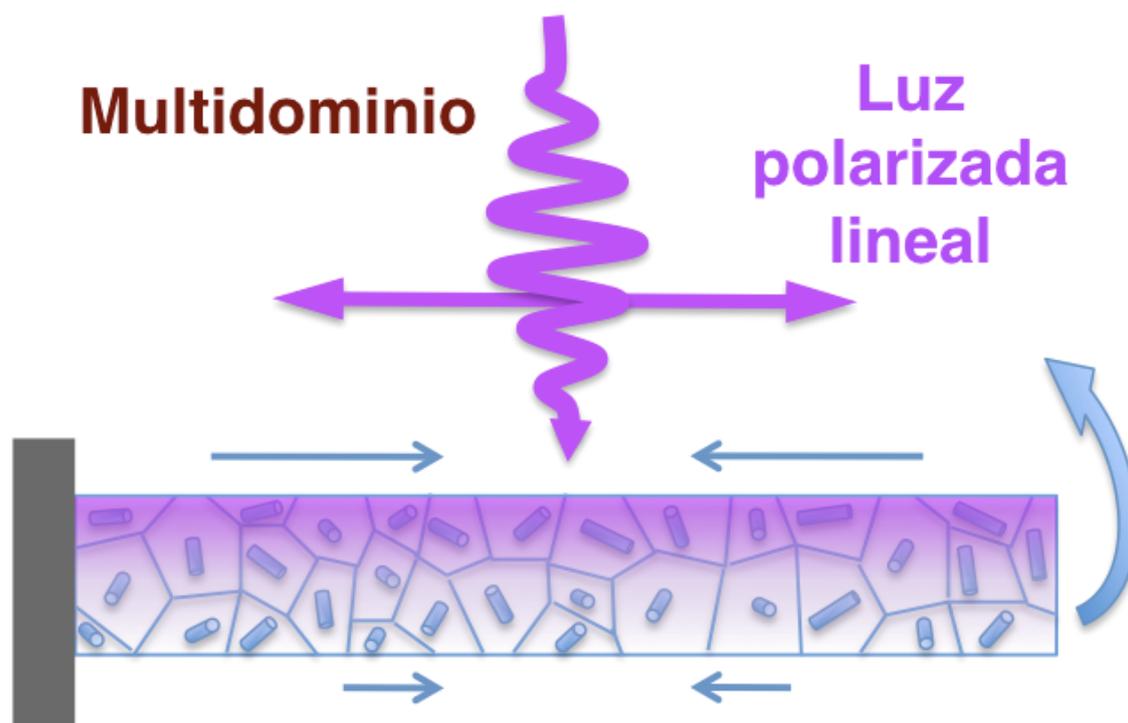


Figura 25: Ilustración esquemática de la flexión fotoinducida por irradiación con luz UV polarizada de una muestra con dominios al azar (En color en la versión digital).

observarse como estas escapan lejos de la región de alta intensidad pudiéndose controlar su posición remotamente mediante luz.

Además de aprovechar los gradientes de intensidad que intrínsecamente se generan en el espesor de estas películas, la ingeniería del director permite tener un exquisito control y optimización de la respuesta fotomecánica tal y como fue demostrado por Broer y colaboradores. Estos autores exploraron el efecto en la deformación fotoinducida en sistemas con azobenceno, de perfiles de director que varían en el espesor de la película. Así por ejemplo se estudiaron sistemas en configuración de divergencia (*splay*) de planar a homeótropo y configuración de nemático girado (*twisted nematic* - TN) es decir, con orientación planar en las dos caras y ortogonal una respecto a la otra (Figura 26). Estos cambios del director a lo largo del espesor de la película dan lugar, al introducirse desorden fotoinducido, a un gradiente de propiedades mecánicas incluso sin gradiente en el estímulo dado que la contracción a lo largo del director asociada al aumento del desorden se acompaña de una expansión perpendicular al director y la orientación del director cambia dentro de la película. Esto permite reducir sustancialmente el contenido de azobenceno ya que no se necesitan gradientes de absorción en este caso para tener un efecto fotomecánico notable. La curvatura en estas películas está dictada por la arquitectura del director en el interior

y proviene de la contracción de una de las dos caras de la película y de la expansión en la cara opuesta. Dependiendo de la orientación relativa de las caras respecto a la lámpara, la película se curvará hacia la luz o en sentido opuesto. Estas configuraciones optimizan también la respuesta a la luz que se beneficia del comportamiento mecánico anisótropo u opuesto de los dos lados de la película, expansión y contracción, en comparación con sistemas previamente estudiados en los que sólo se produce un gradiente de la contracción (o expansión) sobre el espesor de la película.

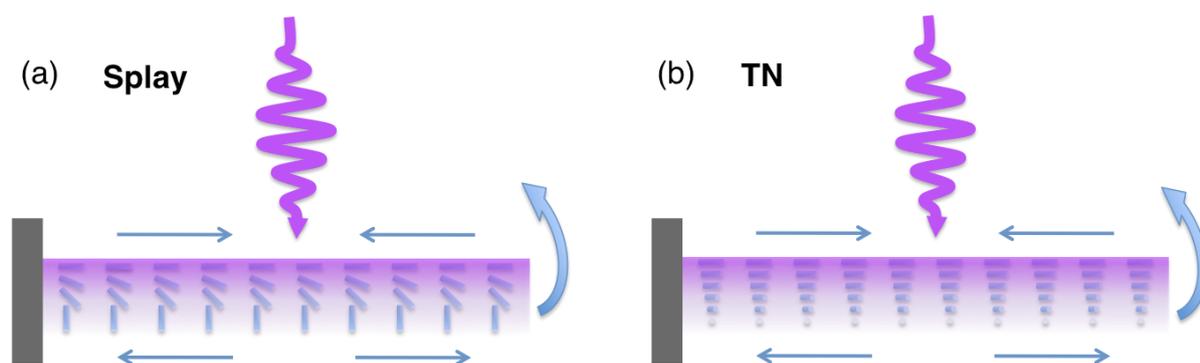


Figura 26: Ilustración esquemática de la flexión fotoinducida por irradiación con luz UV de muestras en configuración (a) de divergencia (*splay*) de planar a homeótropo y (b) configuración de nemático girado (*twisted nematic* - TN) (En color en la versión digital).

El mismo grupo de Eindhoven introdujo el uso de la impresión de chorro de tinta para implementar este tipo de dispositivos fotomecánicos. Mediante el uso de esta tecnología demostraron el depósito de dos materiales fotodireccionables diferentes para formar un elemento en voladizo compuesto. Los materiales, aunque ambos son polímeros cristal líquido con unidades azobenceno, son, sin embargo, sensibles a dos rangos de longitudes de onda diferentes, uno a luz UV y el otro a visible. De esta manera, la iluminación selectiva permite el control individual del movimiento en cada parte del elemento compuesto. Mediante el uso de una secuencia de iluminación apropiada con luz visible y UV, estos actuadores describen un movimiento cíclico pero asimétrico con un retorno a la situación inicial diferente al recorrido directo, todo esto simplemente controlado por la secuencia y la composición espectral de la luz. El movimiento descrito por el elemento en voladizo así generado imita al movimiento ciliar empleado por diferentes microorganismos para desplazarse. Desde un punto de vista tecnológico estos elementos fotomecánicos pueden encontrar aplicaciones en sistemas microfluídicos generando flujo de líquidos o mezclando diversos componentes [vO2009].

En todos los casos descritos, la formación masiva de isómeros *cis* inducida por la luz UV está en el origen de la contracción a lo largo del director y la expansión perpendicular a la misma. Cuando se usa luz en la región del azul-verde, se produce generalmente,

como ya se ha descrito una isomerización eficiente *trans-cis-trans*, si bien la población de isómeros *cis* permanece muy baja. A pesar de esta baja concentración de isómeros *cis*, se ha observado también una flexión rápida e importante de películas en voladizo empleando para ello haces de baja potencia de este rango de longitudes de onda, incluso empleando luz natural [Ku2016]. Al igual que con la luz UV, puede tenerse un gran control de la dirección de flexión empleando luz polarizada en la región del azul-verde como ha sido demostrado por Bunning y colaboradores. Tal y como se ha mencionado en las secciones anteriores, la luz polarizada en esta región del espectro, induce una orientación de los cromóforos perpendicular a la polarización. Son a estas reorientaciones de los cromóforos de azobenceno perpendiculares a la polarización de la luz, a las que se les achacan las tensiones dirigidas fotogeneradas. Con esta herramienta se ha demostrado la capacidad para controlar la dirección y el sentido de la deformación, así como un control preciso del ángulo de flexión de las películas en voladizo [Ta2005]. Además de la gran amplitud de deformación alcanzada con la luz de estas longitudes de onda, se han demostrado oscilaciones de alta frecuencia, hasta cientos de Hz en este tipo de actuadores blandos acercándolos cada vez más a las aplicaciones reales. Para conseguir esta oscilación rápida fotoinducida, la película en voladizo se irradia con luz que se propaga en una dirección casi rasante a la película pero ligeramente fuera del plano del voladizo de modo que sólo una de las caras de la película recibe luz (Figura 27a). Al aplicar una densidad de potencia suficiente, alrededor de 1 W/cm^2 , a un lado de la película, esta experimenta una flexión rápida adquiriendo cierta inercia. Esto puede hacer que la película se doble a través del haz de manera que la luz llegue al lado inicialmente oculto. Esta superficie queda ahora expuesta y la dirección de flexión fotoinducida se invierte. Este efecto repetido da como resultado una oscilación de la película en voladizo alrededor de la dirección de incidencia de la luz (Figura 27b) [Se2010].

Además de las flexiones de películas, ampliamente estudiadas, se han perseguido, empleando este tipo de fotoactuadores, otros movimientos como el enrollamiento y las deformaciones helicoidales de cintas de polímero tratando de imitar construcciones y movimientos encontrados en la naturaleza que puedan servir de base para la implementación de nuevos dispositivos aplicados. Así se han preparado redes de polímero cristal líquido en forma de cinta con una configuración del director de nemático girado TN. Cuando el director en la superficie forma un ángulo oblicuo con respecto a la dirección larga de la cinta, esta experimenta una deformación tipo helicoidal o bien tipo tirabuzón como resultado de la disminución de orden de cristal líquido [dH2014]. La inclusión de un cromóforo azobenceno en sistemas con esta configuración permite activar este movimiento con luz. La deformación bien como helicoides o bien como tirabuzón viene dictada por la competencia entre el coste de la energía elástica de deformación en el plano y la de flexión fuera del plano. Para un sistema dado depende de aspectos geométricos tales como el ancho de

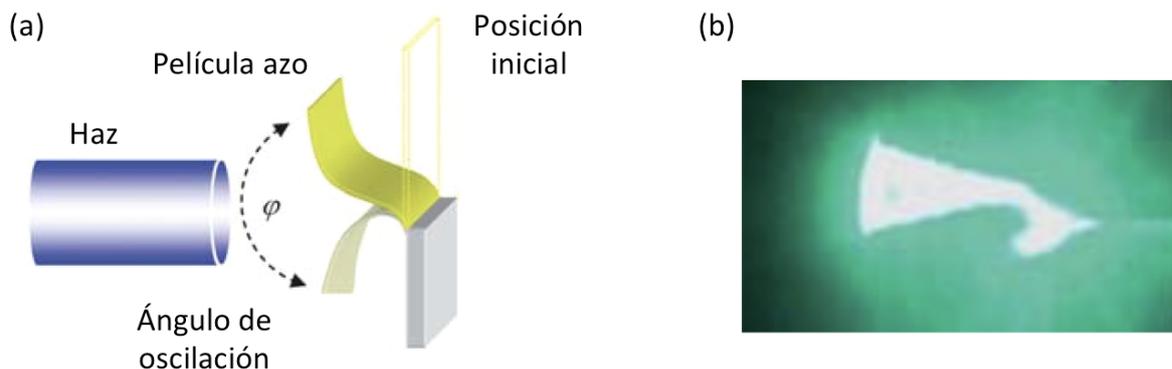


Figura 27: (a) Representación esquemática de la iluminación rasante de una película en voladizo de un polímero entrecruzado cristal líquido. La película oscila alrededor del plano de incidencia del haz láser. (b) Película oscilando al ser iluminada con luz de 1.08 W/cm^2 . (Adaptado de [Se2010], con permiso de la Royal Society of Chemistry) (© (2010) Royal Society of Chemistry) (En color en la versión digital).

la cinta, el ángulo del director en el plano medio con respecto a la dirección larga de la cinta así como de la direccionalidad de la estructura TN (Figura 28) [Sw2010]. La capacidad de estos fotoactuadores para realizar trabajo mecánico ha sido probada en diferentes configuraciones. Así por ejemplo, el enrollamiento de estas bobinas se ha empleado para elevar pequeños objetos. Se han mostrado implementaciones más sofisticadas consistentes en una única cinta consistente en una pequeña región plana central conectada por dos tirabuzones de diferentes sentidos capaces de realizar un movimiento tipo pistón bajo la acción de la luz. La iluminación selectiva con UV produce el enrollamiento de uno de los tirabuzones y el desenrollamiento del otro, de modo que la región plana central se mueve a un lado mientras que la luz visible recupera el sistema al estado original, pudiéndose invertir el sentido del movimiento cambiando la configuración de la iluminación [Ia2014]*.

La mayor parte del trabajo llevado a cabo en el campo se ha centrado en películas en geometría de tiras que experimentan fotodeformaciones en forma de contracción, flexión o enrollamiento. A raíz del trabajo teórico de Mark Warner acerca del comportamiento de deformación de láminas de polímeros cristal líquido entrecruzado con director inhomogéneo en el plano se introduce un nuevo paradigma en el campo de los actuadores basados en estos materiales. En estos sistemas el cambio en el parámetro de orden produce tensiones que la película no puede acomodar en el plano de modo que se deforma en la tercera dimensión, todo ello sin necesidad de ningún gradiente de estímulo, composición u orientación del director en el espesor de la película. En particular, el trabajo inicial de Warner y colaboradores describió teóricamente la respuesta mecánica de láminas de polímeros entrecruzados nemáticos con patrones del director en el plano, tipo disclinación con carga topológica $+1$ [Md2010]. Como ejemplo de este, las láminas delgadas con distribución

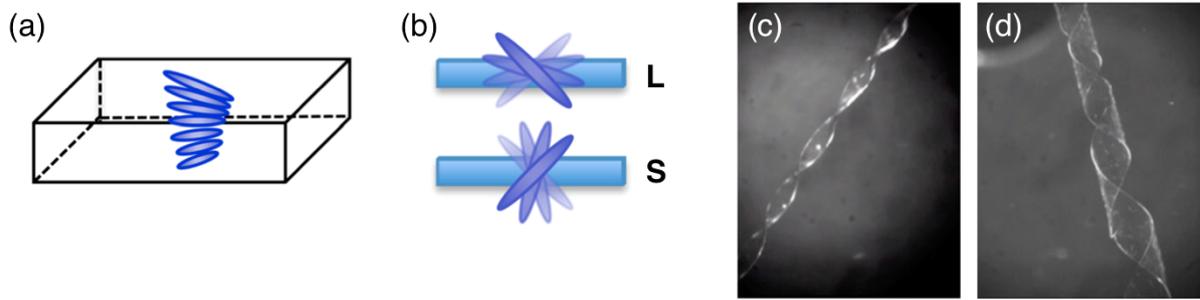


Figura 28: (a) Representación esquemática del director en una cinta con configuración de nemático girado vista desde el lateral. (b) Misma representación vista desde arriba para las geometrías L y S en las que el director gira a izquierdas 90° entre la superficie superior (representada en sólido) y la inferior (representada en transparencia) de la película y el director en el plano medio está paralelo al eje largo (L) o corto (S) de la cinta respectivamente. (c) Helicoides y (d) tirabuzones resultantes de una deformación inducida por incremento del desorden mesógeno. (Adaptado de [Sw2010], con permiso de la National Academy of Sciences) (© (2010) National Academy of Sciences) (En color en la versión digital).

azimutal del director se deforman al aumentar el desorden desde una lámina plana a un cono con la disclinación en el vértice del cono (Figura 29). Este y otros patrones complejos del director de dos y tres dimensiones han sido materializados en polímeros cristal líquido entrecruzados dando acceso a formas tridimensionales y funciones exóticas prescritas por el patrón del director [dH2012, MC2013, Wa2015, Md2012, Md2013, dH2013].

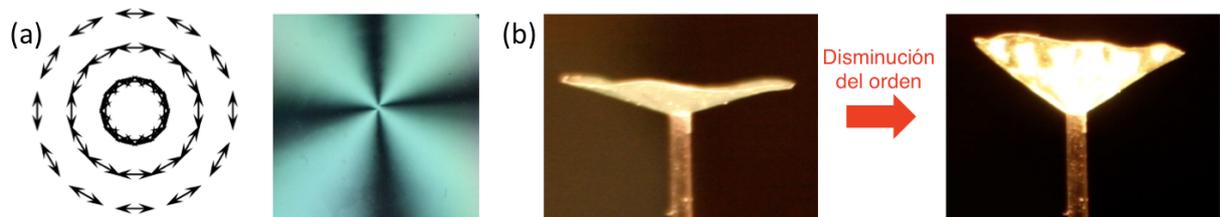


Figura 29: (a) Perfil del director en una disclinación $+1$ azimutal e imagen entre polarizadores cruzados de una lamina de polímero cristal líquido entrecruzado con esta orientación. (b) Deformación desde membrana plana a cono por aumento del desorden (En color en la versión digital).

Con todas las herramientas descritas hasta ahora en mano, se han desarrollado elementos y dispositivos complejos que han permitido avanzar en el campo. Así el grupo de Yanlei Yu, ha desarrollado un sistema tubular basado en polímero entrecruzado con azobenceno que se fotodeforma siendo capaz de desplazar fluidos en su interior cuando es expuesto a un patrón de iluminación adecuado [Lv2016]. Con una geometría también tubular y empleando luz estructurada, Fischer y colaboradores han conseguido movimientos peristálticos, similares a los de un gusano, que hacen que pueda desplazarse el tubo de

polímero [Pa2016].

Recientemente Broer y colaboradores han preparado películas con orientación en configuración de divergencia (*splay*) desde planar a homeótropo. Cuando estas películas se fijan y constriñen en un pequeño marco en un estado no estirado y se les irradia con luz oblicua realizan un movimiento ondulatorio periódico fotoinducido. El uso de cromóforos con respuesta adecuada permite generar movimientos periódicos de este tipo, que les permiten moverse unidireccionalmente de manera continua, lo que supone una demostración más del potencial de estos sistemas cristal líquido con respuesta a la luz en la implementación de actuadores y robots blandos [Ge2017].

Más allá de las películas, Gelebart y colaboradores de Eindhoven han desarrollado por estiramiento de polímeros en el fundido, conjuntos ordenados de fibras de polímero cristal líquido con azobenceno que se doblan simultáneamente, en concierto, hacia una fuente de luz. Cuando se colocan sumergidas en un líquido, este movimiento colectivo fotoinducido de las fibras es capaz de generar un flujo capaz de mover objetos dispersos en el fluido [Ge2016].

Para finalizar, otra clase de fotodeformación en polímero cristal líquido ha sido propuesta recientemente por Liu, Broer y colaboradores en el que la superficie de una película fija a un sustrato experimenta cambios en la topografía de la cara expuesta al aire como respuesta a un estímulo externo, por ejemplo la luz. Así estos autores prepararon películas delgadas de polímero cristal líquido colestérico con orientación planar (eje de las hélices perpendicular al sustrato). La generación de desorden en estos sistemas, por ejemplo fotogenerando isómeros *cis*, produce deformaciones de las estructuras helicoidales que se expanden en la dirección vertical, normal al sustrato. Si la irradiación se hace selectiva en el espacio, por ejemplo con la ayuda de una máscara, se induce una topografía modulada (Figura 30). El control dinámico de la topografía sobre grandes áreas generadas con estos revestimientos puede encontrar aplicaciones en el campo de la óptica adaptiva o en la generación de superficies con fricción o mojabilidad controlables mediante luz [Lu2012a, Lu2012b, Lu2014]. Al igual que en el caso de las láminas actuadoras, la irradiación con otras longitudes de onda distintas al UV puede generar también grandes efectos fotoinducidos. De hecho estos mismo autores demostraron como puede optimizarse el volumen libre y por tanto la fotodeformación generada combinando la luz UV con luz en el visible, que devuelve isómeros *cis* al estado *trans* [Lu2015].

6. Conclusión

La necesidad de miniaturización de la industria microelectrónica ha sido motor decisivo para el desarrollo de nuevas herramientas fotónicas y en paralelo de materiales fotosensibles que han permitido la fabricación de microestructuras poliméricas para la subsiguiente

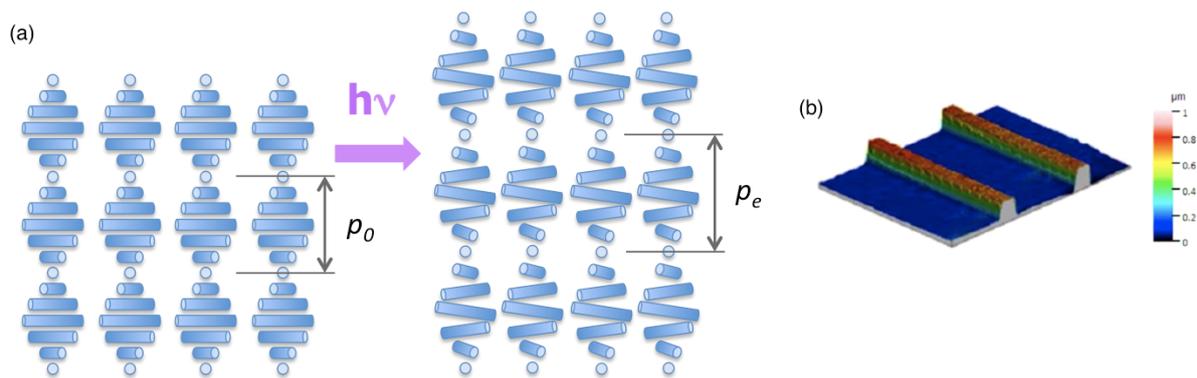


Figura 30: (a) Representación esquemática de una fase cristal líquido quiral. El desorden en estas fases produce desenrollamiento de las hélices y aumento del paso hélice. (b) Topografía generada (500 micras de periodo) mediante irradiación selectiva de líneas (100 micras de grosor de línea). (Adaptado de [Lu2012b], con permiso de la American Chemical Society) (© (2012) American Chemical Society) (En color en la versión digital).

modificación del silicio. Las herramientas, tecnologías y materiales desarrollados en este ámbito han dado a pie a nuevos progresos de gran relevancia para el desarrollo de diferentes áreas científico-tecnológicas como la (bio)medicina, las tecnologías de la información, la nanotecnología o la energía. En este artículo se han repasado de manera breve algunas de las tecnologías más habituales para estructurar polímeros con luz y algunas aplicaciones, en muchas ocasiones, a través de trabajos realizados en Zaragoza. Se ha hecho especial énfasis en los materiales poliméricos con azobenceno. Estos sistemas experimentan cambios reversibles a nivel molecular que, a través de efectos cooperativos amplificados en la fase cristal líquido, resultan en efectos y propiedades macroscópicas aumentadas. La investigación llevada a cabo en este campo en los últimas décadas ha permitido comprender relaciones entre la estructura del cromóforo, la del material, su procesado, la excitación con luz y la respuesta y propiedades del sistema. Este trabajo ha permitido el diseño racional de materiales y elementos con propiedades y respuesta a medida, con interés y aplicabilidad en diferentes áreas tecnológicas como almacenamiento óptico de información, óptica difractiva, plasmónica, nanolitografía, microfluídica o robótica blanda. A pesar del largo recorrido caminado en este campo, la combinación de materiales con respuesta a la luz basados en azobenceno y los materiales cristal líquido continua siendo fuente de nueva fenomenología de interés en el ámbito de la ciencia básica y aplicada.

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincera gratitud a la Real Academia de Ciencias de Zaragoza por honrarme con su Premio a la Investigación 2017 en la Sección de

Físicas, motivo por el que se ha escrito este artículo de revisión. Si bien el Premio es nominal y de acuerdo a sus bases, el presente artículo es de autoría única, el trabajo que he desarrollado en estos últimos 20 años y que me pone en este escenario, es fruto de esfuerzos compartidos con muchos compañeros de camino. Sabiendo que son más las personas a las que debo crédito que las que figuran en las próximas líneas, quisiera explícitamente agradecer: a mi maestro y director en mi etapa predoctoral Rafael Alcalá Aranda que más tarde fue mi mentor y sólido apoyo en el establecimiento de las líneas de trabajo que ahora están en marcha en nuestro laboratorio. Su perseverancia y sentido crítico así como su gran calidad humana han sido y siguen siendo referencia para mi y, me consta, para muchos de los que hemos tenido la ocasión de trabajar con él. Gracias a todos mis colaboradores del Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros, dirigido por José Luis Serrano, a quién agradezco su ayuda facilitando mi desembarco en los Países Bajos en el grupo de Dick Broer y el interés siempre mostrado hacia mi carrera profesional. Del grupo, destaco la colaboración intensa, fructífera y dilatada en el tiempo con Luis Oriol en diversos temas de trabajo en polímeros, muchos mencionados en este artículo. Quiero recordar al Profesor Manuel Quntanilla por su ayuda en nuestros inicios en el campo de los materiales holográficos. A Jesús Martínez de la Fuente, Valeria Grazú e Iñaki Ochoa por su inestimable colaboración, ayuda y enseñanza en los proyectos y trabajos del ámbito de la biomedicina. A mis estudiantes de doctorado Jesús del Barrio, Miguel Lomba, Cristina Berges, Jorge Alamán y Sandra González y a mis colaboradores Isabel Díaz, Raquel Alicante y María López por su dedicación. A todos mis compañeros del antiguo grupo de espectroscopia de sólidos. Gracias a mis colaboradores de otras instituciones. Quiero mencionar a Soeren Hvilsted de la Danish Technical University cuyo impulso fue decisivo en el desarrollo de la línea de azobencenos en Zaragoza durante mi etapa predoctoral. Especial agradecimiento dedico a mis también mentores en mi etapa postdoctoral en Eindhoven, Dick Broer y Kees Bastiaansen de la Eindhoven University of Technology que fueron y siguen siendo una sólida referencia científica y un apoyo determinante en muchas de mis empresas. Gracias a ellos y a Albert Schenning por su colaboración que se extiende ya durante más de 16 años. A Chris van Heesch y Michael Escuti por su colaboración en mi etapa postdoctoral en Eindhoven. A Mark Warner de la Universidad de Cambridge por su colaboración en el campo de los actuadores mecánicos.

Quiero recordar también a las instituciones que me han permitido desarrollar mi carrera científica: el CSIC y la Universidad de Zaragoza, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Centro en el que he desarrollado gran parte de mi labor investigadora, así como la Eindhoven University of Technology y el Dutch Polymer Institute. Finalmente, se agradece la financiación de entidades públicas y privadas que han permitido implementar y desarrollar nuestros proyectos y apoyar la actividad de nuestros laboratorios en estos 20 años, los más recientes: BSH Electrodomésticos España S.A., MINECO SAF2014-

54763-C2-2-R, ARAID, CSIC, Gobierno de Aragón, FEDER (EU), FP7-EU, Proyectos UV-Marking FP7-2012-NMP-ICT-FoF (ID: 314630) y Brightwall FP7-SME-2013 (ID.: 605934).

Referencias

- [Al2016] Alamán J, Alicante R, Peña J, Sánchez-Somolinos C (2016) Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* 9, 910–47
- [An1999] Andruzzi L, Altomare A, Ciardelli F, Solaro R, Hvilsted S, Ramanujam PS (1999) Holographic gratings in azobenzene side-chain polymethacrylates. *Macromolecules* 32, 448–454
- [Ba2010] Bamfield P, Hutchings MG (2010) *Chromic Phenomena. Technological Applications of Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [dB2009] del Barrio J, Oriol L, Alcalá R, Sánchez C (2009) Azobenzene-Containing Linear-Dendritic Diblock Copolymers by Click Chemistry: Synthesis, Characterization, Morphological Study, and Photoinduction of Optical Anisotropy. *Macromolecules* 42, 5752–5760.
- [dB2010] del Barrio J, Oriol L, Alcalá R, Sánchez C (2010) Photoresponsive poly(methyl methacrylate)- b-azodendron block copolymers prepared by ATRP and click chemistry. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 48, 1538–1550
- [dB2013] del Barrio J, Blasco E, Oriol L, Alcalá R, Sánchez-Somolinos C (2013) Diblock copolymer-azobenzene complexes through hydrogen bonding: Self-assembly and stable photoinduced optical anisotropy. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 51, 1716–1725
- [dB2014] del Barrio J, Blasco E, Toprakcioglu C, Koutsioubas A, Scherman OA, Oriol L, Sánchez-Somolinos C (2014) Self-Assembly and Photoinduced Optical Anisotropy in Dendronized Supramolecular Azopolymers. *Macromolecules* 47, 897–906
- [Be2012] Berges C, Gimeno N, Oriol L, Piñol M, Forcén P, Sánchez C, Alcalá R (2012) Photoinduced optical anisotropy in azobenzene containing block copolymer–homopolymer blends. Influence of microstructure and molecular weight. *Eur Polym J* 48 613–620
- [Be2013] Berges C, Javakhishvili I, Hvilsted S, Sánchez-Somolinos C, Alcalá R (2013) Holographic storage and multiplexing in azopolyester blends using low energy pulses down to 2 ms. *Appl. Phys. Lett.* 102, 193303–4

- [Bl2014] Blasco E, Piñol M, Berges C, Sánchez-Somolinos C, Oriol L. (2014) Smart polymers for optical data storage. In: Aguilar MR and San Román JS (ed) *Smart Polymers and Their Applications*. Cambridge, USA, Elsevier, pp 510–548
- [Bw2013] <http://www.brightwallproject.eu>
- [Br1989] Broer DJ, Boven J, Mol GN, Challa G (1989) In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates, 3. Oriented polymer networks from a mesogenic diacrylate. *Makromol Chem* 190, 2255–2268
- [Br1991] Broer DJ, Mol GN (1991) Anisotropic thermal expansion of densely cross-linked oriented polymer networks. *Polym. Eng. Sci.* 31: 625–631
- [CL2004] Camacho-López M, Finkelmann H, Palffy-Muhoray P, Shelley M (2004) Fast liquid-crystal elastomer swims into the dark. *Nat. Mater.* 3, 307–310
- [Ca2000] Campbell M, Sharp DN, Harrison MT, Denning RG, Turberfield AJ (2000) *Nature* 404, 53
- [CP2013] Cervera-Procas R, Sánchez-Somolinos C, Serrano JL, Omenat A (2013) A Polymer Network Prepared by the Thiol-yne Photocrosslinking of a Liquid Crystalline Dendrimer. *Macromol. Rapid Commun.* 34, 498–503
- [Ci2000] Cimrova V, Neher D, Hildebrandt R, Hegelich M, von der Lieth A, Marowsky G, Hagen R, Kostromine S, Bieringer T (2002) Comparison of the birefringence in an azobenzene-side-chain copolymer induced by pulsed and continuous-wave irradiation. *Appl Phys Lett* 81, 1228–1230
- [Co2014] Concellón A, Blasco E, Piñol M, Oriol L, Díez I, Berges C, Sánchez-Somolinos C, Alcalá R (2014) Photoresponsive polymers and block copolymers by molecular recognition based on multiple hydrogen bonds. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 52, 3173–3184
- [Co2017] Concellón A, Asín L, González-Lana S, de la Fuente JM, Sánchez-Somolinos C, Piñol M, Oriol L (2017) Photopolymers based on ethynyl-functionalized degradable polylactides by thiol-yne ‘Click Chemistry’. *Polymer* 117, 259–267
- [Cv2002] Cviklinski J, Tajbakhsh AR, Terentjev EM (2002) UV isomerisation in nematic elastomers as a route to photo-mechanical transducer. *Eur Phys J E* 9,427–434
- [D2012] Dai M, de Jong TM, Sánchez C, Picot OT, Broer DJ, Peijs T, Bastiaansen CWM (2012) Surface structuring of bi-component fibres with photoembossing. *RSC Advances* 2, 9964–5
- [Eic1987] Eich M, Wendorff JH, Reck B, Ringsdorf H (1987) Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals. *Makromol Chem Rapid Commun* 8, 59–63

- [Eis1980] Eisenbach CD (1980) Isomerization of aromatic azo chromophores in poly(ethyl acrylate) networks and photomechanical effect. *Polymer* 21, 1175–1179
- [Er2010] Ercole F, Davis TP, Evans RA. (2010) Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. *Polym Chem* 1, 37–54
- [Fi2001] Finkelmann H, Nishikawa E, Pereira GG, Warner M. (2001) A New Opto-Mechanical Effect in Solids. *Phys Rev Lett.* 87, 015501–015504
- [Fl2013] Fleischmann EK, Zentel R (2013) Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. *Angew Chem Int Ed* 52, 8810–8827
- [Fo2008] Forcén P, Oriol L, Sánchez C, Alcalá R, Jankova K, Hvilsted S (2008) Pulsed recording of anisotropy and holographic polarization gratings in azopolymethacrylates with different molecular architectures. *J. Appl. Phys* 103, 123111–8
- [Fr2010] Franssila S (2010) *Introduction to micro fabrication*. 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, UK
- [Fz2004] Frenz C, Fuchs A, Schmidt HW, Theissen U, Haarer D. (2004) Diblock copolymers with azobenzene side-groups and polystyrene matrix: synthesis, characterization and photoaddressing. *Macromol Chem Phys* 205, 1246–1258
- [Ge2016] Gelebart AH, Mc Bride M, Schenning APHJ, Bowman CN, Broer DJ (2016) Photoresponsive Fiber Array: Toward Mimicking the Collective Motion of Cilia for Transport Applications. *Adv. Funct. Mater.* 26, 5322–5327
- [Ge2017] Gelebart AH, Mulder DJ, Varga M, Konya A, Vantomme G, Meijer EW, Selinger RLB, Broer DJ (2017) Making waves in a photoactive polymer film. *Nature* 546, 632–636
- [Gi2009] Gimeno S, Forcén P, Oriol L, Piñol M, Sánchez C, Rodríguez FJ, Alcalá R, Jankova K, Hvilsted S (2009) Photoinduced optical anisotropy in azobenzene methacrylate block copolymers: Influence of molecular weight and irradiation conditions. *Eur Polym J.* 45, 262–271
- [dH2012] de Haan LT, Sánchez-Somolinos C, Bastiaansen CWM, Schenning APHJ, Broer DJ (2012) Engineering of Complex Order and the Macroscopic Deformation of Liquid Crystal Polymer Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12469–12472
- [dH2013] de Haan LT, Giménez-Pinto V, Konya A, Nguyen TS, Verjans JMN, Sánchez-Somolinos C, Selinger JV, Selinger RLB, Broer, DJ and Schenning APHJ (2013) Accordion-like Actuators of Multiple 3D Patterned Liquid Crystal Polymer Films. *Adv. Funct. Mater.* 24, 1251–1258

- [dH2014] de Haan LT, Schenning APHJ, Broer DJ (2014) Programmed morphing of liquid crystal networks. *Polymer* 55, 5885–5896
- [Hc2005] Häckel M, Kador L, Kropp D, Frenz C, Schmidt HW (2005) Holographic gratings in diblock copolymers with azobenzene and mesogenic side groups in the photoaddressable dispersed phase. *Adv Funct Mater* 15, 1722–1727
- [Ha2001] Hagen R, Bieringer T (2001) Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage. *Adv. Mater* 13 (23), 1805–1810
- [vH2005] van Heesch CM, Jagt H, Sánchez C, Cornelissen H, Broer DJ, Bastiaansen CWM (2005) Polarized light out-coupling from lightguides for LCDs. *Chem Record* 5, 59–69
- [HA2010] Hernández-Aínsa SH, Alcalá R, Barberá J, Marcos M, Sánchez C, Serrano JL (2010) Ionic Photoresponsive Azo-Codendrimer with Room Temperature Mesomorphism and High Photoinduced Optical Anisotropy. *Macromolecules* 43, 2660–2663
- [HA2011] Hernández-Aínsa SH, Alcalá R, Barberá J, Marcos M, Sánchez C, Serrano JL (2011) Ionic azo-codendrimers: Influence of the acids contents in the liquid crystalline properties and the photo induced optical anisotropy. *Eur Polym J.* 47, 311–318
- [Ho1999] Holme NCR, Nikolova L, Hvilsted S, Rasmussen PH, Berg RH, Ramanujam PS. (1999) Optically induced surface relief phenomena in azobenzene polymers. *Appl Phys Lett* 74, 519–521
- [Hv1995] Hvilsted S, Andruzzi F, Kulinna C, Siesler HW, Ramanujam PS (1995) Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage. *Macromolecules*, 28, 2172–2183
- [Hv2009] Hvilsted S, Sánchez C, Alcalá R (2009) The volume holographic optical storage potential in azobenzene containing polymers. *J Mater Chem* 19, 6641–6648
- [Ia2014] Iamsaard S, Aßhoff SJ, Matt B, Kudernac T, Cornelissen JJLM, Fletcher SP, Katsonis N (2014) *Nature Chemistry* 6, 229–235
- [I2003] Ikeda T, Nakano M, Yu Y, Tsutsumi O, Kanazawa A (2003) Anisotropic Bending and Unbending Behavior of Azobenzene Liquid-Crystalline Gels by Light Exposure. *Adv Mater* 15, 201–205
- [I2007] Ikeda T, Mamiya JI, Yu Y (2007) Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers. *Angew Chem Int Ed.* 46, 506–528
- [J2014] Jiménez J, Pintre I, Gascón E, Sánchez-Somolinos C, Alcalá R, Cavero E, Serrano JL, Oriol L (2014) Photoresponsive Liquid-Crystalline Dendrimers Based on a Cyclotriphosphazene Core. *Macromol. Chem. Phys.* 215, 1551–1562

- [Ki1995] Kim DY, Tripathy SK, Li L, Kumar J (1995) Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Appl. Phys. Lett.* 66, 1166–1168
- [Ko1969] Kogelnik H (1969), Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings. *Bell Syst. Tech. J.* 48, 2909–2947
- [Ku2016] Kumar K, Knie C, Bléger D, Peletier MA, Friedrich H, Hecht S, Broer DJ, Debije MG, Schenning APHJ (2016) A chaotic self-oscillating sunlight-driven polymer actuator. *Nat. Commun.* 7, 1–8
- [Le2010] Levinson HJ (2010) *Principles of Lithography*. 3rd Edition, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- [Li2003] Li MH, Keller P, Li B, Wang X, Brunet M (2003) Light-Driven Side-On Nematic Elastomer Actuators. *Adv Mater* 15, 569–572
- [Lu2012a] Liu D, Bastiaansen CWM, den Toonder JMJ, Broer DJ (2012) Photo-Switchable Surface Topologies in Chiral Nematic Coatings. *Angew Chem Int Ed* 51, 892–896
- [Lu2012b] Liu D, Bastiaansen CWM, den Toonder JMJ, Broer DJ (2012) Light-Induced Formation of Dynamic and Permanent Surface Topologies in Chiral–Nematic Polymer Networks. *Macromolecules* 45: 8005–8012
- [Lu2014] Liu D, Broer, DJ (2014) Self-assembled Dynamic 3D Fingerprints in Liquid- Crystal Coatings Towards Controllable Friction and Adhesion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 4542–4546
- [Lu2015] Liu D, Broer DJ (2015) New insights into photoactivated volume generation boost surface morphing in liquid crystal coatings. *Nat. Commun.* 6: 8334
- [Lo2011] Lomba M, Oriol L, Alcalá R, Sánchez C, Moros M, Grazú V, Serrano JL, de la Fuente JM (2011) In Situ Photopolymerization of Biomaterials by Thiol-yne Click Chemistry, *Macromol. Biosci.* 11, 1505–1514
- [LV2017] López-Valdeolivas M, Liu D, Broer DJ, Sánchez-Somolinos C (2017) 4D printed actuators with soft robotic functions, *Macromolecular Rapid Comm.* (enviado)
- [Lv2016] Lv JA, Liu Y, Chen E, Qin L, Yu Y (2016) Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators. *Nature* 537, 179–184
- [Ma2007] Matharu AS, Jeeva S, Ramanujam PS (2007) Liquid crystals for holographic optical data storage. *Chem Soc Rev* 36, 1868–13
- [MC2013] McConney ME, Martínez A, Tondiglia VP, Lee KM, Langley D, II Smalyukh, White TJ (2013) Topography from Topology: Photoinduced Surface Features Generated in Liquid Crystal Polymer Networks. *Adv. Mater.* 25, 5880–5885

- [Md2010] Modes CD, Bhattacharya K, Warner M (2010) Disclination-mediated thermo-optical response in nematic glass sheets. *Phys Rev E* 81, 060701–060704
- [Md2012] Modes CD, Warner M, Sánchez-Somolinos C, de Haan, LT, Broer DJ (2012) Mechanical frustration and spontaneous polygonal folding in active nematic sheets. *Phys. Rev. E* 86, 060701–3
- [Md2013] Modes CD, Warner M, Sánchez-Somolinos C, de Haan LT, Broer DJ (2013) Angular deficits in flat space: remotely controllable apertures in nematic solid sheets. *Proc. Royal Soc. A* 469, 20120631–20120631
- [Mo1998] Moore GE (1998) Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proc. IEEE* 86, 82–85
- [Mw2006] Morikawa Y, Nagano S, Watanabe K, Kamata K, Iyoda T, Seki T (2006) Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film. *Adv Mater* 18, 883–886
- [Mw2007] Morikawa Y, Kondo T, Nagano S, Seki T (2007) Photoinduced 3D Ordering and Patterning of Microphase-Separated Nanostructure in Polystyrene-Based Block Copolymer. *Chem Mater* 19, 1540–1542
- [Na2002] Natansohn A, Rochon P (2002) Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.* 102, 4139–4175
- [Nc2017] Nickmans K, Bogels GM, Sánchez-Somolinos C, Murphy JN, Leclere P, Voets IK, Scheming APHJ (2017) 3D Orientational Control in Self-Assembled Thin Films with Sub-5 nm Features by Light. *Small* 47, 1701043–11
- [Ni2008] Nie Z, Kumacheva E (2008). Patterning surfaces with functional polymers. *Nat Mater*, 7(4), 277–90
- [Ok2006] Okano K, Tsutsumi O, Shishido A, Ikeda T (2006) Azotolane liquid-crystalline polymers: Huge change in birefringence by photoinduced alignment change. *J Amer Chem Soc* 128, 15368–15369
- [vO2009] van Oosten CL, Bastiaansen CWM, Broer DJ (2009) Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light. *Nat Mater.* 8, 677–682
- [Pa2016] Palagi S, Mark AG, Reigh SY, Melde K, Qiu T, Zeng H, Parmeggiani C, Martella D, Sánchez-Castillo A, Kapernaum N, Giesselmann F, Wiersma DS, Lauga E, Fischer P, (2016) Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots. *Nat Mater* 15, 647–653

- [Pi2012] Picot OT, Alcalá R, Sánchez C, Dai M, Hughes-Brttain N, Broer DJ, Peijs T, Bastiaansen CWM (2012) Manufacturing of Surface Relief Structures in Moving Substrates Using Photoembossing and Pulsed-Interference Holography. *Macromol. Mater. Eng.* 298, 33–37
- [Pr2012] Priimagi A, Cattaneo S, Ras RHA, Valkama S, Ikkala O, Kauranen M (2005) Polymer–dye complexes: A facile method for high doping level and aggregation control of dye molecules, *Chem Mater*, 17, 5798–5802
- [Pr2013] Priimagi A, Shevchenko A. (2013) Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications. *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 52, 163–182
- [Pr2014] Priimagi A, Barrett CJ, Shishido A (2014) Recent twists in photoactuation and photoalignment control. *J Mater Chem C.* 2, 7155–7162
- [Ra1990] Rau H (1990) Photoisomerization of azobenzenes. In: Rabeck FJ (ed) *Photochemistry and Photophysics*, CRC, Boca Raton, pp 119–141
- [Ro1995] Rochon P, Batalla E, Natansohn A (1995) Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl Phys Lett* 66, 136–138
- [Rd2004] Rodríguez FJ, Sánchez C, Villacampa B, Alcalá R., Cases R, Millaruelo M, Oriol L (2004) Optical anisotropy and non-linear optical properties of azobenzene methacrylic polymers. *Polymer* 45, 2341–2348
- [Sj2007] Saishoji A, Sato D, Shishido A, Ikeda T (2007) Formation of bragg gratings with large angular multiplicity by means of the photoinduced reorientation of azobenzene copolymers. *Langmuir* 23, 320–326
- [Sa2000a] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2000) Biphotonic holographic gratings in azobenzene polyesters: Surface relief phenomena and polarization effects. *Appl Phys Lett* 77, 1440–1442
- [Sa2000b] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2000) Biphotonic holographic recording in a liquid crystalline cyanoazobenzene side-chain polymethacrylate. Polarization, intensity, and relief gratings. *J. Appl. Phys* 89, 5299–5306
- [Sa2001] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2001) High diffraction efficiency polarization gratings recorded by biphotonic holography in an azobenzene liquid crystalline polyester. *Appl. Phys. Lett.* 78, 3944–3946
- [Sa2003] Sánchez C, Alcalá R, Hvilsted S, Ramanujam PS (2003) Effect of heat and film thickness on a photoinduced phase transition in azobenzene liquid crystalline polyesters. *J. Appl. Phys* 93, 4454–4460

- [Sa2005a] Sánchez C., deans, BJ, Kozodaev D, Alexeev A, Escuti MJ, vanHeesch C, Bel T, Schubert US, Bastiaansen CWM, Broer DJ (2005) Photoembossing of Periodic Relief Structures Using Polymerization- Induced Diffusion: A Combinatorial Study. *Adv. Mater* 17, 2567–2571
- [Sa2005b] Sánchez C, Escuti MJ, van Heesch C, Bastiaansen CWM, Broer DJ, Loos J, Nussbaumer R (2005) TiO₂ Nanoparticle-Photopolymer Composites for Volume Holographic Recording. *Adv. Funct. Mater.* 15, 1623–1629
- [Sa2008] Sánchez, C., Verbakel, F., Escuti, M. J., Bastiaansen, C. W. M., Broer, D. J. Printing of Monolithic Polymeric Microstructures Using Reactive Mesogens. *Adv. Mater* 20, 74–78 (2008)
- [Sa2013] Sánchez-Somolinos C, de Haan LT, Schenning APHJ, Bastiaansen CWM, Broer DJ (2013) Engineered complex molecular order in liquid crystals towards unusual optics and responsive mechanics. in (eds. Chien, L.-C., Broer, D. J., Chigrinov, V. & Yoon, T.-H.) 8642, 864204–8 (SPIE)
- [Sn2015] Sano M, Hara M, Nagano S, Shinohara Y, Amemiy Y, Seki T (2015) New Aspects for the Hierarchical Cooperative Motions in Photoalignment Process of Liquid Crystalline Block Copolymer Films. *Macromolecules* 48, 2217–2223
- [Sw2010] Sawa Y, Ye F, Urayama K, Takigawa T, Giménez-Pinto V, Selinger RLB, Selinger JV (2010) Shape selection of twist-nematic-elastomer ribbons. *Proc Natl Acad Sci USA* 108, 6364–6368
- [St1992] Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V (1992), *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 31, 2155
- [Sn2007] Schnabel W (2007) *Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim
- [Sk2014] Seki T (2014) Meso- and Microscopic Motions in Photoresponsive Liquid Crystalline Polymer Films. *Macromol Rapid Commun* 35, 271–290
- [Sk2016] Seki T (2016) Light-directed alignment, surface morphing and related processes: recent trends. *J Mater Chem C Mater Opt Electron Devices* 4, 7895–7910
- [Se2010] Serak S, Tabiryann N, Vergara R, White TJ, Vaia RA, Bunning TJ (2010) Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light. *Soft Matter* 6, 779–783
- [Sh2003] Shibaev V, Bobrovsky A, Boiko N (2003) Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties. *Prog. Polym. Sci.* 28, 729–836

- [Ta2005] Tabiryan N, Serak S, Dai XM, Bunning T (2005) Polymer film with optically controlled form and actuation. *Opt. Express* 13, 7442–7448
- [To2007] Totzeck M, Ulrich W, Göhnermeier A, Kaiser W (2007) Pushing deep ultraviolet lithography to its limits, *Nat. Photonics*, 1, 629–631
- [V1999] Viswanathan NK, Kim DY, Bian S, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J, Tripathy SK (1999) Surface relief structures on azo polymer films. *J Mater Chem* 9, 1941–1955
- [Wa2015] Ware TH, McConney ME, Wie JJ, Tondiglia VP, White TJ (2015) Voxelated liquid crystal elastomers. *Science* 347, 982–984
- [Wh2015] White TJ, Broer DJ (2015) Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers. *Nat Mater* 14, 1087–1098
- [dW2003] de Witz C, Broer DJ, (2003) Photo-embossing as a tool for creating complex surface relief structures, *Polym. Preprint* 44, 236–237
- [dW2005] de Witz C, Sánchez, C, Bastiaansen C., Broer D.J., (2005) Ch. 19. Nano- and Microstructuring of Polymers, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Edited by T. Meyer, J. Keurentjes, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [Y2003] Yu Y, Nakano M, Ikeda T (2003) Directed bending of a polymer film by light, *Nature* 425, 145
- [Y2006] Yu H, Iyoda T, Ikeda T. (2006) Photoinduced Alignment of Nanocylinders by Supramolecular Cooperative Motions. *J Am Chem Soc* 128, 11010–11011
- [Ya2009] Yager KG, Barrett CJ (2009) Azobenzene Polymers for Photonic Applications. In: Zhao Y, Ikeda, T (ed) *Smart Light-Responsive Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp 1–27
- [Ym2008] Yamada M, Kondo M, Mamiya J, Yu Y, Kinoshita M, Barrett CJ, Ikeda T. (2008) Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 4986–4988
- [Yu2011] Yu H, Ikeda T (2011) Photocontrollable Liquid-Crystalline Actuators. *Adv Mater* 23, 2149–2180
- [Yu2014] Yu H (2014) Recent advances in photoresponsive liquid-crystalline polymers containing azobenzene chromophores. *J Mater Chem C* 2, 3047–3054
- [Zh2009] Zhao Y, Ikeda T (2009) *Smart Light-Responsive Materials. Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Hoboken

[Zi1998] Zilker SJ, Bieringer T, Haarer D, Stein RS, van Egmond JW, Kostromine SG (1998)
Holographic Data Storage in Amorphous Polymers, *Adv Mater* 10, 855–859

