



**I  
N  
A  
O  
E**

# **Hologramas y Propiedades Ópticas: con Sacáridos y Proteínas**

Por

**Manuel Jorge Ordóñez Padilla**  
M.C., INAOE

Tesis sometida como requisito parcial para  
obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN LA  
ESPECIALIDAD DE ÓPTICA**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica  
y Electrónica**

Junio 2014  
Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

**Dr. Arturo Olivares Pérez**  
Investigador Titular del INAOE

©INAOE 2014  
Derechos reservados  
El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir  
y distribuir copias de esta tesis en su  
totalidad o en partes



## Abstract

Preparation of holograms and determination of optical properties: with saccharides and proteins. From the characterization of the performance of the photosensitive film of a group of organic substances such as saccharides (glucose, fructose, pectin, sucrose) and protein (albumin bird hen and quail), under ambient conditions. The photo-redox process for the elaboration of holographic gratings was carried out with aqueous oxidizing agents: ammonium dichromate and iron ammonium citrate, and a photo-polymerization, at various concentrations. Mainly, the following analysis was performed: the diffraction efficiencies with respect to the energy; the thickness; the density; the function transfer modulation (MTF); the variation of the refractive index; the photo-sensitivity and aging. Photosensitive films sucrose-pectin and proteins (albumin quail) produced good results in the diffraction efficiencies with respect to the thickness. Fluorescent albumin holograms with acrylamide and eosin Y (photo-polymerized) are prepared without using a photo-oxidizing agent. The holographic gratings were made with albumin, showed that the density of the proteins is involved in the yields of the diffraction efficiencies. The interference patterns to form gratings were recorded in real time with the He-Cd laser,  $\lambda = 442\text{nm}$ , the films are auto-developable. The diffraction pattern was reconstructed using a He-Ne laser,  $\lambda = 632.8\text{nm}$ . Two chemical reactions schemes were proposed for holographic recording: from protein and PVA- $\text{FeCl}_3$  with voltage. All studies and experimental methods were developed at the National Institute of Astrophysics, Optics and Electronics (INAOE), Laboratory of Materials and Holography.

## Resumen

Elaboración de hologramas y determinación de propiedades ópticas: con Sacáridos y Proteínas. A partir de la caracterización del desempeño de las películas fotosensibles de un grupo de sustancias orgánicas, tales como: sacáridos (glucosa, fructosa, pectina, sacarosa) y de proteínas (albúminas de aves de gallina y de codorniz), en condiciones ambientales. El proceso foto-redox para la elaboración de las rejillas holográficas se llevó a cabo con los agentes oxidantes acuosos: dicromato de amonio y el citrato de hierro amoniacal, y una foto-polimerización, a varias concentraciones. Principalmente, se realizó el análisis de lo siguiente: las eficiencias de difracción con respecto a la energía; a los espesores; a la densidad; a la modulación de las frecuencias espaciales; a la variación del índice de refracción; a la foto-sensibilidad y al envejecimiento. Se las películas fotosensibles de pectina-sacarosa y de las proteínas (albúmina de codorniz), se obtuvieron los mejores resultados en las eficiencias de difracción con relación a los espesores. Se elaboraron hologramas fluorescentes de albúmina con eosina Y-acrilamida (foto-polimerizador), sin utilizar un agente foto-oxidante. En las rejillas holográficas construidas con albúminas se observó que la densidad proteica está involucrada en el rendimiento de la eficiencia de difracción. Los patrones de interferencia para formar las rejillas fueron grabados en tiempo real con un láser de He-Cd,  $\lambda = 442\text{nm}$ , los hologramas son auto-revelables. Se reconstruyeron los patrones de difracción utilizando un láser He-Ne,  $\lambda=632.8\text{nm}$ . Se propusieron dos esquemas de reacciones químicas, para explicar el grabado holográfico de las proteínas y de los hologramas de PVA- $\text{FeCl}_3$  con voltaje (apéndice A). Los estudios y los métodos experimentales se desarrollaron en el Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE), Laboratorio de Materiales y Holografía.

## **Agradecimientos**

Al Dr. Arturo Olivares Pérez, asesor de la tesis doctoral, por otorgarme la gran oportunidad de realizar este trabajo. Ofreciéndome su apoyo, amistad, confianza y seguridad en cada momento, muchas gracias.

Al Dr. Luis Raúl Berriel Valdós, miembro del comité doctoral, por su ayuda para ingresar al INAOE y por los conocimientos aportados durante el proceso de aprendizaje.

Al Dr. Nicolás Grijalva y Ortiz, miembro del comité doctoral, por su gran colaboración para avanzar durante el proceso de enseñanza-aprendizaje.

A los doctores miembros del jurado: Luis Raúl Berriel Valdós, Nicolás Grijalva y Ortiz, Santa Toxqui López, Ángel Quintero Romo y Mauricio Ortiz Gutiérrez, por las sugerencias y las contribuciones valiosas para superar la calidad de este trabajo.

Al gran arquitecto del universo y a mi hermosa y muy preciada familia: Martha, Ilse y Areli, con mucho cariño por apoyarme incondicionalmente en cada instante de mi vida y ser la razón de mí existir.

Al INAOE y Conacyt por darme la gran oportunidad de realizar los estudios del doctorado, brindándome todo el apoyo.

En sí, a los directivos, a los doctores del departamento de Óptica, a todo el personal técnico del INAOE, por ayudarme en cada momento, tanto en lo administrativo como en el proceso de la enseñanza-aprendizaje. Debido a las causas y efectos manifiestos para poder llevar a cabo este proyecto.

A mi gran país que somos nosotros y la tierra que me ha dado todo, México.

Por último y siempre presente, a todos mis amigos y amigas, que me acompañaron en este proceso, con su amistad, enseñanzas y solidaridad, para lograr avanzar y terminar el doctorado.

A todos ustedes mis más profundos y valiosos agradecimientos.

## Índice de Contenido

<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2.</b>	<b>Conceptos Básicos</b>	<b>15</b>
2.1	Hogramas	15
2.2	Difracción	15
2.3	Memorias Holográficas	16
2.3.1	Hogramas de amplitud	16
2.3.2	Hogramas de fase	16
2.4	Hogramas Delgados y de Volumen	16
2.4.1	Parámetro de Klein-Cook.	17
2.4.2	Teoría de Onda Acoplada de Kogelnik.	17
2.5	Sensibilidad espectral	18
2.6	Velocidad del material fotosensible	20
2.7	Fotosensibilidad	20
2.7.1	Fotosensibilidad angular	21
2.7.2	Fotosensibilidad por modulación del índice de refracción	21
2.7.3	Fotosensibilidad en memorias holográficas	21
2.8	Resolución ( $\nu$ )	22
2.9	Ruido	22
2.10	Eficiencia de difracción ( $\eta$ )	23
2.11	Modulación de la función de transferencia	23
	Referencias	25
<b>3</b>	<b>Materiales Fotosensibles</b>	<b>28</b>
3.1	Características de los materiales fotosensibles	28
3.2	Mecanismos de registro holográfico	28
3.2.1	Sistemas fotopolimerizables	28
3.2.2	Sistemas fotoenlazables	29
3.2.3	Sistema de polímeros dopados	29
3.2.4	Otros sistemas	29
3.3	Sacáridos, proteínas y PVA como matrices	30
3.3.1	Clasificación de sacáridos	30
3.3.2	Monosacáridos (Glucosa y Fructuosa)	30

3.3.3	Disacáridos (Sacarosa)	31
3.3.4	Polisacáridos (Pectina)	31
3.4	Proteínas (albúmina)	32
3.4.1	Características de las albuminas de gallina y de codorniz	34
3.5	Alcohol de polivinilo (PVA)	36
3.6	Fotosensibilizadores	37
3.6.1	Dicromatos	37
3.6.2	Cloruro Férrico (FeCl <sub>3</sub> )	38
3.6.3	Citrato de hierro amoniacal (CHA)	39
3.6.4	Colorante artificial	40
3.7	Estabilizadores	40
3.7.1	Propilenglicol	40
3.7.2	Acrilamida	41
	Referencias	42
<b>4</b>	<b>Hologramas con matrices de sacáridos</b>	<b>48</b>
4.1	Preparación de películas fotosensibles	48
4.1.1	Matrices sacárido-DCA	48
4.1.1.1	Procedimiento	48
4.1.1.2	Eficiencia de difracción, Sacáridos-DCA	49
4.2	Matrices Sacárido-CHA	50
4.2.1	Procedimiento	50
4.2.2	Eficiencia de difracción, sacáridos-CHA	51
4.3	Matrices Pectina-DCA y Pectina-CHA	52
4.3.1	Procedimiento	52
4.3.2	Modulación en la función de transferencia de las rejillas de pectina-DCA y pectina-CHA	53
4.4	Mezcla de matrices pectina-sacarosa-DCA	54
4.4.1	Eficiencias de difracción versus espesores de las rejillas holográficas pectina-sacarosa-DCA	54
4.3	Conclusión	55
	Referencias	56
<b>5</b>	<b>Hologramas en proteínas (albúmina de gallina)</b>	<b>58</b>
5.1	Emulsiones de albúmina-sacarosa-DCA	58

5.1.1	Procedimiento	58
5.1.2	Intensidad de las rejillas albúmina-sacarosa	59
5.2.	Emulsiones de albúmina-propilenglicol-DCA	61
5.2.1	Procedimiento	61
5.2.2	Eficiencias de difracción de las rejillas albúmina-propilenglicol-DCA	62
5.3	Hogramas fluorescentes de albúmina	63
5.3.1	Procedimiento	64
5.3.2	Eficiencia de difracción de los hologramas fluorescentes	64
5.4	Conclusión	67
	Referencias	68
<b>6</b>	<b>Hogramas de albúminas de aves</b>	<b>72</b>
6.1	Análisis de hologramas de albúminas de gallina y de codorniz	72
6.1.1	Emulsiones de albuminas con diferente densidad proteica	72
6.1.2	Procedimiento	72
6.1.3	Absorbancia espectral de películas fotosensibles	73
6.2	Cuantificación de parámetros ópticos de las proteínas (albúminas)	75
6.2.1	El criterio de Klein & Cook	75
6.2.2	Rejillas holográficas	77
6.2.3	Energía	79
6.2.4	Espesores	80
6.2.5	Densidad	82
6.2.6	Variación del índice de refracción en los hologramas ADPQA y ADPHA	83
6.2.6.1	Aplicación de la teoría de Kogelnik	83
6.2.7	Foto-sensibilidad versus tiempo de almacenamiento	84
6.2.8	Envejecimiento de las rejillas	85
6.2.9	Análisis de modulación de la función de transferencia	86
6.2.10	Micro-estructura de las rejillas	88
6.2.11	Discusión	88
6.3	Hipótesis del mecanismo para el grabado holográfico	91
6.3.1	Reacciones foto-fisicoquímicas de albúmina en hologramas	

	mixtos	92
6.4	Conclusión	93
	Referencias	94
	<b>Apéndice A</b>	98
A.1	Reacciones foto-fisicoquímicas de hologramas PVA-FeCl <sub>3</sub> , con voltaje	98
A.2	Hipótesis	98
A.2.1	Hipótesis del mecanismo para el grabado holográfico con voltaje	99
A.3	Diagrama de las reacciones fotoquímicas	100
A.4	Conclusión	102
	Referencias	103
	<b>Apéndice B</b>	108
B.1	Foto polimerización de la acrilamida	108
	Referencias	109
	<b>Apéndice C</b>	111
C.	Hologramas de albúmina de codorniz con iones de Fe <sup>3+</sup>	111
C.1	Procedimiento	111
C.2	Eficiencia de difracción versus espesores de hologramas elaborados con iones Fe <sup>3+</sup>	111
C.3	Calculo de la variación del índice de refracción	113
C.4	Conclusión	113
	Referencias	114
	<b>Apéndice D</b>	115
D.1	Equipos, materiales, productos y sustancias químicas, utilizados en el Laboratorio de Materiales y Holografía	115
D.2	El radiómetro	116
D.3	Sistema Óptico Interferométrico, esquema 2D	116
	<b>Conclusiones generales</b>	118
	<b>Lista de publicaciones</b>	121
	<b>Lista de figuras</b>	123
	<b>Lista de tablas</b>	126
	<b>Resumen extenso en inglés</b>	127

## 1 Introducción

La holografía es una disciplina multidisciplinaria que involucra diferentes áreas o campos del conocimiento actual como la óptica, los láseres, los materiales, la informática y la fotoquímica entre otras. Se caracteriza por una de sus propiedades más importantes, poder crear imágenes tanto en dos como en tres dimensiones de un objeto; mediante el uso de un láser, que registra un código de interferencia que es modulado por el frente de onda del objeto. El cual al ser reconstruido se proyecta de tal manera que estas simulan existir como un objeto físico tangible, aunque en realidad sea intangible. De todas las aplicaciones de la holografía, son quizás las relacionadas con los elementos ópticos holográficos y el almacenamiento de la información las de mayor desarrollo. Para poder crear un holograma es necesario materiales fotosensibles para su registro, estos deben poseer características deseables entre ellas que sean de fácil adquisición, fáciles de procesar, estables en el tiempo y capaces de reproducir imágenes de alta calidad. En la actualidad, se puede decir que con los láseres y el equipamiento óptico existentes podría producirse hologramas de la más alta calidad posible; las limitaciones en ésta vendrían dadas por el propio material de registro. De ahí la importancia de las investigaciones en el campo de los materiales de registro holográfico adecuados al avance y desarrollo de dicha área. Actualmente, múltiples investigaciones se han abocado a la caracterización de nuevos materiales y en otros casos a la optimización de los medios de registro ya existentes [1.1, 1.2]. La investigación se orientó en la preparación de películas fotosensibles para el grabado holográfico con moléculas orgánicas de carbohidratos y proteínas, que fueron combinadas con agentes foto-oxidantes y se realizó una fotopolimerización con la aplicación de energía. Se utilizó un arreglo interferométrico para poder determinar ciertas propiedades ópticas. Los sacáridos son biomateriales fotosensibles, que tienen propiedades hidrofílicas y poseen ciertas características, tales como: la sensibilidad a la radiación láser; resolución para grabar franjas de interferencia; reciclables y aplicaciones optoelectrónicas. Utilizamos la glucosa, fructosa, sacarosa y pectina, como medios fotosensibles para el grabado holográfico. Se desarrollaron técnicas para la preparación de películas sólidas, homogéneas y transparentes. Preparamos

dos tipos de películas, a unas les agregamos la disolución de citrato férrico amoniacal ( $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{NH}_4\text{OH}$ ) y a otras, la disolución de dicromato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) a ciertas concentraciones, hasta obtener las matrices modificadas fotosensibles más eficientes. Cada una de las películas se grabaron para producir el patrón de interferencia y cuantificar la eficiencia de difracción cuyo parámetro es suficiente para determinar el desempeño óptimo de los biomateriales. Se realizaron los estudios de variación del ángulo entre los haces de interferencia del láser He-Cd para obtener las diferentes frecuencias espaciales de las rejillas holográficas de pectina-dicromato de amonio (DCA) y de pectina-citrato de hierro amoniacal (CHA). Las eficiencias de difracción en función de la frecuencia espacial (líneas/mm) de cada una de las rejillas nos permitieron realizar un análisis experimental de la modulación de la función de transferencia, MTF.

Por otra parte, se trabajó con las albúminas de las aves de gallina y de codorniz, el cual muestran capacidades para el grabado de alta resolución de los patrones de interferencia a bajas frecuencias espaciales. Las proteínas (albúmina) son sustancias biopoliméricas que tienen características hidrofílicas e hidrofóbicas y son buenos medios para construir biomateriales fotosensibles. Se establecieron técnicas en los procesos de la preparación de las diferentes mezclas homogéneas de albúmina-propilenglicol, usándose como agentes oxidantes las disoluciones de dicromato de amonio (DCA) y citrato de hierro amoniacal (CHA). Las matrices de albúmina que contienen un agente oxidante, les fue agregado eosina Y (colorante artificial) como agente fluorescente, observándose que la eosina Y combinada con dicromato de amonio produce un efecto inhibitor, es decir, disminuye la eficiencia de difracción de las rejillas. La albúmina está constituida principalmente por un grupo de proteínas y éstas a la vez, son fluorescentes con la eosina Y, al utilizar el dicromato de amonio (DCA) como agente oxidante, pierden la capacidad de la fluorescencia. Fue importante preparar rejillas holográficas fluorescentes de albúmina sin aplicar un agente oxidante, únicamente se combinó la albúmina, la acrilamida y la eosina Y (proceso de foto-polimerización). De los resultados, se hizo un análisis con respecto al patrón de difracción de las matrices de albúmina de gallina y de codorniz, observándose la calidad del registro holográfico de cada una de ellas. Los estudios experimentales de densidad demostraron que en

volúmenes iguales de albúmina de gallina y de codorniz, existe mayor cantidad de proteínas en la albúmina de codorniz. Se estudió el comportamiento de los espesores y de la eficiencia de difracción para determinar si siguen el régimen de Bragg o de Ramman Nat, haciéndose la determinación del parámetro Q. Se obtuvieron las energías óptimas para las eficiencias de difracción de albúmina de gallina y de codorniz a varias concentraciones. Se analizó la fotosensibilidad en función del tiempo de guardado de las películas antes de exponer, y observamos la variación de la eficiencia de difracción con respecto al tiempo de las rejillas holográficas ya grabadas (envejecimiento). También, variando el ángulo entre los haces de interferencia para obtener las rejillas con diferentes periodos espaciales, determinamos la capacidad de las películas fotosensibles con relación a las frecuencias espaciales para elucidar la modulación de la función de transferencia. Además, se propone la hipótesis de dos mecanismos de reacciones fotoquímicas para explicar el grabado holográfico, tanto para las rejillas de proteínas como para las rejillas de PVA-FeCl<sub>3</sub>, con aplicación de voltaje.

En todos los experimentos utilizamos un láser He-Cd,  $\lambda=442\text{nm}$  para grabar en tiempo real las franjas de interferencia en las películas, utilizando un sistema óptico, que consistió en un arreglo experimental interferométrico. Todas las rejillas holográficas son auto-revelables con un láser He-Ne,  $\lambda=632.8\text{nm}$ . Los trabajos realizados se pueden aplicar como medio de aprendizaje de la física y la química, en la reproducción de imágenes, en opto-electrónica y en seguridad. En estas investigaciones se desarrollaron técnicas experimentales físico-químicas que permitieron preparar sistemas coloidales para la elaboración de hologramas de sacáridos y de proteínas. Son biomateriales de bajos costes y del mercado cotidiano.

El objetivo principal de esta investigación fue el estudio de la caracterización del desempeño de nuevos materiales fotosensibles de moléculas orgánicas para el grabado holográfico a partir de la determinación de las eficiencias de difracción. La experimentación de la eficiencia y la calidad en la elaboración de hologramas con sacáridos y proteínas, combinándolos con otros componentes, nos permitieron determinar ciertas propiedades físicas y ópticas.

Para cumplir las metas establecidas en este trabajo fue necesario lograr los objetivos particulares que determinan la estructura y contenidos de los resultados:

- Identificar la composición y características de los materiales fotosensibles.
- Preparar matrices modificadas de sacáridos y de proteínas, con base a las características de los agentes oxidantes y del agregado de otros componentes, a ciertas concentraciones.
- Obtener películas sólidas homogéneas transparentes para el registro holográfico, que sean auto-revelables, en condiciones ambientales.
- Elaborar rejillas holográficas con iones  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .
- Hacer rejillas holográficas no-toxicas con iones  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Preparar por foto-polimerización hologramas fluorescentes, sin utilizar un agente oxidante.
- Producir hologramas mixtos y de fase.
- Cuantificar las eficiencias de difracción.
- Determinar la modulación de la función de transferencia (MTF).
- Analizar las propiedades ópticas obtenidas: eficiencias de difracción, espesores, variación del índice de refracción, frecuencias espaciales, foto-sensibilidad para el registro holográfico, duración de los hologramas.
- Proponer la hipótesis de los dos mecanismos de reacciones fotoquímicas que explican el grabado holográfico, tanto para las rejillas de las proteínas como para las rejillas de PVA- $\text{FeCl}_3$ , con aplicación de voltaje.

El trabajo está dividido en seis capítulos y en los apéndices A, B, C, D, que contienen la información para ubicarse en el contexto de la investigación. Los objetivos se cumplieron a partir de la investigación teórica, de los procesos experimentales y del análisis de los resultados. Los capítulos están estructurados como sigue:

Capítulo 1 describe la introducción del proyecto de investigación, especificando los objetivos.

Capítulo 2 informa de los conceptos básicos de los parámetros ópticos que poseen los biomateriales usados como medios fotosensibles para el grabado holográfico.

Capítulo 3 presenta los conceptos fundamentales y características de los sacáridos y proteínas, de los agentes oxidantes, del colorante artificial y de los otros componentes.

Capítulo 4 describe la elaboración de hologramas con glucosa, fructosa, sacarosa y pectina, como materiales hidrofílicos, aplicando agentes oxidantes acuosos. Se realizó la cuantificación de la eficiencia de difracción en función de las frecuencias espaciales para la determinación de la modulación de la función de transferencia (MTF).

Capítulo 5 explica la preparación de rejillas holográficas de proteínas. Utilizando la albúmina de gallina como biomaterial hidrofílico e hidrofóbico, aplicando el dicromato de amonio y un colorante artificial. Así, como la obtención de hologramas fluorescentes.

Capítulo 6 analiza los hologramas de las albúminas de aves (gallina y codorniz). Procedimiento para la preparación de emulsiones con diferentes densidades y se describe la absorbancia espectral de las películas fotosensibles. Se hace la comparación de la cuantificación de las propiedades ópticas de las rejillas holográficas, tales como: variación del índice de refracción, densidad de las rejillas, espesores de acuerdo al parámetro Q, variación del índice de refracción con la aplicación de la teoría de Kogelnik para hologramas mixtos, la foto-sensibilidad con el tiempo de almacenamiento, el envejecimiento de las rejillas, la determinación de modulación de la función de transferencia. Se propone la hipótesis del mecanismo de las reacciones foto-fisicoquímicas que suceden en las proteínas (albúmina dicromatada) para el grabado holográfico.

Apéndice A propuesta de las reacciones foto-fisicoquímicas de PVA-FeCl<sub>3</sub>, con voltaje en hologramas. Hipótesis que explica el mecanismo para el grabado holográfico y efecto del voltaje. Diagrama de las reacciones fotoquímicas.

Apéndice B fotopolimerización de la acrilamida.

Apéndice C informa de la preparación de hologramas de albúmina de codorniz con iones de Fe<sup>3+</sup>, utilizando como agente oxidante el citrato de hierro amoniacal, que es no-tóxico.

Apéndice D equipos, materiales, productos y sustancias químicas, utilizados en el Laboratorio de Materiales y Holografía. Sistema Óptico Interferométrico, esquema 2D. Utilizados durante el trabajo de investigación realizado.

Figura 1.1 Laboratorio de Materiales y Holografía, INAOE.



## Referencias

- [1.1] Fontanilla-Urdaneta R.C., "Study the behavior of holographic grating as a function of voltage". Tesis de Grado, INAOE, 2011. Puebla, México.
- [1.2] Mejias-Brizuela N.Y., "Preparación y caracterización de Sacáridos para Aplicaciones Holográficas". Tesis de Grado, INAOE, 2011. Puebla, México.

## Capítulo 2

### 2 Conceptos Básicos

#### 2.1 Hologramas

Holograma es una palabra de origen griego que significa: Holos: completo y Grama: imagen. Gabor [2.1-2.3] en 1948 encontró la forma de registrar la fase de la onda luminosa proveniente del objeto, utilizando el patrón de interferencia. La fase del objeto se traduce como cambios en el espaciamiento de las micro-franjas producidas por el patrón de interferencia. El registro del patrón de interferencia hace posible la conservación de la fase que proviene del objeto. La imagen y fase del objeto se reconstruye cuando un campo incidente se difracta a través del holograma [2.4]. La holografía es un método interferométrico que permite grabar las ondas luminosas reflejadas por un objeto. La técnica requiere que a las ondas reflejadas por el objeto, se les haga interferir con una onda de referencia, fácil de generar y reproducir, como una onda plana o una onda esférica, que guarde con ellas una cierta relación de fase, entre la onda objeto y la onda de referencia. Si la fuente de iluminación, tienen un elevado grado de coherencia, la relación de fase entre ellas será constante con el tiempo, produciendo un efecto observable en la distribución de intensidad del patrón de interferencia resultante. El registro holográfico de este patrón contiene toda la información sobre la fase y la amplitud de las ondas objeto y de referencia [2.5]. La información puede ser recuperada en su totalidad durante el proceso de reconstrucción a través de la difracción que se produce al iluminar el holograma con el haz de referencia usado en el grabado. Cuando el holograma se ilumina con la onda de referencia adecuada, se puede obtener la imagen de un objeto tridimensional con volumen espacial. La imagen tendrá las propiedades de luminosidad y profundidad asociadas al objeto real [2.5].

#### 2.2 Difracción

El término difracción fue definido por Sommerfeld como cualquier desviación de los rayos de luz de caminos rectilíneos, lo cual no puede ser interpretado como reflexión o refracción [2.6]. La difracción es causada por el confinamiento de la

extensión lateral de una onda, y es más apreciable cuando dicho confinamiento es comparable en tamaño a la longitud de onda de la radiación utilizada. Grimaldi, en el siglo XVII, fue el primero que observó fenómenos difractivos: al hacer pasar un haz de luz a través de una abertura practicada sobre una pantalla observó que, al proyectar el haz sobre otra pantalla, el paso de la zona iluminada a la zona de sombra no era abrupto (como indica la propagación rectilínea). Años después, Fresnel realizó el primer intento serio de explicar los fenómenos de difracción (1818), basándose en unas modificaciones arbitrarias del principio de Huygens. En 1882, Kirchhoff propuso la explicación de los fenómenos de difracción en términos de la teoría escalar. Su teoría tiene inconvenientes formales de orden matemático que fueron solucionados por Sommerfeld en 1894, introduciendo algunas modificaciones en la teoría anterior [2.7, 2.8]. La *eficiencia de difracción* es una de las características más importante de un holograma, es la brillantez de la imagen o la intensidad de luz difractada de la imagen holográfica [2.9]. Esto se aplica a los hologramas de transmisión, reflexión, absorción, fase, polarización, volumen y de relieve.

### 2.3 Memorias Holográficas

Existen multitud de posibilidades de almacenar información en un material fotosensible mediante técnicas holográficas [2.4-2.6, 2.9, 2.10].

#### 2.3.1 Hologramas de amplitud

La información se almacena en forma de variaciones en la conductividad del material ( $\sigma$ ) y, por tanto, en su absorción [ $\sigma = \sigma(\gamma) \Rightarrow \kappa = \kappa(\gamma)$  o  $\alpha = \alpha(\gamma)$ ], donde  $\gamma$  es la constante de respuesta del material fotosensible a la exposición (absorción),  $\kappa$  es el coeficiente de extinción y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, lo que se conoce como holografía de absorción o de amplitud.

#### 2.3.2 Hologramas de fase

La información se almacena en forma de variación en la permitividad ( $\epsilon$ ) y, en consecuencia, del índice de refracción del material [ $\epsilon = \epsilon(\gamma) \Rightarrow n = n(\gamma)$ ], que es la que se conoce como holografía de fase.

## 2.4 Hologramas Delgados y de Volumen

Todos los materiales utilizados como matriz fotosensible para el registro holográfico tienen un espesor. Los hologramas delgados se definen comúnmente cuando el promedio del periodo de los patrones de interferencia grabados en el material es del orden del espesor del material. Estos conceptos se respaldan con los criterios de Klein-Cook [2.5] y de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik [2.11].

### 2.4.1 Parámetro de Klein-Cook

En el trabajo de Klein-Cook se demostró un criterio para determinar si un holograma está en el régimen de volumen o delgado al evaluar la ecuación (2.1). Cuando el valor de  $Q \geq 10$  (el espesor del material es considerablemente mayor que el periodo de la rejilla) el cual corresponde a un holograma de volumen. En caso contrario, se considera que los hologramas almacenados son delgados. Teóricamente, la cantidad de información que se puede grabar es siempre mayor en hologramas de volumen que en los delgados. En rejillas de fase y de volumen la eficiencia de difracción es siempre mayor con respecto a otro tipo de rejillas [2.5]. A través del parámetro  $Q$  de Klein-Cook, para una rejilla de difracción es de la forma:

$$Q = 2\pi\lambda_a d/n\Lambda^2 \quad (2.1)$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $\lambda_a$  es la longitud de onda de lectura,  $n$  es el índice de refracción del medio de almacenamiento y  $\Lambda$  es el periodo promedio de la rejilla, donde se observa que existe una relación con el espesor efectivo del holograma y el periodo de la rejilla grabada.

### 2.4.2 Teoría de Onda Acoplada de Kogelnik

Determinación de la variación del índice de refracción ( $\Delta n$ ) de los hologramas mixtos de albúmina, utilizando la teoría de onda acoplada de Kogelnik [2.11]. De acuerdo a la ecuación (2.2) mixta de amplitud y fase de la Teoría de Kogelnik, se desarrolló el álgebra para obtener la modulación del índice de refracción ( $n_1$ ), ecuación (2.3).

$$\eta = [\text{sen}^2(\pi n_1 d / \lambda \cos \theta_0) + \text{senh}^2(\alpha_1 d / 2 \cos \theta_0)] e^{-2\alpha d / \cos \theta_0} \quad (2.2)$$

$$n_1 = \frac{\lambda \sin^{-1} \left( \sqrt{\eta e^{2\alpha d} - [\text{senh}(\alpha_1 d / 2)]^2} \right)}{\pi d} \quad (2.3)$$

Donde

$\lambda$  es la longitud de onda de lectura

$\eta$  eficiencia de difracción de la rejilla holográfica grabada

$d$  es el espesor del material

$\alpha$  es el coeficiente de absorción promedio

$\alpha_1$  es la modulación de la amplitud del coeficiente de absorción

$n_1$  es la modulación de la amplitud del índice de refracción y

$\theta_0$  es el ángulo de incidencia del láser de lectura en el interior del material.

Se reconstruyó cada rejilla a una incidencia normal, por tanto, el ángulo  $\theta_0$  es cero, así se reduce la ecuación (2.2) a la ecuación (2.3). La variación del índice de refracción ( $n_1$ ) por la teoría de onda acoplada de Kogelnik fue medida en función de la energía, estando implícitamente las eficiencias de difracción y los espesores específicos determinados en cada una de las rejillas holográficas mixtas.

## 2.5 Sensibilidad espectral

La absorbancia de un material a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar a través del mismo, ecuación (2.4), [2.12, 2.13]. Es un parámetro que caracteriza la respuesta que tiene un material fotosensible al ser expuesto a la radiación electromagnética (luz) a determinada longitud de onda, y se mide en unidades de energía por unidad de área ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ). Entre más pequeña sea la energía necesaria para realizar un cambio en el material, mayor será la fotosensibilidad.

La Ley Lambert-Beer es un medio matemático de expresar cómo la materia absorbe la luz. Esta ley afirma que la cantidad de luz que sale de una muestra es disminuida por tres fenómenos físicos:

- la cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración)
- la distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra (distancia de la trayectoria óptica)
- la probabilidad de que el fotón de esa amplitud particular de onda sea absorbido por el material (absorbencia o coeficiente de extinción)

Esta relación puede ser expresada como:

$$A = \epsilon dc \quad (2.4)$$

donde

A = absorbancia

$\epsilon$  = coeficiente molar de extinción

d = distancia en cm

c = concentración molar

Transmitancia

A medida que un haz de luz atraviesa un medio absorbente, la cantidad de luz absorbida en cualquier volumen es proporcional a la intensidad de luz incidente multiplicado por el coeficiente de absorción. Consecuentemente, la intensidad de un haz incidente decae exponencialmente a medida que pasa a través del absorbente, ecuación (2.5). Esta relación cuando se expresa como Ley de Lambert es:

$$T = 10^{-\epsilon cd} \text{ o } T = 10^{-A} \quad (2.5)$$

donde

T = transmitancia

$\epsilon$  = coeficiente molar de extinción

c = concentración molar del absorbente

d = distancia en cm

En un enfoque simplificado, la transmitancia puede ser expresada como la intensidad de la radiación incidente,  $I_0$ , que divide a la luz emergente de la muestra,  $I$ . Se refiere a la relación  $I/I_0$  como transmitancia o sencillamente  $T$ .

## 2.6 Velocidad del material fotosensible

Se refiere a la cantidad de energía luminosa óptima que se requiere para generar cambios físicos y/o químicos dentro de la estructura del material en determinado tiempo, ver ecuación (2.6). En holografía, un material fotosensible se considera más rápido que otro si para iguales condiciones de iluminación requiere menor tiempo de exposición para producir un holograma con la misma eficiencia de difracción. La sensibilidad está directamente relacionada con el mecanismo de absorción de cada material [2.13].

$$E = It \quad (2.6)$$

donde

$E$  es la energía de exposición

$I$  es la intensidad de haz

$t$  es el tiempo de exposición

## 2.7 Fotosensibilidad

$$S = \sqrt{\eta/EV} \quad (2.7)$$

Donde  $V$  es la visibilidad de la información del patrón de difracción y  $E$  es la energía de exposición del láser para el grabado, ecuación (2.7). La visibilidad del patrón de interferencia se puede calcular por la ecuación (2.8) [2.1, 2.13]:

$$V = \frac{2\sqrt{R}}{R+1} \cos \Omega \quad (2.8)$$

Donde  $R$  es la relación de las intensidades del haz objeto y del haz de referencia y  $\Omega$  es el ángulo formado por las direcciones de polarización  $s$  y  $p$ .

### 2.7.1 Fotosensibilidad angular

$$\theta = \Lambda/d \quad (2.9)$$

Donde  $\Lambda$  es el período de la rejilla holográfica y  $d$  es el espesor del medio fotosensible, ecuación (2.9). La sensibilidad angular máxima determina la capacidad de escritura y lectura de los hologramas en la misma área de la capa, se logra sólo por capas de espesor grande [2.5].

### 2.7.2 Fotosensibilidad por modulación del índice de refracción

También, la sensibilidad ( $S_1$ ) [ $\text{cm}^2/\text{J}$ ], ecuación (2.10), se puede definir como la modulación del índice de refracción  $\Delta n$ , inducida por la energía de exposición  $E$  por unidad de área:

$$S_1 = \Delta n/E \quad (2.10)$$

### 2.7.3 Fotosensibilidad en memorias holográficas

Otra definición está dada en términos de la raíz cuadrada de la eficiencia de difracción ( $\eta^{1/2}$ ), ecuación (2.11), ya que esta última es frecuentemente utilizada en el contexto de memorias holográficas:

$$S_2 = \eta^{1/2}/E \quad (2.11)$$

Frecuentemente, en vez de  $S_1$  se utiliza el valor recíproco  $1/S_1$ : la energía  $E$  de exposición por unidad de área necesaria para producir cierto valor de  $\eta^{1/2}$  o  $\Delta n$ . Se observa que estas definiciones de sensibilidad incluyen el volumen entero de material, lo cual cuando se desea hacer una comparación entre materiales es conveniente comparar diferentes medios incluyendo la influencia del espesor utilizado. Sin embargo, a veces puede ser útil calcular la sensibilidad  $S_3$  por unidad de espesor del material ( $d$ ), ecuación (2.12) [2.14].

$$S_3 = \frac{\eta^{1/2}}{Ed} = S_2/d \quad (2.12)$$

## 2.8 Resolución ( $\nu$ )

Es la capacidad del material fotosensible de resolver información de alta frecuencia espacial, es decir la capacidad de registrar detalles mínimos provenientes de la información del objeto y se expresa comúnmente en ciclos o líneas por milímetro. En holografía se refiere al número de líneas en una determinada área iluminada. El requerimiento teórico será: hologramas de transmisión:  $0 < \nu < 4000$  líneas/mm. Estos valores se deben a que la frecuencia  $\nu$  portadora sobre la cual se codifica la información está dada por la ecuación (2.13) de la rejilla [2.13]:

$$\nu = (\sin \theta_0 - \sin \theta_r) / \lambda \quad (2.13)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz en el aire utilizada en el registro;  $\theta_0$  y  $\theta_r$  son los ángulos del campo objeto y el de referencia medidos sobre el plano normal al material de registro.

## 2.9 Ruido

Se conoce como ruido a la luz que no forma imagen y que es difractada en el mismo sentido que la imagen reconstruida y sus principales causas son: dispersión aleatoria de los haces de referencia y objeto durante la exposición debido a la granularidad de la emulsión, y por la dispersión del haz de referencia en la reconstrucción debido a granularidad después del revelado. Estas causas se deben principalmente al medio de soporte de los materiales fotosensibles, por defectos en la superficie. Alterando la uniformidad óptica del material fotosensible [2.13]. Los materiales auto-revelables son atractivos ya que minimizan posibles deformaciones en la superficie y cuerpo del material. La razón señal a ruido (RSR) se define como la razón entre el promedio espacial de la intensidad de la luz que forma la imagen y el promedio de intensidad del ruido, ecuación (2.14), [2.5]. Al calcular la RSR en la imagen reconstruida por un holograma, es necesario tomar en cuenta el hecho de que las amplitudes de la señal y el ruido se suman, ya que las dos están codificadas en la misma onda portadora. Con iluminación coherente la RSR está dada por [21]:

$$\frac{I_i}{I_n} = \frac{I_i}{I_n \sqrt{2+2I_i/I_n}} \quad (2.14)$$

Donde  $I_i$  e  $I_n$  son las intensidades de la señal y el ruido, respectivamente. Aun con un poco de fondo con poca dispersión existen fluctuaciones relativamente grandes en la intensidad en la imagen de las áreas brillantes.

#### 2.10 Eficiencia de difracción ( $\eta$ ).

Corresponde a la brillantez de una imagen holográfica, el cual es definido como el cociente entre la intensidad de la luz difractada en el primer orden ( $I_{\mp 1}$ ), y la intensidad de luz incidente ( $I_0$ ) sobre la placa holográfica, multiplicado por cien, ecuación (2.15) [2.6].

$$\eta = I_{(\mp 1)}/I_0 * 100 \quad (2.15)$$

#### 2.11 Modulación de la función de transferencia (MTF)

Caracteriza la capacidad de modulación del material fotosensible, que se experimenta por una modulación unitaria sinusoidal de cualquier frecuencia espacial expuesta sobre una película dada, ecuaciones (2.16, 2.17). Esto en holografía, sirve para caracterizar la respuesta relativa del material a las diferentes frecuencias espaciales como función de la eficiencia de difracción. La respuesta en frecuencias espaciales de un material es muy relevante ya que establece su resolución, definida como el máximo número de líneas/mm. En holografía artística este parámetro toma relevancia porque se encuentra vinculado a las dimensiones del objeto a holografar, el ángulo sólido formado por el objeto, debe ser 3 veces menor que el ángulo de referencia.

En el caso de trabajar con redes de difracción, el material de registro debe presentar una respuesta bastante plana de la eficiencia de difracción en función de la frecuencia espacial. La MTF es la modulación de la función de transferencia óptica, función que define o describe la respuesta de un sistema óptico en función de la frecuencia espacial. En el caso de los medios de registro holográfico, se obtiene con la curva de evolución de la eficiencia de

difracción en función de la frecuencia espacial (líneas/mm) aplicando la ley de Bragg, ecuación (2.16) [2.5, 2.15-2.17].

$$\Lambda = \lambda_0 / 2 \sin \theta_a \quad (2.16)$$

$$v_0 = 1/\Lambda \quad (2.17)$$

donde

$\Lambda$  es el periodo de la rejilla

$\lambda_0$  es la longitud de onda de lectura del patrón de difracción

$\theta_a$  es el semiángulo entre los haces de interferencia en la zona de registro

$v_0$  es la frecuencia espacial, da a conocer el número de líneas por milímetro en la rejilla holográfica.

La señal (una imagen) puede representarse matemáticamente sin pérdidas mediante una *transformación de Fourier* en términos de unas pocas variables (frecuencia, modulación o contraste y fase). Esto permite la captura y el tratamiento digital de las imágenes. Pero antes de disponer de esa información “codificada” la imagen original “pasa por las manos” de distintos componentes del sistema fotográfico (objetivo, película o sensor), y cada uno de esos componentes afecta de alguna manera la información original, produciéndose pérdidas en la misma [2.18, 2.19]. Las llamadas *funciones de transferencia de contraste, de rendición tonal o de frecuencia de respuesta espacial* (MFT, *modulation transfer function*) nos dicen qué alteraciones sufren las variables frecuencia y modulación por el paso de la luz por cada componente del sistema fotográfico. Todos estos componentes tienen su propia función de *transferencia de contraste* [2.20].

Por ejemplo, los objetivos transmiten a la película o sensor puntos de luz, que por efecto de la *difracción* aparecerán como un punto circular rodeado de una serie de anillos alternativamente brillante y oscuro. Los puntos centrales son los llamados *discos de Airy* (por el astrónomo inglés *George Biddell Airy*, 1801-1892), de luminosidad decreciente, mientras que el conjunto de anillos concéntricos se conoce como *patrón de Airy*. La difracción se debe a causas físicas que no tienen remedio. Lo ideal sería que tanto el círculo central como el

halo fueran lo más perfectos y pequeños posibles. Idealmente deberían ser infinitamente pequeños y circulares, que es imposible. Cualquier desviación de este ideal, sin embargo, es una indicación de degradación de la imagen original, y la difracción no es la única. Cuanto mayor es el efecto de la *difracción*, mayor será también el diámetro del disco de Airy. La difracción es similar al efecto del agua que sale a presión por una manguera, una especie de dispersión del flujo de agua cuando ésta se ve liberada de la presión del conducto. El efecto es, como se ha dicho, una ampliación del diámetro del punto de luz, y una cancelación y refuerzo de la señal en la superficie del círculo que provoca la aparición de esos aros concéntricos. La resolución máxima teórica de un objetivo libre de aberraciones, sólo limitado por la difracción, con 0 'longitudes de onda' de *error de frente de onda*, depende de dos factores: la abertura y la longitud de onda de la luz que atraviesa el objetivo. El ser humano puede percibir longitudes de onda dentro del rango 0,0004-0,0007mm, que va del azul al rojo. Podemos basar nuestros cálculos en un valor medio, un verde-amarillo con una longitud de onda de 0,000555mm, para la que el ojo humano es más sensible (aunque 0,00050mm puede ser más representativo de la luz día). La MTF de un objetivo sólo limitado por la difracción responde a la fórmula, ecuación (2.18) [2.21, 2.22]:

$$MTF(R) = \frac{2}{\pi} \left[ \cos^{-1}(Rwf) - (Rwf)\sqrt{1 - (Rwf)^2} \right] \quad (2.18)$$

Donde  $R$  es la resolución o frecuencia espacial,  $w$  es la longitud de onda de la luz y  $f$  es el número que indica la abertura.

## Referencias

[2.1] Gabor D. Proc. Roy. Soc. A197, 454, 1949.

[2.2] Krongauz V. V., Trifunac A. D., *Processes in photoreactive polymers*, Chapman & Hall (New York, 1995).

[2.3] Olivares-Pérez A, "Principios básicos de holografía", Reporte técnico No. 206, Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, México, (1997).

- [2.4] R. R. A. Syms, *Practical Volume Holography*, Oxford University Press (New York, 1990).
- [2.5] Collier R. J., Burckhardt C. B., Lin L. H. *Optical Holography*, Academic Press, INC. (Orlando, 1971).
- [2.6] P. Hariharan, *Optical Holography. Principles, Techniques and Applications*, Cambridge University Press (Cambridge, 1984).
- [2.7] Grupo de Innovación Docente en Óptica Física y Fotónica. Licencia Creative Commons y Universitat de Barcelona. DOI: 10.1344/401.000000050
- [2.8] Rodríguez-Gonzalez J.M., “Sensor de Curvatura en Telescopios con Espejos Segmentados”. Instituto de Astrofísica de Canarias Universidad de la Laguna, 2001.
- [2.9] G. Saxby, *Practical Holography*, Prentice Hall (London, 1994).
- [2.10] L. Solymar y D. J. Cooke, *Volume Holography and Volume Gratings*, Academic Press, Inc. (London, 1981).
- [2.11] Kogelnik, H. “Coupled wave theory for thick hologram gratings”, *Bell Syst. Tech. J.*, 48, 2909-2947 (1969).
- [2.12] [http://www.optek.com/es/Lambert\\_Beer\\_Law.asp](http://www.optek.com/es/Lambert_Beer_Law.asp)
- [2.13] Solano, C. Principales parámetros de los materiales fotosensibles para utilizarse en holografía. *Revista Mexicana de Física* 40, N° 5, pp. 686-712, 1994.
- [2.14] Hernández-Garay M. P. “Caracterización de materiales orgánicos conductores para grabado holográfico” Tesis de Grado, INAOE, 2008. Puebla, México.
- [2.15] J. Casas, *Óptica* (Zaragoza, 1994).
- [2.16] J. Anto y J. Marcen, *Óptica Instrumental*, Universidad Politécnica de Catalunya (Barcelona, 1986).
- [2.17] R. G. Driggers, P. Cox y T. Edwards, *Introduction to infrared and electro-optical systems*, Artech House (Norwood, 1999).
- [2.18] Kämmerer J. When is it advisable to improve the quality of camera Lenses. *Optics & Photography Symposium*, Les Baux, 1979.
- [2.19] Harris R. W. Understanding Resolution. *Lens, Flim and Paper. Darkroom & Creative Camera Techniques*, pp. 26-66, 1991
- [2.20] Harris R. W. Understanding Resolution. Using Modulation Transfer Function. *Darkroom & Creative Camera Techniques*, pp. 55-57, 1991

[2.21] Tesis Doctoral: Garrett M. Johnson, "Measuring Images: Differences, Quality And Appearance", de 1998.

[2.22] Tesis doctoral de Charles Dickinson, "An Evaluation of the Current State of Digital Photography", de 1999.

## Capítulo 3

### 3 Materiales Fotosensibles

#### 3.1 Características de los materiales fotosensibles

Existe una gran variedad de materiales para registro holográfico, los cuales se encuentran disponibles comercialmente. Se reportan materiales fotosensibles fabricados a base de materiales orgánicos como las gelatinas, albuminas, azúcares, polímeros orgánicos foto-sensibilizados con sales inorgánicas como cromatos, haluros de plata, iones metálicos, colorantes. Cada uno de ellos tiene mecanismos diferentes de absorción, mecanismo involucrado en el registro de la información, que depende de las características físicas y químicas del material fotosensible, adicionándose a los procesos de grabado y revelado [3.1-3.3].

#### 3.2 Mecanismos de registro holográfico

De forma general presentamos una clasificación de los materiales de registro holográfico como sistemas de dos o más componentes, donde se relacionan con los mecanismos de registro holográfico y la naturaleza de los mismos.

##### 3.2.1 Sistemas fotopolimerizables

Tienen la propiedad de almacenar la información holográfica mediante cambios en el índice de refracción. Su composición consiste en una matriz que actúa como soporte, construido con una mezcla adecuada de monómeros, un fotoiniciador y un fotosensibilizador. El fotoiniciador genera radicales libres en estado excitado e inicia la polimerización, mientras que, el foto-sensibilizador ayuda a extender el rango espectral de absorción del medio y sensibiliza la reacción en presencia de un electrón donado. El mecanismo que suele proponerse para explicar los cambios que se producen en el índice de refracción y de absorción se denomina mecanismo de W. S. Colburn y K. A. Haines [3.4].

### 3.2.2 Sistemas fotoenlazables

Los materiales de grabado se activan con un fotosensibilizador el cual corresponde a iones metálicos que sufren una reacción fotoquímica e induce enlazamiento dentro del medio de registro y son responsables de los cambios en la modulación del índice de refracción y de la absorción en la formación del holograma. La mayoría de estos materiales son utilizados en seco y ejemplo de ellos son la gelatina dicromatada y polímeros dopados con iones metálicos.

### 3.2.3 Sistema de polímeros dopados

Se refiere a sistemas en los que se añade un colorante, un ejemplo de ello es el alcohol polivinílico (PVA) mezclado con colorantes que lo hacen fotosensible como por ejemplo, la eosina Y. Responsable de los cambios en la modulación del índice de refracción y de la absorción, los cuales tienen características como: alta sensibilidad, buena respuesta en la frecuencia espacial, capacidad de la eficiencia de difracción y alta resolución señal/ruido. Lo que permite hacer películas de registro reutilizables.

### 3.2.4 Otros sistemas

Están formados por materiales sol-gel, en los que se puede grabar rejillas de transmisión permanentes. El proceso sol-gel consiste en la formación de una red sólida tridimensional, generalmente de óxido metálicos, partiendo de una disolución alcohólica en la que se mezclan los reactivos (alcóxidos metálicos y H<sub>2</sub>O) necesarios para que la reacción tenga lugar a temperatura ambiente. [3.5-3.8]. Se conoce como estado *sol* a la suspensión coloidal de partículas sólidas discretas (1-100nm) que se forma al inicio de la reacción cuando los grupos alcóxidos hidrolizan en presencia de agua y condensan formando enlaces  $\equiv M-O-M \equiv$ , donde M representa el catión metálico. En una etapa posterior del proceso, una vez que el sol continua condensando e incrementando su viscosidad, se obtiene un *gel* (también denominado *xerogel*), formado por una red rígida de cadenas poliméricas de una longitud media mayor que un micrómetro y que están interconectadas a través de poros de dimensiones micrométricas, siendo esta una de las principales características de los xerogeles. Los alcóxidos metálicos más utilizados pertenecen a la familia de los compuestos metalo-orgánicos,  $[M-(OR)_n]$ , destacando aquellos en los que el

metal es silicio, aluminio, titanio o zirconio [3.5, 3.9, 3.10]. Los grupos alcóxidos ligados al metal (-OR) pueden ser metoxilos, etoxilos, n-propoxilos [3.5].

### 3.3 Sacáridos, proteínas y PVA como matrices

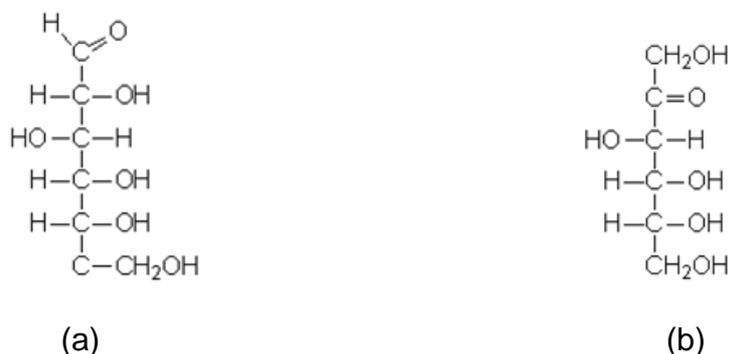
#### 3.3.1 Clasificación de sacáridos

Los sacáridos o carbohidratos son compuestos polihidroxi-aldehídos o polihidroxi-cetonas que se producen por hidrólisis ácida o enzimática cristalizada. En solución acuosa, esto es parcialmente cierto pues, las estructuras de polihidroxi-aldehídos o de polihidroxi-cetonas, presentan una pequeña proporción en equilibrio con sus formas cíclicas [3.11-3.14].

#### 3.3.2 Monosacáridos (Glucosa y Fructuosa)

Los monosacáridos y los oligosacáridos tienen alta solubilidad en agua por los grupos polares (hidroxilos, aldehídos y carbonilos) que poseen. La fructosa es una forma de azúcar encontrada en las frutas y en la miel. Es un monosacárido con la misma fórmula empírica que la glucosa pero con diferente estructura molecular. Es una cetohexosa, su fórmula química es  $C_6H_{12}O_6$ . Tiene una densidad de  $1.587 \text{ kg/m}^3$ , la masa molar es de  $180.16 \text{ g/mol}$ , el punto de fusión es de  $103^\circ\text{C}$  y tiene una solubilidad en agua de  $3.75 \text{ kg/l}$  a  $20^\circ\text{C}$ . La glucosa es un monosacárido con fórmula molecular  $C_6H_{12}O_6$ , la misma que la fructosa pero con diferente posición relativa de los grupos funcionales hidroxilo y carbonilos. Es una hexosa, es decir, que contiene 6 átomos de carbono y es una aldosa, esto es, el grupo carbonilo está en el extremo de la molécula. La glucosa, libre o combinada [9], es el compuesto orgánico más abundante de la naturaleza. Es la fuente primaria de síntesis de energía de las células mediante su oxidación catabólica, y es el componente principal de polímeros de importancia estructural como la celulosa y de polímeros de almacenamiento energético como el almidón y el glucógeno. La glucosa adopta la forma piranosa y la fructosa una furanosa, figura 3.1 [3.15-3.19].

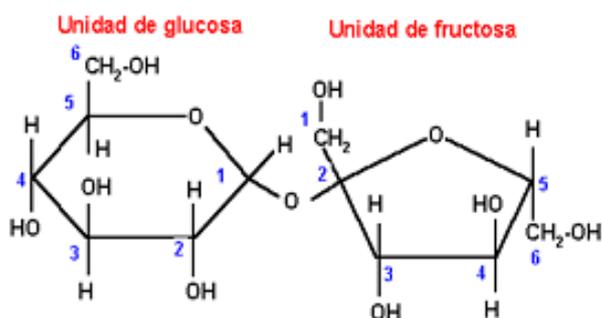
Figura 3.1 Estructuras moleculares: a) D-glucosa (aldohexosa) y b) D-fructosa (cetohehexosa).



### 3.3.3 Disacáridos (Sacarosa)

La sacarosa o azúcar de caña es un disacárido formado por fructosa y glucosa. La unión de los dos monosacáridos, es cuando el carbono anomérico C<sub>1</sub> de α-glucosa está enlazado en alfa al C<sub>2</sub> de la fructosa formando 2-O-(alfa-D-glucopiranosil)-beta-D-fructofuranosido y liberando una molécula de agua [36], figura 3.2. La sacarosa no es reductora, pues el enlace entre los dos monosacáridos está formado por los hidroxilos de los carbonos anoméricos. Es el disacárido más abundante en el reino vegetal, y es la principal forma en la cual los glúcidos son transportados en las plantas [3.15-3.19].

Figura 3.2 Estructura molecular de la sacarosa.

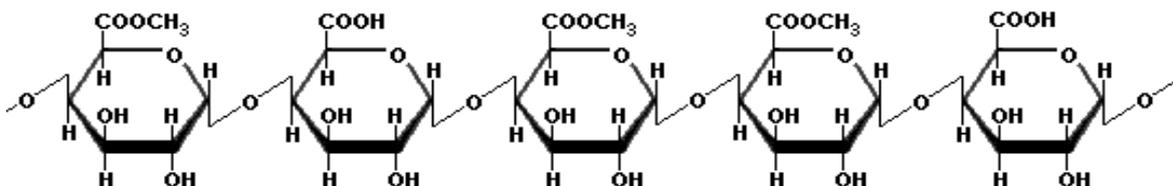


### 3.3.4 Polisacáridos (Pectina)

La pectina (ácido poligalacturónico) es un componente principal enlazante de la pared celular de los vegetales y frutas [3.20]. Químicamente, es un polisacárido compuesto de una cadena lineal de moléculas de ácido D-galacturónico, las que unidas constituyen el ácido poligalacturónico, figura 3.3. La cadena principal que conforma la pectina puede contener regiones con muchas

ramificaciones o cadenas laterales, denominadas “regiones densas”, y regiones con pocas cadenas laterales llamadas “regiones lisas”. La pectina tiene la propiedad de formar geles [3.21] en medio ácido y en presencia de azúcares [3.22]. Por este motivo, es utilizada en la industria alimentaria en combinación con los azúcares como un agente espesante.

Figura 3.3 Estructura molecular del ácido poli-galacturónico [3.20, 3.21].

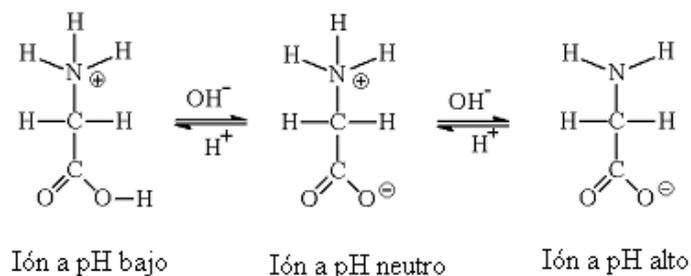


### 3.4 Proteínas (albúmina)

Los polímeros naturales, son biomoléculas que forman parte de los seres vivos, llamados macromoléculas como las proteínas [3.23-3.25]. Estas pueden presentar propiedades ópticas, tales como: efectos ópticos no lineales, efectos electro-ópticos, foto-refractivo, fotoconductividad, electro-cromismo, fotoluminiscencia [3.26]. Se forma un gran número de proteínas a partir de las 20 unidades básicas denominadas aminoácidos [3.27]. Las diversas combinaciones de secuencia de aminoácidos, longitud de cadena y organización estructural permiten una gran variedad de estructuras y funciones, que dependen de sus propiedades fisicoquímicas, figura 3.4 [3.28]. Los grupos amino, carboxilo de los aminoácidos libres y los sulfhídrico, fenólico, hidroxilo, tioéter, imidazol, y guanidino de los grupos R, en las proteínas son capaces de reaccionar químicamente con otras moléculas orgánicas. La inestabilidad química de péptidos y proteínas ha sido revisada exhaustivamente [3.28, 3.29]. La desnaturalización térmica de las proteínas está fuertemente influida por el contenido de humedad: las proteínas deshidratadas son más resistentes a los tratamientos térmicos que las proteínas en disolución. El fenómeno se explica por un efecto “plastificante” del agua que, en su ausencia involucra a una estructura estática cuyos dominios tienen movimientos restringidos. Otro efecto es el hinchamiento de la matriz de la proteína por hidratación, que facilita el acceso de las moléculas del agua al interior de la molécula disminuyendo las

temperaturas de desnaturalización. La estrategia para proteger a una proteína en medio acuoso de la desnaturalización térmica generalmente recurre a la adición de azúcares que pueden actuar como protectores o bien por la adición de concentraciones moderadas de cloruro de sodio [3.30, 3.31]. Al cambiar una proteína a un sistema con disolventes orgánicos se logra un desdoblamiento o desplegamiento parcial por el rompimiento de las interacciones hidrofóbicas originales, que puede volver a plegarse mediante interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno que se mantienen, pero en una estructura distinta de la nativa. Una molécula de proteína en un solvente acuoso logra disolverse mejor si tiene una distribución de las cargas más uniforme a lo largo y ancho de su superficie y un menor momento dipolo [3.28]. Las proteínas tienen un papel funcional en diferentes alimentos: solubilidad, viscosidad, absorción de agua, gelación, adhesión-cohesión, elasticidad, emulsificación y espumado y capacidad de ligar grasa y sabores [3.32]. Por ejemplo, la albúmina de huevo es capaz de generar gelificación, emulsificación, espumado, absorción de agua y coagulación por calor, lo cual la hace una proteína deseable en muchos alimentos. La funcionalidad de una proteína no está del todo comprendida y hasta ahora no ha sido posible predecir su comportamiento en sistema modelo, aunque se trabaja activamente en este sentido. La relación entre la composición de aminoácidos y las propiedades funcionales y fisicoquímicas se puede visualizar como una serie de eventos que están interrelacionados. Por ejemplo, a partir de la composición y de su secuencia de aminoácidos se pueden deducir propiedades fisicoquímicas como hidrofobicidad, hidrofiliidad, tamaño, forma, carga neta y distribución de carga, actividad superficial viscosidad [3.33], que a su vez determinan las propiedades funcionales, como espumado, gelificación formación de películas o estructuras vítreas, capacidad para ligar agua o aceite y emulsificación [3.34].

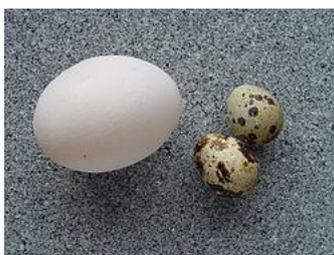
Figura 3.4 Balance global de grupos positivos y negativos a un pH determinado, de las proteínas.



### 3.4.1 Características de las albuminas del huevo de codorniz y de gallina

La forma del huevo de gallina es oval, su peso promedio es de 60g. La albúmina de huevo contiene 11.12% de proteínas, un 0.70% de hidratos de carbono y un 88.00% de agua [3.35, 3.36]. De este 11.12% de proteínas se distinguen 12 tipos principales, son: 55% de ovoalbúmina, 12% de ovo transferrina, 11% de ovomucoide, 4% de ovo globulina G, 2.4% ovo globulina G3, 3.5% de ovomucina, 3.4% de lisozima, 1.5% de ovo inhibidor, 0.8% de flavo proteína, 0.5% de ovo macroglobulina, 0.5% de avidina y 0.05% de cistatina. La estructura del huevo de codorniz es similar al huevo de la gallina, figura 3.5. Un huevo de codorniz tiene un peso promedio de 10.34g [3.35], con un alto valor proteico de 13.03% [3.35, 3.37], con respecto a la albúmina de gallina. La albúmina de codorniz contiene 87.82 % de agua, la composición de albúmina es: ovoalbúmina 80 %, ovomucoide 10 %, ovomucina 7 %, ovoglobulina 3 %. Por lo tanto, los valores de proteína son superiores en el huevo entero de codorniz [3.38].

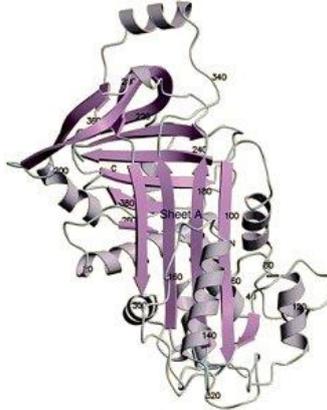
Figura 3.5 Dimensiones físicas entre el huevo de gallina y de Codorniz [3.35-3.38]



La ovoalbúmina, figura 3.6, es la proteína más abundante, lo que representa el 60% de la totalidad de proteínas de la albúmina del huevo de gallina. La

ovoalbúmina es una glicofosfoproteína casi esférica, su cadena peptídica se compone de 385 aminoácidos y tiene un peso molecular de 42.700 Da, [3.39].

Figura 3.6 Estructura cristalina de la ovoalbúmina [3.39].



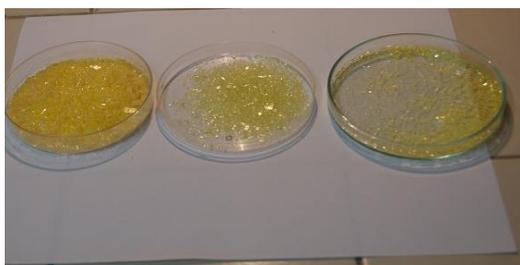
Los resultados de las referencias [3.35-3.38] del huevo de gallina y de codorniz, se asemejan con los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio de Materiales y Holografía, INAOE, analizando la tabla 3.1. Las albúminas fueron deshidratadas en un deshidratador de sílice gel hasta formar cristales para medir la densidad, la figura 3.7 es una fotografía de los cristales de las albúminas deshidratadas de gallina y de codorniz. Este proceso se realizó para tener mayor control sobre la cantidad de albúmina en estado líquido y sólido, conociendo así, el porcentaje de agua. La técnica aplicada fue la separación mecánica de albúmina del huevo, en donde por decantación se utiliza la albúmina de mayor tensión superficial y de concentración proteica. Además, los resultados dependieron de las especies de las aves, de la marca y fecha de expedición de los huevos utilizados en el laboratorio. Siendo la de mayor densidad la albúmina de codorniz.

Tabla 3.1 Parámetros de las albúminas del huevo de gallina y de codorniz.

Parámetros		Codorniz	Gallina
Albúmina líquida (ml)		20	20
Albúmina líquida(g)		20.59	20.38
Albúmina seca	Proteínas y trazas (g)	3.007	3.26
	Proteínas y trazas (ml)	2.42	2.88
	Proteínas y trazas (%)	14.6	16
	Eliminación de H <sub>2</sub> O(ml)	17.583	17.12
	Eliminación de H <sub>2</sub> O (%)	85.4	84
Albúmina líquida, pH		9.65	9.59
Albúmina líquida, índice de refracción		1.3613	1.3595
Densidad(g/ml), a 24°C de albúmina líquida		1.03	1.02
Densidad(g/ml), a 24°C de proteínas y trazas (deshidratada)		1.243	1.132

Parámetros ambientales	Rango
Humedad relativa (%)	35-45
Temperatura ambiente (°C)	20-24
Presión atmosférica (mm/Hg)	751

Figura 3.7 Cristales de albúminas deshidratadas de gallina y de codorniz.



### 3.5 Alcohol de polivinilo (PVA)

Las propiedades dieléctricas de los hidrogeles de PVA son totalmente dependientes del porcentaje de agua que quede atrapada en su estructura. Son materiales hidrofílicos entrecruzados con capacidad para absorber cantidades apreciables de agua sin disolverse en ella [3.40]. La estructura de

los hidrogeles de PVA está compuesta por tres fases [3.41-3-43]: una fase acuosa con baja concentración de PVA, una fase amorfa y una fase cristalina que restringe algunos de los movimientos de la fase amorfa [3.44]. Se observa una constante dieléctrica alta, puede ser atribuido a la tendencia de los dipolos en las macromoléculas a auto-orientarse en la dirección del campo eléctrico externo aplicado, en el rango de bajas frecuencias, y a la conductividad iónica debido a la presencia de agua atrapada en la matriz polimérica. A mayor cantidad de agua se facilita la orientación de los dipolos en la matriz polimérica, aumentando la constante dieléctrica [3.45]. En los hidrogeles de PVA el agua atrapada dentro de la estructura determina su comportamiento dieléctrico así, los dipolos se reorientan más fácilmente al aumentar la cantidad de agua en la estructura del polímero. El efecto del agua en los hidrogeles de PVA permite disminuir su resistencia eléctrica y por tanto aumentar la conductividad del sistema. Así, a medida que se tienen geles más suaves y blandos (hidrogeles) se facilita el movimiento de los transportadores de carga a través de estas secciones del material. [3.46, 3.47].

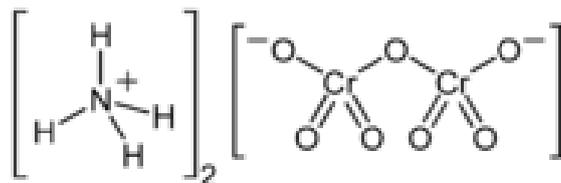
### 3.6 Fotosensibilizadores

#### 3.6.1 Dicromatos

La adición de dicromatos en ciertos productos orgánicos, hacen que estos sean fotosensibles. Los dicromatos más usados como agentes oxidantes han sido las sales de amonio [3.48],  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , figura 3.8, de potasio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , y de sodio,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Se utilizó el dicromato de piridina  $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , el cual aumenta la sensibilidad en un factor de tres pero presenta el inconveniente que es difícil su preparación y la sensibilización en las películas tiene pocas horas de vida media. Dada la solubilidad de los dicromatos en agua, es posible usar altas concentraciones de estos en películas sólidas para hacerlas altamente fotosensibles sin producir procesos de cristalización antes del secado. En una película dicromatada, las áreas expuestas a la luz son endurecidas y se vuelven menos solubles en comparación con las partes no expuestas, esta diferencia de solubilidad, deriva en una ligera variación del espesor de la película, pero también hay intrínsecamente en esta diferencia cambios del índice de refracción y de absorción, formando la imagen

holográfica, obtenida por la reacción del ión dicromato [3.49]. A pesar del uso que se ha dado a los dicromatos y cromatos en la holografía, los detalles de las reacciones fotoquímicas aún no están bien definidos y se han propuesto diversos mecanismos en la sensibilización de la gelatina, que es el medio clásico en el que se usa este tipo de foto-sensibilizador.

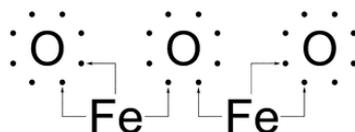
Figura 3.8 Estructura molecular del dicromato de amonio (DCA) [3.48].



### 3.6.2 Cloruro Férrico (FeCl<sub>3</sub>)

La fotorreacción primaria de  $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot \text{OH}$  en soluciones de cloruro de hierro (III) ver figura 3.9; con las reacciones secundarias de  $\cdot \text{OH}$  afectan el producto de los rendimientos. A partir de la variación de los rendimientos con la longitud de onda de irradiación para la interacción  $\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ , en el estado excitándose da la transferencia de carga, que es solo el responsable de la foto-reducción [3.50]. Cuando el cloruro férrico se disuelve en agua la solución se vuelve fuertemente ácido como resultado de la hidrólisis. El cloruro férrico en solución acuosa se ioniza en los iones férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), mientras que el agua se ioniza en los iones Hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) e hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Los iones férricos se combinan parcialmente con los iones hidróxido para formar hidróxido férrico, un compuesto que es solo ligeramente soluble y se forma en la película grabada de color marrón. Por otro lado, los estados de la banda de conducción son orbitales localizados Fe (3d). Mientras los estados de valencia son principalmente O (2p); consecuentemente, una promoción de un electrón a la banda de conducción implica la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  y la oxidación de  $\text{O}^{2-}$  [3.51-3.55]. Los iones Fe (III) en solución acuosa son conocidos para formar complejos del tipo:  $\text{Fe} \cdot \text{X}^{2+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-, \text{NCS}^-$ ) [3.56-3.58]. Con la presencia del ligando aniónico  $\text{Cl}^-$ , coexisten  $\text{FeOH}^{2+}$  y  $\text{FeCl}^{+2}$  [3.59, 3.60]. El equilibrio del ión  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$  en soluciones acuosas, ha sido investigado durante las últimas décadas [3.58-3.60].

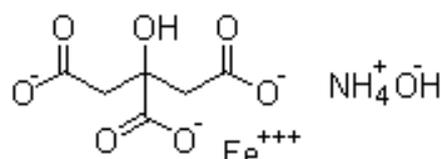
Figura 3.9 Estructura molecular del cloruro férrico [3.61].



### 3.6.3 Citrato de hierro amoniacal (CHA)

Las sales de hierro han sido utilizadas en el campo de la óptica, concretamente en el desarrollo del campo fotográfico. Como un sistema foto-sensibilizador principal se usa el citrato férrico amoniacal que en combinación con el ferrocianuro de potasio forman la sal fotosensible que al ser reducida forman un precipitado de ferrocianuro ferroso que da un color azul intenso, característico del proceso [3.62]. En holografía, las sales de hierro se usan como sistemas foto-sensibilizadores ya que en comparación con los dicromatos (foto-sensibilizador clásico) estos son electrólitos fuertes que se disocian totalmente en sistemas acuosos no complejos experimentando fácilmente procesos de reducción con resultados satisfactorios [3.63]. El citrato férrico amoniacal [3.64, 3.65], es una mezcla compleja de amonio, hierro y ácido cítrico, de fórmula molecular  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ , figura 3.10, y peso molecular 279.99 g/mol, su presentación es de un polvo color verde o café, muy soluble en agua. El citrato férrico amoniacal, polvo verde, tiene una solubilidad en agua de 1200g/l, con una composición compleja de amonio, hierro y ácido cítrico, como: 7.5%  $\text{NH}_3$ , 14.5-16% Fe y 75% de ácido cítrico hidratado, se reduce más fácilmente por la luz, que el citrato de hierro amoniacal café (9 %  $\text{NH}_3$ , 16.5-18.5 % Fe y 65 % de ácido cítrico hidratado) [3.62-3.65].

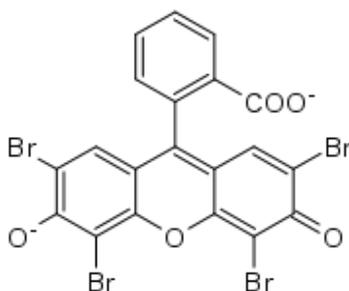
Figura 3.10 Estructura molecular del citrato de hierro amoniacal [3.65].



### 3.6.4 Colorante artificial

La eosina Y o tetrabromofluoresceína, figura 3.11, es un colorante fotosensibilizador en forma de polvo rojo cristalino, es estable y no polimeriza. Se usa en la industria y en el estudio biológico e histológico [3.66, 3.67]. Su fórmula es  $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$ . La eosina Y es un compuesto ácido cuya propiedad está basada en su polaridad negativa, lo que le permite enlazarse con constituyentes celulares de carga positiva. Su incompatibilidad con agentes oxidantes fuertes hace que inhiba su poder fluorescente, por ejemplo, con las proteínas de la albúmina combinadas con dicromato de amonio. Colorea componentes y orgánulos citoplasmáticos, colágeno y fibras musculares, pero no los núcleos (que son básicamente ácidos nucleicos y están cargados negativamente).

Figura 3.11 Estructura molecular de la eosina Y [3.66, 3.67].



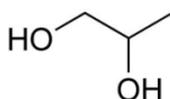
### 3.7 Estabilizadores

#### 3.7.1 Propilenglicol

El propilenglicol o 1,2-propano diol,  $CH_3CHOHCH_2OH$ , figura 3.12, es un compuesto biodegradable, líquido claro, incoloro y ligeramente viscoso. Es completamente miscible con agua y con otras sustancias orgánicas, tales como: alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, así como en muchos aceites y grasas de vegetales y animales. Esta propiedad ayuda a solubilizar y estabilizar los productos cosméticos y alimenticios. La baja toxicidad del propilenglicol es única entre los glicoles y permite su utilización como aditivo directo en alimentos y fármacos [3.68]. Tiene la capacidad de atraer y retener agua en un producto, su capacidad es superior a la de otros compuestos como sorbitol, manitol y glicerina [3.69]. El propilenglicol puede suavizar o plastificar algunos

materiales. Esto es posible debido a su moderada viscosidad, propiedades humectantes, baja volatilidad y compatibilidad con muchos otros compuestos [3.70]. Por las cualidades del propilenglicol (PGL), en este trabajo, fue idóneo utilizarlo como un gelificante estabilizador de las albúminas.

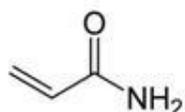
Figura 3.12 Estructura molecular del propilenglicol [3.68].



### 3.7.2 Acrilamida

La acrilamida o 2-propenamida, ( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ), figura 3.13, es un monómero utilizado en diversas aplicaciones industriales, como: en la elaboración de materiales plásticos en contacto con los alimentos. En el tratamiento de aguas residuales y potables. También se utiliza en la industria de adhesivos, papel y cosméticos [3.71, 3.72].

Figura 3.13 Estructura molecular de la acrilamida [3.71, 3.72].



El fotopolímero basado en acrilamida, consiste de un aglutinante de PVA con un monómero (acrilamida), un donador de electrones, y un colorante sensibilizador (eritrosina B) están disueltos. Cuando una molécula de colorante absorbe un fotón en presencia de un donador de electrones, se producen radicales libres que causan la polimerización local de la acrilamida [3.73]. Una variación correspondiente se produce en el índice de refracción local del material. Esta variación no sólo es atribuida a la conversión del enlace en el proceso de polimerización, sino que también para efecto secundario, por lo que la densidad local es modulada al ocurrir un transporte de masa durante la grabación.

## Referencias

- [3.1] Fontanilla-Urdaneta R.C., "Study the behavior of holographic grating as a function of voltage". Tesis de Grado, INAOE, 2011. Puebla, México.
- [3.2] Mejias-Brizuela N.Y., "Preparación y caracterización de Sacáridos para Aplicaciones Holográficas". Tesis de Grado, INAOE, 2011. Puebla, México.
- [3.3] Hernández-Garay M.P. "Caracterización de materiales orgánicos conductores para grabado holográfico" Tesis de Grado, INAOE, 2008. Puebla, México.
- [3.4] W. S. Colburn y K. A. Haines, *Appl. Opt.* 10, 1636 (1971).
- [3.5] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol Gel science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC. (San Diego, 1990).
- [3.6] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput y J. P. Boilot, *Adv. Mater.* 15, 1969 (2003).
- [3.7] C. J. Brinker, *J. Non Crystal. Solids* 100, 31 (1988).
- [3.8] D. R. Ulrich, *J. Non Crystal. Solids* 100, 174 (1988).
- [3.9] L. L. Hench y J. K. West, *Chem. Rev.* 90, 33 (1990).
- [3.10] D. Levy, Preparación de recubrimientos sol-gel, en *Láminas delgadas y recubrimientos* (Coordinador: J. M. Albella), Biblioteca de Ciencias 11, CSIC (Madrid, 2003).
- [3.11] Kabilan, S., Blyth, J., Lee, M. C., Marshall, A. J., Hussain, A., Yang, X. P. and Lowe, C. R., "Glucose-sensitive holographic sensors", *J. Mol. Recognit.* 17: 162–166 (2004).
- [3.12] Ponce-Lee E. L., Olivares-Pérez A. and Fuentes-Tapia I., "Sugar (sucrose) holograms", *Opt. Mat.* 26, 5-10 (2004).
- [3.13] Mejias-Brizuela, N. Y., Olivares-Pérez, A., Páez-Trujillo, G., Hernández-Garay, M. P., Fontanilla-Urdaneta, R. and Fuentes-Tapia, I., "Hydrophobic sugar holograms", *Proc. SPIE* 6912, 69120X (2008).
- [3.14] Badui-Dergal, S., [Química de los Alimentos], Pearson Educación, México, 117-160 (2006).
- [3.15] Mejias-Brizuela, N.Y. Olivares-Pérez A. and Grande Grande, A., "Evolution of diffraction efficiency from holograms with monosaccharides", *Proc. SPIE* 7619, 76190T (2010).
- [3.16] Buera, M. P., Chirife, J., Resnik, S.L. and Lozano, R. D., "Nonenzymatic

browning liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to caramelization of various single sugars”, *J. Food Sci.*, 52:1059 (1987).

[3.17] Bersuder, P., Hole, M. and Smith, G., “Antioxidants from a heated histidine-glucose model system. Investigation of the copper (II) binding ability”, *J. of the Am. Oil Chem. Soc.*, 78:1079-1082 (2001).

[3.18] Khan, R., “The chemistry of sucrose”, *adv. Carboh. Chem. Biochem.*, 33:236 (1976).

[3.19] Terra, N.N., García, E. and Lajolo, F.M., “Starch-sugar transformation during banana ripening: the behavior of UDP glucose pyrophosphorylase, sucrosa synthetase and invertase”, *J. Food Sci.*, 48:1097 (1983).

[3.20] Haas, U. and Jager, M., “Degree of esterification of pectins determined by photoacoustic near infrared spectroscopy”, *J. Food Sci.*, 51:1087 (1986).

[3.21] May, C.D., [Pectins in Thickening and Gelling Agents for Food] Ed. A. Imeson, Blackie A & P, Glasgow, 124-152 (1992)

[3.22] Michel, F., Thibault, J.F., Mercier, C., Heitz, F. And Pouillaude. “Extraction and characterization of pectins from sugar beet pulp”, *J. Food Sci.*, 50:1499 (1985).

[3.23] Wong; Dominic W.S. Proteins. *Mechanism and Theory in Food Chemistry*, ed. Van Nostrand Reinhold: New York, USA, 1989, pp. 48-104.

[3.24] Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable Polymers, *Progress in Polymer Science*, 1998, 23, pp. 1274-1335.

[3.25] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Ed Engl* 2005, 44, pp. 3358-3393.

[3.26] Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers, 3rd ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, England, 2006; 5-21, pp. 146-158.*

[3.27] Mathews, C.; Van Holde, K. *Bioquímica*, 2th ed.; McGraw-Hill-Interamericana, Madrid, España, 2001; pp. 1283.

[3.28] Badui, S. Proteínas. *Química de los alimentos*, 4th ed.; Pearson Educación, México, 2006; pp. 53-116.

[3.29] Reubsaet, J.L.; Beijnen, J.H.; Bult, A.; Van Maanen, R.J; Marchal, J.A; Underberg, W.J. Analytical techniques used to study the degradation of proteins and peptides: chemical unstability. *Pharm. Biomed. Anal.*1998. 17, 955-978

[3.30] Damodaran, S. Influence of protein conformation and its adaptability

under chaotropic conditions. *Int. J. Biol Macromol* 1989, 11, 2-8.

[3.31] Fujita, Y.; Noda, Y. The effect of hydration on the thermal stability of ovalbumin as measured by means of differential scanning calorimetry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54, 3233-3234.

[3.32] Kinsella, J.E.; Damodaran, S.; German, J.B. *Physicochemical and functional Properties of oil-seed proteins with emphasis on soy proteins*. En *New Protein Foods; Seed Storage Proteins*, Academic Press. London, England, 1985, pp. 107-179.

[3.33] Damodaran, S.; Paraf, A. *Food proteins and their applications*. Marcel Dekker Inc. Nueva York. USA, 1997, pp. 1-24.

[3.34] Fligner, K.L., Mangino, M.E. Relationship of Composition to Protein Functionality. *En Interacciones of Food Proteins, ACS Symp. Series; American Chemical Society: Washington, DC*, 1991, pp. 1-12.

[3.35] Closa, S. J.; Marchesich, C.; Cabrera, M.; Morales, J. C. *Composición de huevos de gallina y codorniz*, Archivos Latinoamericanos de Nutrición, Órgano Oficial de La Sociedad Latinoamericana de Nutrición, Venezuela, 1999; Volume 49 (2), pp. 181-185.

[3.36] Stadelman, W. J.; Cotterill, O. J. *Egg science and technology*, 4rd ed.; The Haworth Press: NY, USA, 1995; pp. 115-119.

[3.37] Genchev, A. Quality and composition of japanese quail eggs (coturnix japonica). *Trakia Journal of Sciences* 2012, 10, pp. 91-101.

[3.38] Đukić Stojčić, M.; Milošević, N.; Perić, L. ; Jajić, I.; Tolimir, N. Egg quality of japanese quail in Serbia. *Biotechnology in Animal Husbandry* 2012, 28, pp. 425-431.

[3.39] P. E. Stein et al., "Crystal structure of uncleaved ovalbumin at 1.95 Å resolution", *J. Mol. Biol.*, 221,941-959 (1991).

[3.40] Kyritsis A., Pissis P., Gómez R. J. L., Monleón P. M., Dielectric relaxation spectroscopy in PHEA hydrogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172-174, Part 2, 1041-1046, 1994.

[3.41] Ricciardi R., Auriemma F., De Rosa C., y Laupretre F., X ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques, *Macromolecules*, 37, 1921-1927, 2004.

[3.42] Willcox P. J., et al. Microstructure of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Freeze/Thaw Cycling, *J. of Poly. Sci: Part B: Poly. Phys.*, 37, 3438-

3454, 1999.

[3.43] Valentín J. L., López D., Hernández R., Mijangos C., Saawachter K., Structure of Poly(vinyl alcohol) Cryo-Hydrogels as studied by Proton Low-Field NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, 42, 263-272, 2009.

[3.44] Hassan C. M. y Peppas N., Structure and Morphology of Freeze/Thawed PVA Hydrogels, *Macromolecules*, 33, 2472-2479, 2000.

[3.45] Trieu H. H. and Qutubuddin S., Polyvinyl Alcohol Hydrogels I. Microscopic Structure by Freeze-etching and Critical Point Drying Technique, *Colloid Polym Sci*, 272, 301-309, 1994.

[3.46] Singh K. P., Gupta P. N., Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes, *European Polymer Journal*, 34, 1023-1029, 1998.

[3.47] Londoño M. E.; Jaramillo J. M. Dielectric behavior of poly (vinyl alcohol) hydrogels preparing by freezing/thawing technique, 2009.

[3.48] Dalgaard, G.A.P.; Hazell A.C.; Hazell, R.G. The Crystal Structure of Ammonium Dichromate,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . *Acta Chem. Scan.* 1974, A28, pp. 541–545.

[3.49] Kalyashova, Z. N., A. G. Michailova, A. P. Pavlov, V. S. Rykov and B. S. Cuba, “High Sensitive Layers of Dichromated Gelatin for Hologram Recording by Continuous Wave and Pulsed Laser Radiation”, *Proc. Of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 1238, 189-194 (1991).

[3.50] Feeya David and P. G. David, Photoredox Chemistry of Iron(III) Chloride and Iron(III) Perchlorate in Aqueous Media. A Comparative Study *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 80, No. 6. 1976.

[3.51] Goodenough J. B. (1971) Metallic oxides. *Prog. Solid State Chem.* 5, 145–399.

[3.52] Sherman D. M. (1984) Electronic structures of manganese oxide minerals. *Am. Mineral.* 69, 788 799.

[3.53] Sherman D. M. (1985) Electronic structures of  $\text{Fe}^{3+}$  coordination sites in iron oxides; applications to spectra, bonding and magnetism. *Phys. Chem. Minerals* 12, 161–175.

[3.54] Sherman D. M. (1990) Molecular orbital (SCF-X-SW) theory of  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  charge transfer and magnetic exchange interactions in oxides and silicates. *Am. Mineral.* 75, 256 –261.

- [3.55] Sherman D. M. and Waite T. D. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near-IR to near-UV. *Am. Mineral.* 70, 1262–1269, 1985.
- [3.56] Sherman David M., Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 13, pp. 3249–3255, 2005 Elsevier Ltd Printed in the USA.
- [3.57] Collienne R. J. (1983) Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 28, 83–100.
- [3.58] McKnight D. M., Kimball B. A., and Bencala K. E. (1988) Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science* 240, 637–640.
- [3.59] Sullivan A. B., Drever J. I., and McKnight D. M. (1998) Diel variation in element concentrations, Peru Creek, Summit County, Colorado.
- [3.60] *J. Geochem. Explor.* 64, 141–145. Sullivan A. B. and Drever J. I. (2001) Spatio temporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage. *J. Hydrol.* 252, 237–250.
- [3.61] The Chemistry of Ferric Chloride. Available online: <http://www.artmondo.net/printworks/articles/ferric.htm>.
- [3.62] Robledano-Arillo J., [Manual de documentación fotográfica], Madrid, España, 1-7 (2000).
- [3.63] Skoog, West, Holler and Crouch, [Fundamentos de Química Analítica], 8<sup>a</sup> ed., Thomson, México, ISBN: 970-686-369-9, 231-273 (2005).
- [3.64] Theilkuhl J. F., Lozano F. y Meneses de Góngora B., Estudio Comparativo del Sulfato Ferroso y del Citrato Férrico Amónico en el Modelo de la Anemia Hipocrómica del Cerdo Lactante, Extracto de Tesis de Maestría en Farmacología, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 1-13 (2000)
- [3.65] Rodríguez-Macedo A., “El Hierro en el Tratamiento de las Anemias Hipocrómicas de la Infancia”, *Rev. Méd. Hond.*, 264-268 (2000).
- [3.66] Goldstein D. J., “The fluorescence of elastic fibres stained with eosin and excited by visible Light”, *Histochem J.*, 1: 187-198 (1969).

- [3.67] Espada J., Valverde P., Stockert C., "Selective fluorescence eosinophilic structures in grasshopper and mammalian testis stained with haematoxylin-eosin", *Histochemistry*, 99: 385-390 (1993).
- [3.68] Ruddick J.A.; Toxicology, metabolism, and biochemistry of 1,2-propanediol, *Toxicology and Applied Pharmacology* 1972, 21, 102-111.
- [3.69] Gaunt, I.F.; Carpanini, F.M.; Grasso, P.; Lansdown, A.B. Long-term toxicity of propylene glycol in rats. *Food and Cosmetics Toxicology* 1972, 10, 151-162.
- [3.70] Martin Barr; Linwood F. A Study of the Inhibitory Concentrations of Glycerin-Sorbitol and Propylene Glycol-Sorbitol Combinations on the Growth of Microorganisms, *Journal of American Pharmaceutical Association*. 1957, 4, 217-218.
- [3.71] La acrilamida. Boletín ACSA brief. Agencia Catalana de Seguretat alimentària,(2009).  
[http://www.gencat.cat/salut/acsa/html/ca/dir1312/dd16868/acsa\\_brief\\_acrilamida2.pdf](http://www.gencat.cat/salut/acsa/html/ca/dir1312/dd16868/acsa_brief_acrilamida2.pdf)
- [3.72] HSDB. Hazardous Substances Data Bank. Acrylamide, (2011)  
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB2>.
- [3.73] Sherif H.; Naydenova I.; Martin S.; Mc Ginn C.; Berger G.; Denz C.; Toal V. Study of an acrylamide-based photopolymer for use as a holographic data storage médium. Opto-Ireland: Photonic Engineering, Proc. of SPIE Vol. 5827, 2005.

## Capítulo 4

### 4. Hologramas con matrices de sacáridos

#### 4.1 Preparación de películas fotosensibles.

Las matrices con: glucosa, sacarosa, fructuosa y pectina, con agentes oxidantes fueron usadas a concentraciones óptimas, para construir medios holográficos eficientes, para ello se variaron las concentraciones de los componentes, teniendo en cuenta las características de cada sacárido [4.1-4.13].

##### 4.1.1 Matrices sacárido-DCA

La metodología usada para determinar las concentraciones se establecieron a través de las rejillas de difracción de transmisión, con base a la medición de las eficiencias de difracción para cada sacárido. Se elige una matriz agregándole a cada una de ellas diferentes cantidades de agente oxidante y de disolvente, hasta lograr la eficiencia de difracción más alta, ver tabla 4.1.

Tabla 4.1 Mezclas óptimas fotosensibles Sacárido-DCA.

Muestras	Sacárido	Disolvente	Foto-oxidante (DCA)
A	Glucosa 1g	3.5ml H <sub>2</sub> O	1ml 10%
B	Fructosa 1g	2ml H <sub>2</sub> O	1ml 10%
C	Sacarosa 1g	0ml H <sub>2</sub> O	2ml 10%
D	Pectina 0.4g	18ml H <sub>2</sub> O	1ml 10%

##### 4.1.1.1 Procedimiento

Las mezclas, tabla 4.1, fueron agitadas durante 30 minutos. Cada mezcla homogénea es depositada en un sustrato de vidrio, formándose películas de espesor de aproximadamente 100 micras. Se dejaron secar a temperatura promedio de 21°C, con una humedad de 34% durante 24 horas. Enseguida, se expusieron al láser He-Cd, el tiempo de exposición fue medido cada 30 segundos hasta llegar a 900s, observándose que la intensidad del patrón de

difracción empieza a decaer lentamente de forma lineal. Simultáneamente, se midió la intensidad difractada con un láser He-Ne, calculando la eficiencia de difracción a partir de los primeros órdenes difractados de los cuatro tipos de hologramas, obteniéndose los resultados mostrados en las figuras 4.1 y 4.2.

#### 4.1.1.2 Eficiencia de difracción sacáridos-DCA

La figura 4.1 muestra una microfotografía de la rejilla holográfica de Pectina-DCA, obtenida con un microscopio óptico Olympus BX 65. La figura 4.2 se puede observar el perfil de comportamiento de las rejillas holográficas, con cada uno de los sacáridos. La película fotosensible de pectina, al exponerla durante 30 segundos tuvo una eficiencia de difracción de 0.8%, a los 180s fue de 10.8%, y a los 600s llega a un 20.4%. Se logró una máxima eficiencia de difracción de 22.5% a los 900s de exposición. La película fotosensible de sacarosa, al exponerla durante 30s se obtuvo una eficiencia de difracción de 6%, alcanzando rápidamente un valor máximo de 15.6% a los 150s, después la curva desciende gradualmente hasta 11.3%, a los 900s de exposición. La película fotosensible de fructuosa, al exponerla al láser durante 30s tuvo una eficiencia de 0.26 %, la curva tiene una forma ascendente a los 600s con 10.9 %. Hasta alcanzar un valor máximo de eficiencia del orden de 13.8 % a los 900s. Por último, la película fotosensible de glucosa, con 30s tuvo una eficiencia 0.25%, similar a la fructuosa. Después, la curva que representa a la glucosa tuvo incrementos de forma ascendente hasta los 900s de exposición con 3.4%, mostrándose así la tendencia lineal. La reconstrucción física de los patrones de difracción de las rejillas holográficas fue con un láser He-Ne, todos estos materiales presentan la particularidad de que son auto-revelables.

Figura 4.1 Microfotografía de una rejilla holográfica de Pectina-DCA, obtenida con un microscopio óptico Olympus BX 65.

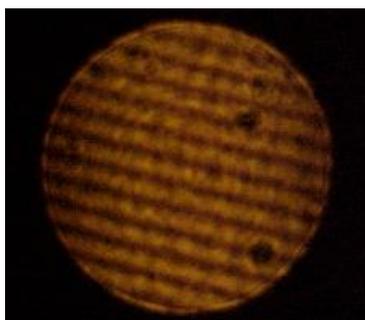
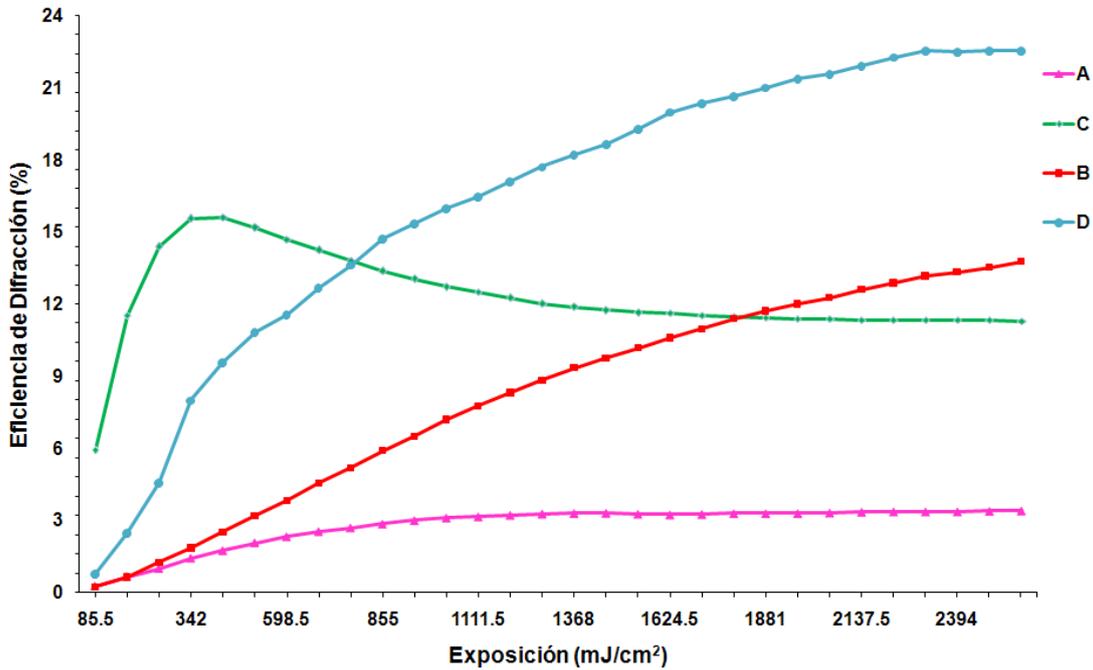


Figura 4.2 Eficiencias de difracción, sacáridos-DCA, muestras A, B, C, D.



#### 4.2 Matrices Sacárido-CHA

Cambiando el medio foto-sensibilizador se utilizó el citrato férrico amoniacal (CHA), como agente oxidante no-tóxico. Las mezclas fueron preparadas con las concentraciones óptimas de los componentes para obtener la emulsión fotosensible más adecuada y lograr las eficiencias de difracción más altas de las rejillas holográficas, tabla 4.2.

Tabla 4.2 Mezclas óptimas fotosensibles Sacárido-CHA.

Muestras	Sacárido	Disolvente	Foto-oxidante (CHA)
A1	Fructosa 1g	0ml H <sub>2</sub> O	2ml 40%
A2	Sacarosa 1g	0ml H <sub>2</sub> O	2ml 40%
A3	Pectina 0.3g	10ml H <sub>2</sub> O	5ml 40%

La glucosa no aparece en la tabla 4.2 debido a que los resultados con sacarosa y fructuosa son muy bajos y con glucosa prácticamente fueron nulos. De acuerdo a las concentraciones que se experimentaron en ese momento.

##### 4.2.1 Procedimiento

Se coloca en un vaso las cantidades específicas de sacárido, CHA y agua, en agitación constante durante 30 minutos. Cada mezcla homogénea se deposita en un sustrato de vidrio, formándose una película de espesor de aproximadamente de 90 micras, ver figura 4.3. Se secaron a temperatura promedio de 23°C, con una de humedad relativa de 38% durante 24 horas, enseguida se expusieron con un láser He-Cd. El grabado fue en tiempos de exposición de cada 60 segundos hasta llegar a 900s. Posteriormente, se determinó la eficiencia de difracción a partir de los órdenes -1 y +1 difractados por las rejillas. Los resultados se observan en la figura 4.4.

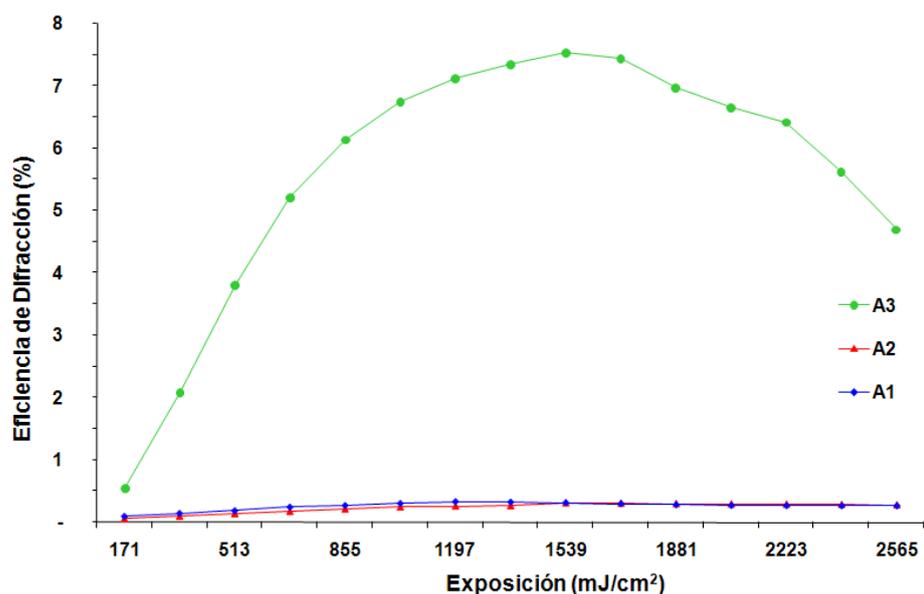
Figura 4.3 Substrato de vidrio con películas de Sacárido-CHA.



#### 4.2.2 Eficiencia de difracción, sacáridos-CHA.

La figura 4.4, representa el perfil de comportamiento de las eficiencias de difracción de las rejillas holográficas. La película fotosensible de pectina, al exponerla durante 60 segundos tuvo una eficiencia de 0.6%, a los 180s alcanza 3.8%, a los 540s llega a un 7.5%, lográndose una eficiencia de difracción máxima con el agente oxidante CHA. La película fotosensible con sacarosa, al exponerla 60 segundos, presenta una eficiencia de 0.06%, alcanzando un valor máximo de 0.3% a los 540s. La película fotosensible de fructuosa, al exponerla 60s tuvo una eficiencia de difracción 0.1%, a los 420s llego al 0.33%. De los resultados se desprende que la matriz de pectina tuvo la más alta eficiencia de difracción comparada con los registros de la fructosa y la sacarosa.

Figura 4.4 Eficiencias de difracción versus energía, Sacárido-CHA, de las muestras A1, A2, A3.



### 4.3 Matrices Pectina-DCA y Pectina-CHA

En los resultados anteriores, se observa que la pectina da mejores resultados de eficiencia de difracción de las rejillas holográficas con respecto a los demás sacáridos. Por tanto, se experimentó variando ligeramente las concentraciones de los componentes y utilizando dos tipos de agentes oxidantes con pectina [18, 19], ver tabla 4.3.

Tabla 4.3 Mezclas óptimas fotosensibles Pectina-DCA y Pectina-CHA.

Sacárido	Disolvente	Foto-oxidante	Clave
Pectina 0.4g	18.5ml H <sub>2</sub> O	0.5ml DCA 20%	Pectina-DCA
Pectina 0.3g	8ml H <sub>2</sub> O	7ml CHA 40%	Pectina-CHA

#### 4.3.1 Procedimiento

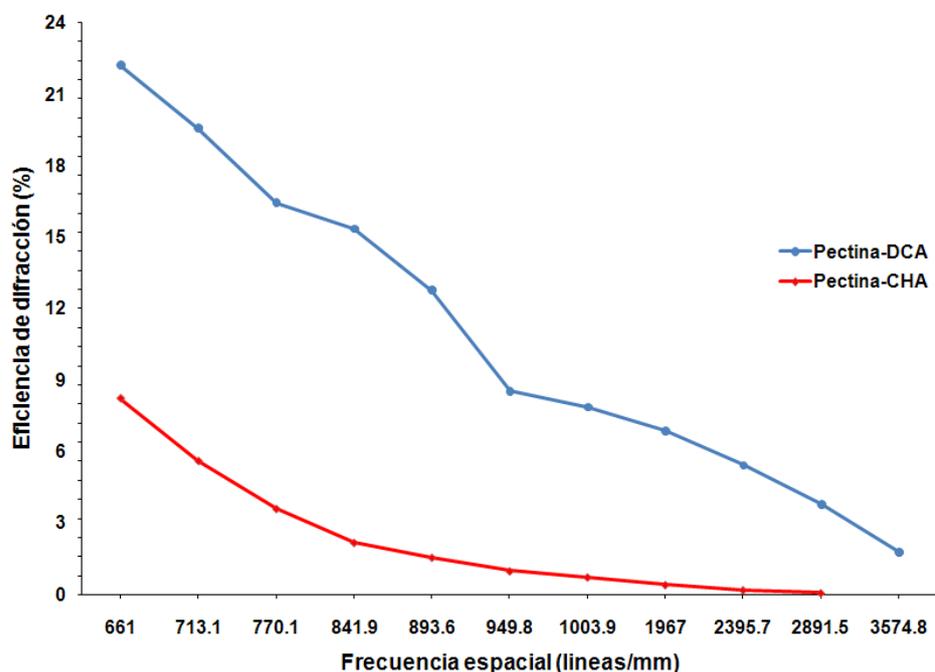
Se coloca en un vaso las cantidades específicas de pectina, agua y agente oxidante, con agitación magnética durante 30 minutos, se produce una disolución completa. Cada mezcla homogénea se deposita en un sustrato de vidrio formándose una película de un espesor de aproximadamente de 70

micras. Se dejó secar a una temperatura ambiente de 21°C, con una humedad de 37 % durante 24 horas, enseguida se expusieron al láser de He-Cd. El grabado fue en tiempos de exposición de cada 60 segundos. Se hizo la correlación de la eficiencia de difracción en función de la energía. Se determinó la capacidad de las películas grabadas resolviendo experimentalmente las eficiencias de difracción en función de la variación de las frecuencias espaciales.

#### 4.3.2 Función de transferencia de la modulación de las rejillas de pectina-DCA y pectina-CHA

De la figura 4.5, una curva representa las rejillas holográficas de pectina-DCA. Se obtuvieron once rejillas con varias frecuencias espaciales. Observándose que la frecuencia espacial inicial fue de 661 líneas/mm con un ángulo de 12.06° que corresponde al valor máximo de la eficiencia de difracción de 22.2%. La frecuencia espacial de 3574.8 líneas/mm con un ángulo de 40.43° corresponde al valor mínimo de la eficiencia de difracción de 1.8%. Por lo tanto, el ancho de banda va de 661 líneas/mm a 3574.8 líneas/mm. Se demuestra que las películas de pectina-DCA tienen capacidad resolutive a bajas frecuencias. La otra curva, fue construida con diez rejillas, observándose la frecuencia espacial inicial de 661 líneas/mm con un ángulo de 12.06° correspondió al valor de la eficiencia de difracción de 8%. Para la frecuencia espacial de 2891.5 líneas/mm con un ángulo de 31.64° fue el valor de eficiencia de 0.1%. Por lo que el ancho de banda va de 661 líneas/mm a 2891.5 líneas/mm. Todas las medidas se realizaron a una misma energía de exposición. En ambas curvas (figura 4.5) se observa desde el inicio y con el menor al mayor ángulo, la tendencia de linealidad descendente. Se observó mayor eficiencia de difracción en la película pectina-DCA. Demostrándose en general que el grabado holográfico con pectina tuvo el mejor desempeño [21].

Figura 4.5 Eficiencias de difracción versus frecuencia espacial, pectina-DCA y pectina-CHA.



#### 4.4 Mezcla de matrices pectina-sacarosa-DCA

Teniendo en cuenta los resultados que fueron observados en las figuras 4.1, 4.4 y 4.5, con respecto a las rejillas holográficas de pectina se decidió preparar una mezcla de matrices para incrementar más la eficiencia de difracción en las rejillas. Por tanto, se prepararon las matrices combinando pectina-sacarosa, obteniéndose excelentes resultados. La combinación química de pectina y sacarosa con DCA, tabla 4.4, fue la siguiente:

Tabla 4.4 Mezcla óptima fotosensible pectina-sacarosa.

Polisacárido	Disacárido	Disolvente	Foto-oxidante	Clave
0.4g pectina	1.3g sacarosa	14ml H <sub>2</sub> O	2ml DCA 10%	Pectina-sacarosa

#### 4.4.1 Eficiencias de difracción versus espesores de las rejillas holográficas pectina-sacarosa-DCA

En la figura 4.6 se puede observar que la rejilla holográfica con un espesor de 80µm tuvo una máxima eficiencia de difracción de 48.4%. La figura 4.7

representa el comportamiento de la máxima eficiencia de difracción con respecto a la energía de exposición.

Figure 4.6 Eficiencia de difracción vs espesores, pectina-sacarosa-DCA.

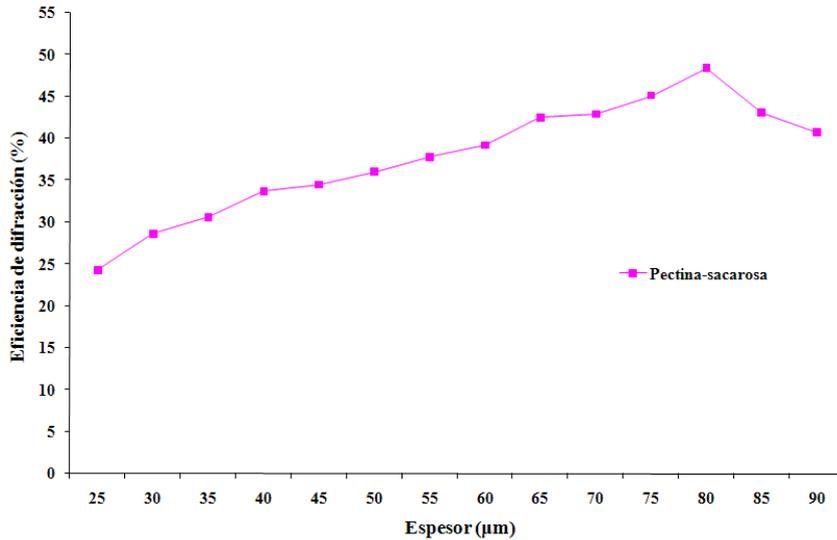
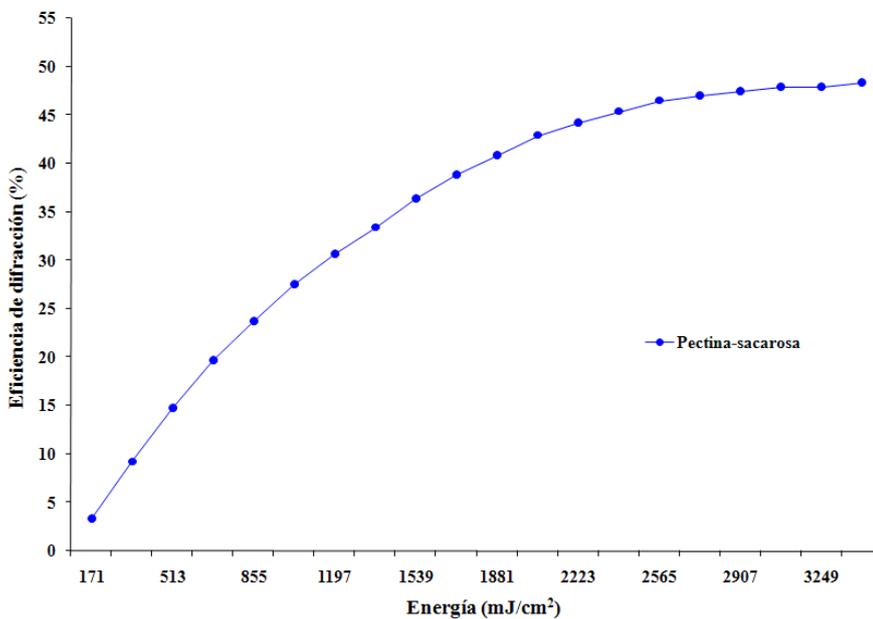


Figura 4.7 Eficiencia de difracción vs energía, pectina-sacarosa-DCA, de la rejilla de espesor de 80 $\mu\text{m}$ .



### 4.3 Conclusión

Los sacáridos: glucosa, fructosa, sacarosa y pectina con dicromato de amonio, de los resultados obtenidos la rejilla holográfica de pectina fue la de máxima eficiencia de difracción con 22.56% aplicando una energía de

2308.5 mJ/cm<sup>2</sup>, la rejilla de sacarosa, alcanzó un valor máximo de eficiencia de 15.6% con una energía de 427.5 mJ/cm<sup>2</sup>.

De los sacáridos: fructosa, sacarosa y pectina con citrato férrico amoniacal, la rejilla de pectina, tuvo la máxima eficiencia de difracción con 7.5% a una energía de 1539mJ/cm<sup>2</sup>. La matriz de pectina-CHA tuvo la más alta eficiencia de difracción. Los resultados con sacarosa y fructuosa son muy bajos y con glucosa prácticamente fueron nulos. El módulo de la función de transferencia (MTF) de las mejores rejillas de pectina-DCA y pectina-CHA se realizaron. Se observó que a la misma frecuencia espacial de 661 líneas/mm y con un ángulo de 12.06°, el valor máximo de la eficiencia de difracción de 22.2% correspondió para la rejilla de pectina-DCA y para la rejilla de pectina-CHA la eficiencia de difracción fue solo del 8%. Se demuestra que las películas de pectina-DCA tienen la capacidad resolutive a bajas frecuencias. El grabado holográfico con pectina tuvo el mejor desempeño. Por tanto, se decidió combinar químicamente pectina-sacarosa-DCA obteniéndose rejillas holográficas de un espesor de 80µm, dando excelentes resultados en la eficiencia de difracción de 48.4% con una energía de 3420mJ/cm<sup>2</sup>.

## Referencias

- [4.1] Kabilan, S., Blyth, J., Lee, M. C., Marshall, A. J., Hussain, A., Yang, X. P. and Lowe, C. R., "Glucose-sensitive holographic sensors", *J. Mol. Recognit.* 17: 162–166 (2004).
- [4.2] Buera, M. P., Chirife, J., Resnik, S.L. and Lozano, R. D., "Nonenzymatic browning liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to caramelization of various single sugars", *J. Food Sci.*, 52:1059 (1987).
- [4.3] Bersuder, P., Hole, M. and Smith, G., "Antioxidants from a heated histidine-glucose model system. Investigation of the copper (II) binding ability", *J. of the Am. Oil Chem. Soc.*, 78:1079-1082 (2001).
- [4.4] Khan, R., "The chemistry of sucrose", *adv. Carboh. Chem. Biochem.*, 33:236 (1976).

- [4.5] Terra, N.N., García, E. and Lajolo, F.M., "Starch-sugar transformation during banana ripening: the behavior of UDP glucose pyrophosphorylase, sucrosa synthetase and invertase", *J. Food Sci.*, 48:1097 (1983).
- [4.6] Coté, F. and Hahn, M. G., "Oligosaccharins: Structure and signal transduction", *Plant Molecular Biology*, 26: 1379-1411 (1994).
- [4.7] Ló, V. M., Hahn, M. G. and Van Halbeek, H., "Preparation, purification and structural characterization of linear oligogalacturonides. An FBAB mass espectrometric and NRM spectroscopy study", *Carbohydrate Research*. 255: 271-284 (1994).
- [4.8]. Haas, U. and Jager, M., "Degree of esterification of pectins determined by photoacoustic near infrared spectroscopy", *J. Food Sci.*, 51:1087 (1986).
- [4.9] May, C.D., [Pectins in Thickening and Gelling Agents for Food] Ed. A. Imeson, Blackie A & P, Glasgow, 124-152 (1992)
- [4.10] Michel, F., Thibault, J.F., Mercier, C., Heitz, F. And Pouillaude, "Extraction and characterization of pectins from sugar beet pulp", *J. Food Sci.*, 50:1499 (1985).
- [4.11] Ponce-Lee E. L., Olivares-Pérez A. and Fuentes-Tapia I., "Sugar (sucrose) holograms", *Opt. Mat.* 26, 5-10 (2004).
- [4.12] Mejias-Brizuela, N. Y., Olivares-Pérez, A., Páez-Trujillo, G., Hernández-Garay, M. P., Fontanilla-Urdaneta, R. and Fuentes-Tapia, I., "Hydrophobic sugar holograms", *Proc. SPIE* 6912, 69120X (2008).
- [4.13] Mejias-Brizuela, N. Y., Olivares-Pérez A. and Grande Grande, A., "Evolution of diffraction efficiency from holograms with monosaccharides", *Proc. SPIE* 7619, 76190T (2010)

## Capítulo 5

### 5 Hologramas en proteínas (albumina de gallina)

Las albuminas son materiales hidrofílicos e hidrofóbicos, dependiendo de los agentes involucrados en las mezclas para la elaboración de películas fotosensibles y el grabado holográfico. En la preparación de un medio fotosensible es importante considerar el espesor, la sensibilidad, las características de las albuminas coloidales, el agente foto-sensibilizador y el colorante. En este capítulo, se hicieron pruebas experimentales preparando emulsiones de albumina de gallina con sacarosa y con propilenglicol, para conocer la contribución en la disolución de las proteínas hidrofílicas y hidrofóbicas.

#### 5.1 Emulsiones de albúmina-sacarosa-DCA

Los azúcares pueden alterar el mecanismo de gelificación de las proteínas globulares [5.1-5.3], debido a sus efectos sobre la viscosidad de la fase acuosa y a la agregación de proteínas, por las interacciones con las proteínas en la fase superior [5.1, 5.2, 5.4] en la interface [5.4-5.7], con la espuma [5.8-5.10] auxiliando en la estabilidad de la emulsión [5.11-5.13]. Al añadir sacarosa [5.14-5.16], se dificulta la formación de espuma en la emulsión. La sacarosa es higroscópica [5.17] permite que sus grupos hidroxilos y los grupos carboxílicos de los aminoácidos, ambos interaccionan con las moléculas de agua presentes dentro y fuera de la emulsión debilitando los enlaces producidos durante la exposición de energía. Por tanto, el registro de hologramas y una vez procesados, precisan de un recubrimiento para preservar sus propiedades.

##### 5.1.1 Procedimiento

Preparación de las películas de albúmina

- Separación de la yema y la clara del huevo para eliminar los sólidos y obtener una mezcla homogénea.
- Se vierte en un vaso de precipitado ciertas cantidades de albúmina, sacarosa y DCA, ver tabla 5.1, se agita durante 20min.

- Se depositan 3ml de emulsión en cada sustrato de vidrio de 5 x 5 cm<sup>2</sup>, formándose capas de un espesor aproximadamente de 100µm.
- Secar a temperatura ambiente de 21°C por 24 horas, ver Figura 5.1.

Las emulsiones fueron preparadas a diferentes concentraciones físicas para encontrar la mayor intensidad de grabado, tabla 5.1.

Figura 5.1 Películas de albúmina-sacarosa-DCA



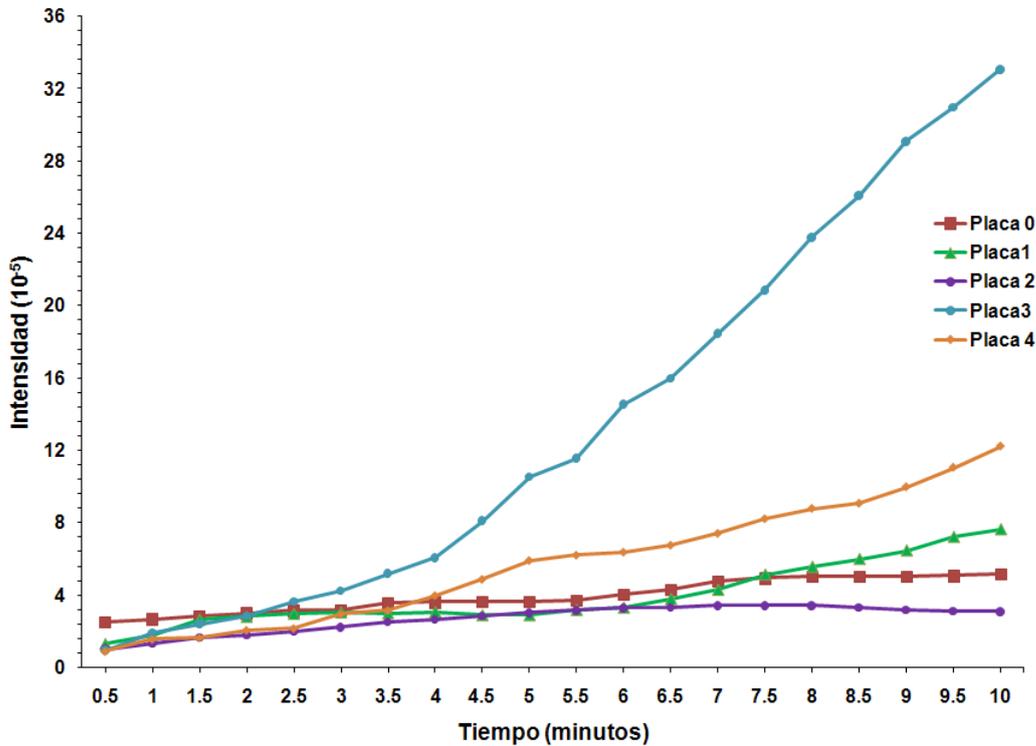
Tabla 5.1 Preparación de 5 películas fotosensibles con diferentes concentraciones.

Placa	Albúmina (ml)	Sacarosa (g)	DCA (ml) 10%
0	5	0.25	0.5
1	5	0.25	1
2	10	0.25	1
3	5	0.25	1.5
4	10	0.25	1.5

### 5.1.2 Intensidad de las rejillas albúmina-sacarosa

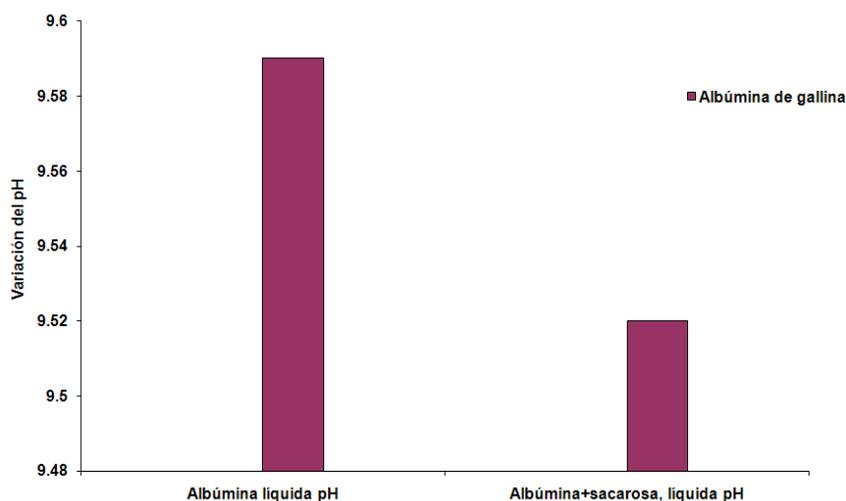
La Figura 5.2, indica el comportamiento de las rejillas. Se observa que a los 10 minutos de exposición con el láser He-Cd, las muestras presentan una respuesta lineal, a excepción de la muestra de la placa 3, que tiene un comportamiento de distribución cuadrática. La energía medida corresponde al primer orden difractado.

Figura 5.2. Perfil del comportamiento de las rejillas elaboradas con las muestras de las placas de 0 a 4, intensidad versus tiempo.



La temperatura de coagulación de la albúmina varía en función inversa al pH (si aumenta éste, disminuye la temperatura de coagulación) [5.18]. Lo contrario ocurre con la presencia de sacarosa o sal, que actúan favoreciendo esa coagulación. A pH 7.0, en el caso de la ovoalbúmina de la clara de huevo, la interacción con sacarosa provoca un aumento de la hidrofiliidad de la proteína en el medio acuoso superior seguido por una disminución en la actividad superficial de la proteína [5.4]. Como se observa en la figura 5.3, experimentalmente al agregar sacarosa disminuye el valor de pH de la albúmina.

Figura 5.3 Variación del pH de la albúmina de gallina, en estado líquido y sólido, con y sin sacarosa.



## 5.2 Emulsiones de albúmina-propilenglicol-DCA

La albúmina-DCA, más el propilenglicol como emulsificante y disolvente de las sustancias orgánicas. El propilenglicol es un componente que sirvió para mejorar la calidad y la eficiencia de la película para el grabado holográfico. Sin embargo, al agregarle adicionalmente a las matrices el colorante eosina Y (agente fluorescente), se observó que al combinarse con DCA, se inhibe la intensidad de los órdenes difractados, es decir, disminuye la eficiencia de difracción de las rejillas holográficas. En el proceso de preparación, con la acción física de agitación de la albúmina, se inicia la desnaturalización proteica absorbiendo oxígeno molecular del aire y manifestando una textura espumosa estableciéndose así, las condiciones ideales para el proceso de gelificación.

### 5.2.1 Procedimiento

Las películas fueron preparadas en vasos de precipitado, como se indica en la tabla 5.2, con agitación constante de 25 minutos, formándose una mezcla homogénea. Enseguida, se depositaron ciertos volúmenes en los sustratos de vidrio de 5 x 5 cm<sup>2</sup>, se secaron a temperatura ambiente a 20 °C con una

humedad relativa de 36% por 24 horas, las películas tuvieron un espesor de aproximadamente 90 $\mu$ m.

Tabla 5.2 Preparación de 6 películas fotosensibles con diferentes concentraciones

Albúmina (ml)	Propilenglicol (ml)	DCA (ml) 10%	Eosina Y (ml) 20%	Clave
25	2	2	0	s 25-2-2
25	2	2	0.5	c 25-2-2-.5
20	2.5	3	0	s 20-2.5-3
20	2.5	4	0	s 20-2.5-4
20	2.5	4	0.5	c 20-2.5-4-5
20	2	5	0	s 20-2-5

### 5.2.2 Eficiencias de difracción de las rejillas albúmina-propilenglicol-DCA

La figura 5.4 tiene seis curvas que representan las matrices modificadas sin y con eosina Y. Expuestas cada 30 segundos con un láser He-Cd, las muestras presentaron una respuesta ascendente hasta aproximadamente a los 900s, enseguida las curvas empiezan a mostrar una línea recta, casi constante. La energía medida corresponde a los primeros órdenes difractados de las rejillas. Las que contienen eosina Y, manifiestan un efecto inhibitor para el grabado. Al aplicarles la misma energía de 2565 mJ/cm<sup>2</sup> sin eosina Y, con la combinación 25-2-2 se obtuvo el 2.15 % de eficiencia, mientras que con eosina Y la combinación 25-2-2-0.5 fue de 1.85 % de eficiencia de difracción. Mejorando la relación en las concentraciones de los componentes, al aplicarles la misma energía de 2565 mJ/cm<sup>2</sup> a la combinación 20-2.5-4, sin eosina Y, se obtuvo el 12.56 % de eficiencia, mientras que con eosina Y, la eficiencia fue de 8.14 %. La mejor combinación 20-2-5 sin eosina Y tuvo una eficiencia de difracción de 22.1 % con una energía de 2223 mJ/cm<sup>2</sup>, siendo el valor más alto obtenido con respecto a las demás matrices modificadas. La figura 5.5, representa (a) el patrón de difracción típico y (b) la microfotografía de una rejilla holográfica de albúmina al ser observada en un microscopio óptico.

Figura 5.4 Eficiencia de difracción versus energía, de rejillas de albúmina-propilenglicol-DCA con y sin eosina Y.

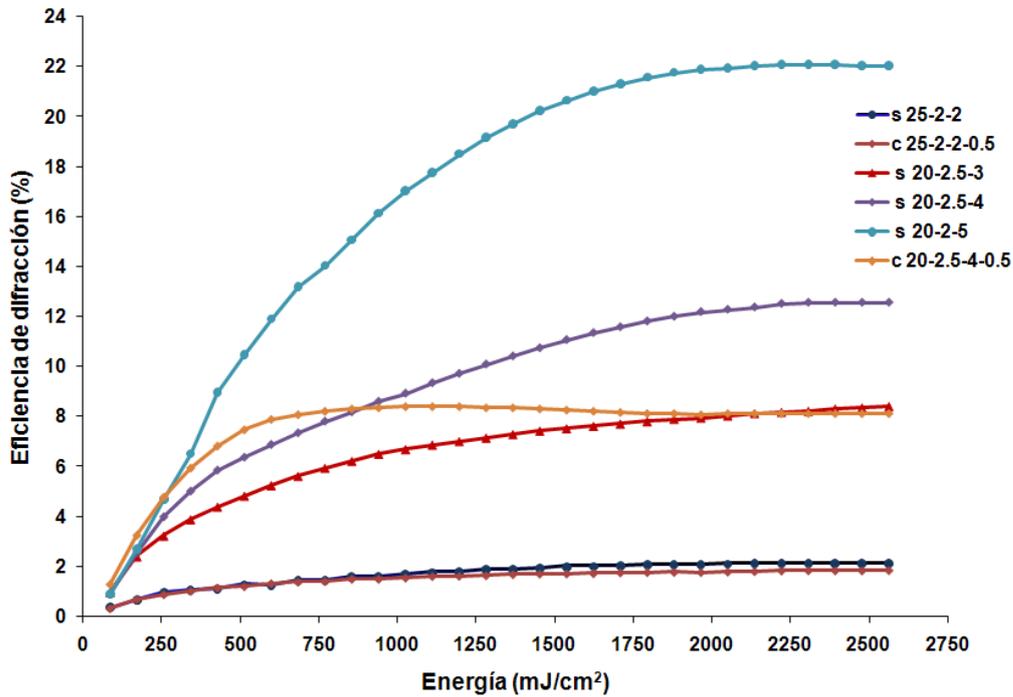
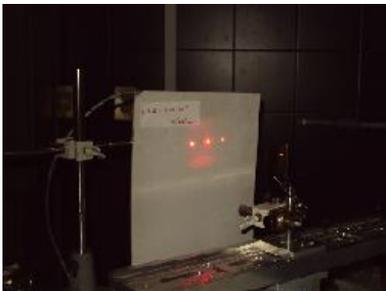
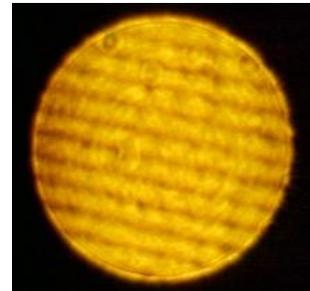


Figura 5.5 Rejillas con albúmina-propilenglicol-DCA: a) Patrón de difracción, b) microfotografía.



(a)



(b)

### 5.3 Hologramas fluorescentes de albúmina

Se estableció una técnica convencional para la preparación de una emulsión sólida, homogénea y transparente para ser manipulada como material holográfico fluorescente. La albúmina es el sustrato activo (binder) para la fotopolimerización de la acrilamida (monómero) usando únicamente el colorante eosina Y como foto-sensibilizador. Los tres componentes sufren una reacción foto-fisicoquímica con láser. La foto-polimerización de la acrilamida se llevó a cabo sin utilizar la trietanolamina que actúa como agente foto-iniciador de

radicales libres en otros trabajos [5.19-5.23]. Se midió la eficiencia de las rejillas con diferentes espesores que satisfacen la condición de Bragg [5.24, 5.25] siguiendo el criterio de Klein-Cook [5.26]. Para calcular la variación del índice de refracción, se utilizó la teoría de las ondas acopladas de Kogelnik [5.27]. Se consideran hologramas de transmisión de fase y volumen (VPH) con características fluorescentes [5.28-5.32].

### 5.3.1 Procedimiento

En la preparación de la película fotosensible fluorescente, se hizo lo siguiente:

- En un vaso de precipitado se agregó 20ml de albúmina + 0.6g de acrilamida + 60mg de eosina Y
- Agitación de 30 minutos para obtener una mezcla homogénea.
- Se vierten cierta cantidad de mililitros de emulsión sobre sustratos de vidrio de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , formando películas de varios espesores.
- Secar a temperatura ambiente de  $21^\circ\text{C}$  con una humedad relativa de 47% durante 48 horas.

La figura 5.6 muestra los sustratos de vidrio con la emulsión preparada de color rosa y el patrón de difracción de una de las rejillas construidas en estos sustratos, apreciándose que la eficiencia de difracción es reducida del orden de 8 %.

Figura 5.6 a) Películas fotosensibles de albúmina-acrilamida-eosina Y, b) patrón de difracción.



(a)



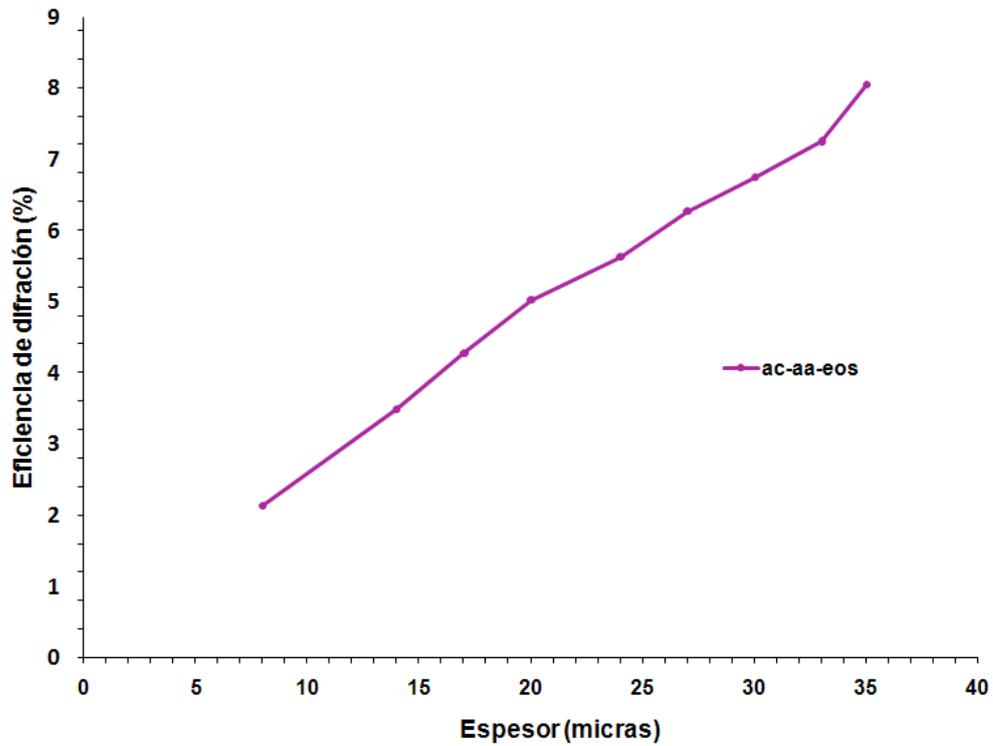
(b)

### 5.3.2 Eficiencia de los hologramas fluorescentes.

La figura 5.7 describe el comportamiento de la eficiencia de difracción de las rejillas fluorescentes en función de sus espesores. El valor de la eficiencia de

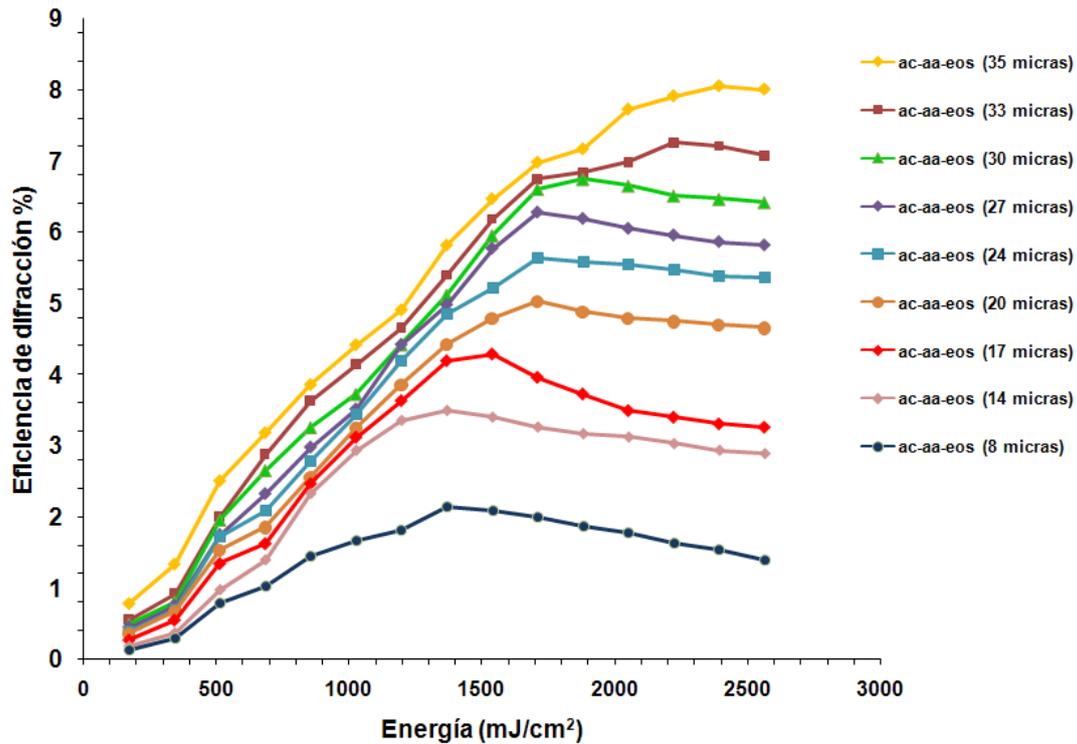
difracción fue determinado para una frecuencia espacial de 668.2 líneas/mm que corresponde al ángulo de Bragg de 12.2°.

Figura 5.7 Eficiencia de difracción versus espesores



Las curvas de la figura 5.8 describen el comportamiento de la eficiencia de difracción de cada una de las rejillas holográficas variando la energía. La rejilla (PVH) de espesor 35 $\mu$ m tuvo una eficiencia de difracción de 8% con una exposición de energía de 2394 mJ/cm<sup>2</sup>, siendo el valor óptimo con respecto a las demás.

Figura 5.8. Eficiencias de difracción versus energía de las rejillas de albúmina-acrilamida-eosina Y.



En la figura 5.9 se aprecia una fotografía en un arreglo experimental donde se reconstruyen los órdenes difractados con luz verde ( $\lambda=532\text{nm}$ ), observándose la fluorescencia (color amarillo) sobre el substrato donde está contenida la rejilla.

Figura 5.9 Holograma fluorescente de albúmina con luz verde ( $\lambda=532\text{nm}$ ).



Gradualmente, al aumentar el espesor, aumenta la eficiencia de difracción ( $\eta$ ) y la variación del índice de difracción ( $\Delta n$ ) disminuye. Es decir,  $\Delta n$  es

inversamente proporcional al espesor de la rejilla. Todas las medidas fueron realizadas con la misma energía de exposición, ver tabla 5.3.

Tabla 5.3 Parámetros de las rejillas: espesor, energía, eficiencia de difracción y variación del índice de refracción.

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Energía ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	$\Delta n$ ( $10^{-3}$ )
8	1368	2.14	3.7
14	1368	3.49	2.7
17	1539	4.28	2.5
20	1710	5.02	2.3
24	1710	5.63	2.0
27	1710	6.27	1.9
30	1881	6.74	1.8
33	2223	7.26	1.7
35	2394	8.05	1.6

## Conclusión

En este capítulo se iniciaron las pruebas experimentales con albúmina de gallina como sustrato activo. Como se demuestra, las películas de combinación única de albúmina-DCA con sacarosa (deshidratante e inhibidor de espuma) permitió el grabado holográfico pero de forma incipiente. Debido a que la sacarosa es higroscópica y a la vez el holograma es inestable, ya que en un promedio de 24 horas se deteriora por la humedad y se produce una cristalización. Las películas de combinación de albúmina-DCA con propilenglicol (disolvente y gelificante) dieron los mejores resultados del grabado de los patrones de interferencia. Existiendo una afinidad de los grupos funcionales de las proteínas (albúmina) y del propilenglicol. También, se logró preparar hologramas fluorescentes con albúmina (binder)-acrilamida, utilizando el colorante eosina Y como sensibilizador de la fotopolimerización. La albúmina fue usada como una matriz base que sustituye el alcohol polivinílico (PVA) y no se utilizó la trietanolamina como agente foto-iniciador, que es usado

habitualmente en otros trabajos. Además, en este proceso de fotopolimerización en ausencia de una reacción redox, no se usó un agente fotooxidante. La albúmina, acrilamida y eosina Y, tienen la afinidad de interacción que hace posible la construcción de matrices modificadas para la elaboración de películas fluorescentes y fotosensibles al láser. Este es un interesante campo de investigación en el futuro para la preparación de hologramas fluorescentes, de forma simple y en condiciones normales de laboratorio.

## Referencias

- [5.1] Kulmyrzaev, A.; Bryant, C.; McClements, D. J. Influence of sucrose on the thermal denaturation, gelation, and emulsion stabilization of whey proteins. *J. Agric. Food Chem.* 2000, *48*, 1593–1597.
- [5.2] Semenova, M. G.; Antopova, A. S.; Belyakova, L. E. Food protein interactions in sugar solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, *7*, 438–444.
- [5.3] Belyakova, L. E.; Antipova, A. S.; Semenova, M. G.; Dickinson, E.; Merino, L.; Tsapkina, E. N. Effect of sucrose on molecular and interaction parameters of sodium caseinate in aqueous solution: relationship to protein gelation. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 2003, *31*, 31–46.
- [5.4] Antipova, A. S.; Semenova, M. G.; Belyakova, L. E. Effect of sucrose on the thermodynamic properties of ovalbumin and sodium caseinate in bulk solution and at air-water interface. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 1999, *12*, 261–270.
- [5.5] Guzey, D.; Mc Clements, D. J.; Weiss, J. Adsorption kinetics of BSA at air-sugar solution interface as affected by sugar type and concentration. *Food Res. Int.* 2003, *36*, 649–660.
- [5.6] Rodríguez Niño, M. R.; Wilde, P. J.; Clark, D. C.; Husband, F. A.; Rodríguez Patino, J. M. Rheokinetic analysis of protein films at the air-water subphase interface. 2. Bovine serum albumin adsorption from sucrose aqueous solutions. *J. Agric. Food Chem.* 1997, *45*, 3016–3021.
- [5.7] Rodríguez Niño, M. R.; Rodríguez Patino, J. M. Effect of the aqueous phase composition on the adsorption of bovine serum albumin to the air-water interface. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, *41*, 1489–1495.

- [5.8] Utsumi, S.; Matsumura, Y.; Mori, T. Structure-function relationships of soy proteins. In *Food Proteins and their Applications*; Damodaran, S., Paraf, A., Eds.; Dekker: New York, 1997; pp 257– 291.
- [5.9] Lau, C. K.; Dickinson, E. Instability and structural change in an aerated system containing albumen and invert sugar. *Food Hydrocolloids* 2005, 19, 111–121.
- [5.10] Raikos, V.; Campbell, L.; Euston, S. R. Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. *Food Res. Int.* 2007, 40, 347–355.
- [5.11] Murray, B. S. Stabilization of bubbles and foams. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2007, 12, 232–241.
- [5.12] Mc Clements, D. J. Modulation of globular protein functionality by weakly interacting cosolvents. *Crit. Rev. Food Sci. Nutri.* 2002, 42, 417–471.
- [5.13] Mc Clements, D. J. Protein-stabilized emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004, 9, 305–313.
- [5.14] Valdés Martínez S. E., [Química de los Alimentos], ed. por Badui Dergal S., 4a ed., Pearson Addison Wesley, México, Cap. 2, pp. 29-109 (2006), ISBN: 970-26-0670-5.
- [5.15] McMurry J., [Química Orgánica], 7ª ed., Cengage Learning Editores, México, Cap. 25, pp. 973-975, 997-999 (2008), ISBN: 10:970-686-823-2.
- [5.16] Pérez S., [Sucrose Properties and Applications], ed. por M. Mathlouthi y P. Reiser, 1st ed., Chapman & Hall, Gran Bretaña, Cap. 2, pp. 11-20 (1995), ISBN: 0-7514-0223-0.
- [5.17] Bubník Z. y Kadlec P., [Sucrose Properties and Applications], ed. por M. Mathlouthi y P. Reiser, 1st ed., Chapman & Hall, Gran Bretaña, Cap 7, pp. 101-108 (1995), ISBN: 0-7514-0223-0.
- [5.18] Fujita, Y., Noda, Y. The effect of hydration on the thermal stability of ovalbumin as measured by means of differential scanning calorimetry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54, 3233-3234.
- [5.19] Carretero, L., Murciano, A., Blaya, S., Ulibarrena, M. and Fimia, A., “Acrylamide-N, N' methylene bis acrylamide silica glass holographic recording material”, *Optics Express*, 12 (8) 1780-1787 (2004).

- [5.20] Gallego, S., Ortuño, M., García, C., Neipp, C., Beléndez, A., et al. "High-efficiency volumen holograms recording on acrylamide and N, N' methylene-bis acrylamide photopolymer with pulsed laser", doi:10.1117/12.544990, Proc. SPIE5456, 383 (2004).
- [5.21] Neipp, C., Gallego, S., Ortuño, M., Márquez, A., Beléndez, A., Pascual, I., "Characterization of a PVA/acrylamide photopolymer. Influence of a cross-linking monomer in the final characteristics of the hologram", Optics Communications, 224, 27-34 (2003).
- [5.22] Martin, S., Leclere, P. E., Toal, V., Lion, Y. F., and Renotte, Y. L. M., "Characterization of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", Opt. Eng. 33(12), 3942-3946 (1994).
- [5.23] Gallego, R., et al. "Stabilization of volume gratings recorded in polyvinyl alcohol-acrylamide photopolymers with diffraction efficiencies higher than 90%", Journal of Modern Optics, 51(4), 491-503 (2004).
- [5.24] Huang, Q. and Aslhey, P. R., "Holographic Bragg grating input-output couplers for polymer waveguides at an 850 nm wavelength." Appl. Opt., 36, 1198-1203 (1997).
- [5.25] Moharam, M. G. and Young, L. "Criterion for Bragg and Raman-Nath diffraction regimes", Appl. Opt., 17, 1757-1759 (1978).
- [5.26] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, y L. H. Lin, *Optical Holography*, Academic Press, INC. (Orlando, 1971).
- [5.27] Kogelnik, H. "Coupled wave theory for thick hologram gratings", Bell Syst. Tech. J., 48, 2909-2947 (1969).
- [5.28] Márquez, A., Neipp, C., Beléndez, A, Gallego, S., Ortuño, M., Pascual, I. "Edge-enhanced imaging with polyvinyl alcohol/acrylamide photopolymer gratings" Optics Letters 28, 1510-1512 (2003).
- [5.29] Gallego, S., Ortuño, M., Neipp, C., García, C., Beléndez, A. y Pascual, I. "Temporal evolution of the angular response of a holographic diffraction grating in PVA/acrylamide photopolymer" Optics Express 11, 181-190 (2003).
- [5.30] Gallego, S., Neipp, C., Ortuño, M., Beléndez, A. y Pascual, I. "Stabilization of volumen gratings recorded in PVA/acrylamide photopolymers with diffraction efficiencies higher than 90%" Journal of Modern Optics 51, 491-503 (2004).

[5.31] S. Martin, P. Leclere, Y. Renotte, V. Toal, Y. Lion. "Characterisation of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", Opt. Eng. 33 3942, 1994.

[5.32] Gallego S., André Márquez, David Méndez, Stephan Marini, Augusto Beléndez, and Inmaculada Pascual. Spatial-phase-modulation-based study of polyvinyl alcohol/acrylamide photopolymers in the low spatial frequency range 2009 / Vol. 48, No. 22 / Applied optics 4403.

## Capítulo 6

### 6 Hogramas de albúminas de aves

#### 6.1 Análisis de hologramas de albúminas de gallina (AG) y codorniz (AC)

##### 6.1.1 Emulsiones de albuminas con diferente densidad

En la elaboración del medio para el grabado holográfico fue importante tener en cuenta la densidad del tipo de albúmina, ver sección 3.4.1 y tabla 3.1; la preparación de la albúmina; el propilenglicol (disolvente-gelificante); la foto-oxidación con dicromato de amonio (DCA) y el espesor de la película. Los hologramas son de características mixtas.

##### 6.1.2 Procedimiento

Por agitación magnética la mezcla de las proteínas absorbieron oxígeno molecular del aire en la interface (aire/albúmina), que genero espuma, por tanto, la desnaturalización de las proteínas comienza. El propilenglicol (P) redujo la espuma, aumento la solubilidad de las proteínas hidrofóbicas y contribuyo en la gelificación, aumentando la capacidad de la albúmina en la preparación de películas fotosensibles para el grabado holográfico.

Preparación de la película: dicromato de amonio-propilenglicol-albúmina de codorniz (DCAPAC) y dicromato de amonio-propilenglicol-albúmina de gallina (DCAPAG).

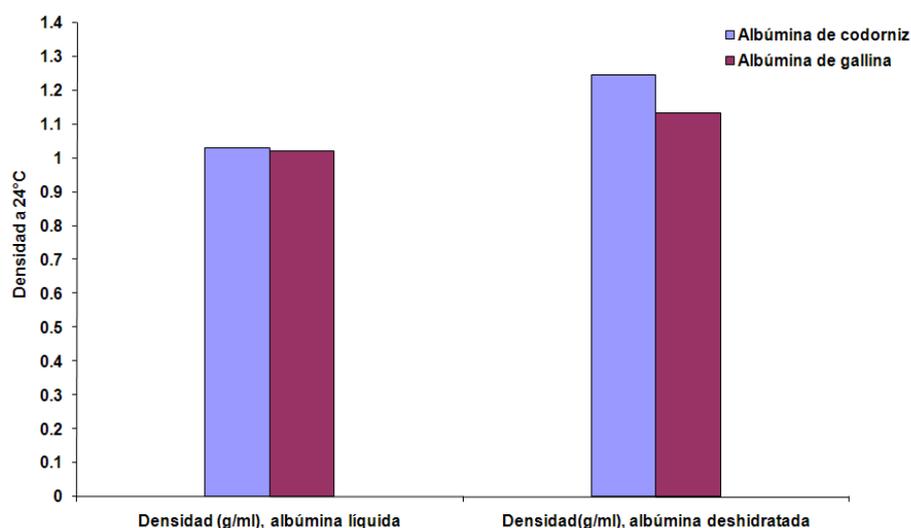
Se coloca en un vaso de precipitado las cantidades específicas siguientes:

- 20ml de (AC o AG) + 1.5ml de P + 5ml de DCA al 10%, 20% y 21%, respectivamente.

La combinación de los tres componentes se agita durante 30 minutos para obtener una mezcla homogénea; se deposita en sustratos de vidrio de 5 x 5cm<sup>2</sup> para la formación de 17 películas de diferentes espesores. Las películas secaron a temperatura ambiente en un promedio de 24 horas. Se utilizaron las concentraciones óptimas para la construcción de rejillas holográficas con alta eficiencia de difracción. Los resultados demostraron que debido a la mayor

densidad y tipos de proteínas contenidas en la albúmina de la codorniz, o sea, la película DCAPAC fue la más eficiente, ver las figuras (6.1, 6.5, 6.8-6.14).

Figura 6.1. Variación de las densidades de las albúminas, en estado líquido y deshidratado (cristales).



### 6.1.3 Absorbancia espectral de películas fotosensibles

El espectro de absorción de las películas DCAPAG y DCAPAC con diferentes concentraciones de DCA se muestran en la Figura 6.2. Se realizó con un espectrofotómetro (Perkin Elmer Lambda® 3B UV-Visible, Waltham, MA, USA). La película fotosensible a 10% y 21%, tienen un aumento de perfil de absorción en el rango espectral de UV de 320nm a 370nm y disminuye rápidamente en 400nm. Las dos curvas aumentaron ligeramente su absorbancia, entre 400nm y 420nm, que corresponde a los gráficos con más concentración de DCA. Después de 420nm, las cuatro curvas disminuyeron a 550nm. Estas películas fueron irradiadas por un láser ( $\lambda = 442\text{nm}$ ), como se indica con el arreglo experimental de la Figura 6.3. Cambios significativos en los perfiles de absorbancia de las cuatro muestras son señalados. Las muestras al 10% cuando se irradian sufren una reducción considerable de la absorbancia en la zona UV 340nm-370nm, es decir, el material reduce su densidad óptica. Después de 370nm, se observa una reducción en la

absorbancia de las muestras, es decir, las muestras son más claras después de la exposición. Por otro lado, las muestras a 21% cuando son irradiadas a 442nm sufren un considerable aumento en la absorbancia, en especial la albúmina de codorniz, en el rango UV 360nm-400nm, es decir, el material manifiesta un comportamiento de transiciones electrónicas (orbitales  $\pi$ ). La respuesta espectral en el rango de la banda de 400nm a 450nm sufre un ligero aumento en la absorbancia en este caso corresponde a un ligero oscurecimiento por la radiación. Los resultados son mostrados en la Figura 6.3, cambios significativos fueron observados en la zona UV a 320nm-390nm de absorbancia cuando las muestras son irradiadas, también en la región visible hay cambios en la amplitud de la absorbancia, es decir, exhiben las muestras un ligero oscurecimiento al 21% y 10%. Estos materiales, cuando son expuestos al láser muestran un comportamiento dual, tienen los componentes de fase y de amplitud, la tabla 6.1 contiene los valores de los coeficientes de absorción de las rejillas de albúmina. De esta forma este material registra su información holográfica.

Figura 6.2 Perfil de Absorción de las películas de DCAPAG y DCAPAC.

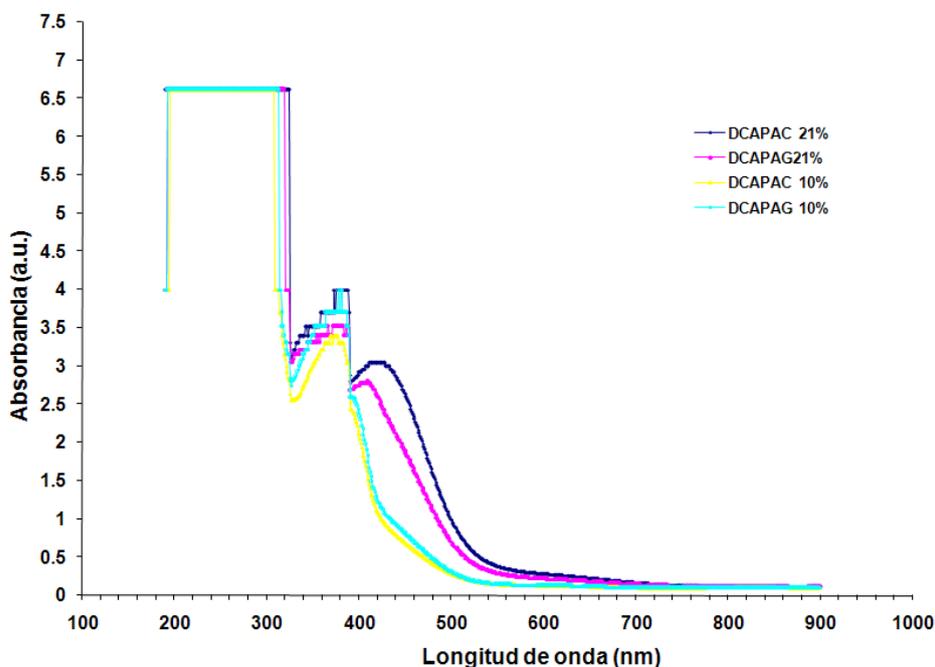


Figura 6.3 Perfil de Absorción de las películas de DCAPAG y DCAPAC, que fueron irradiadas con un láser,  $\lambda = 442\text{nm}$ .

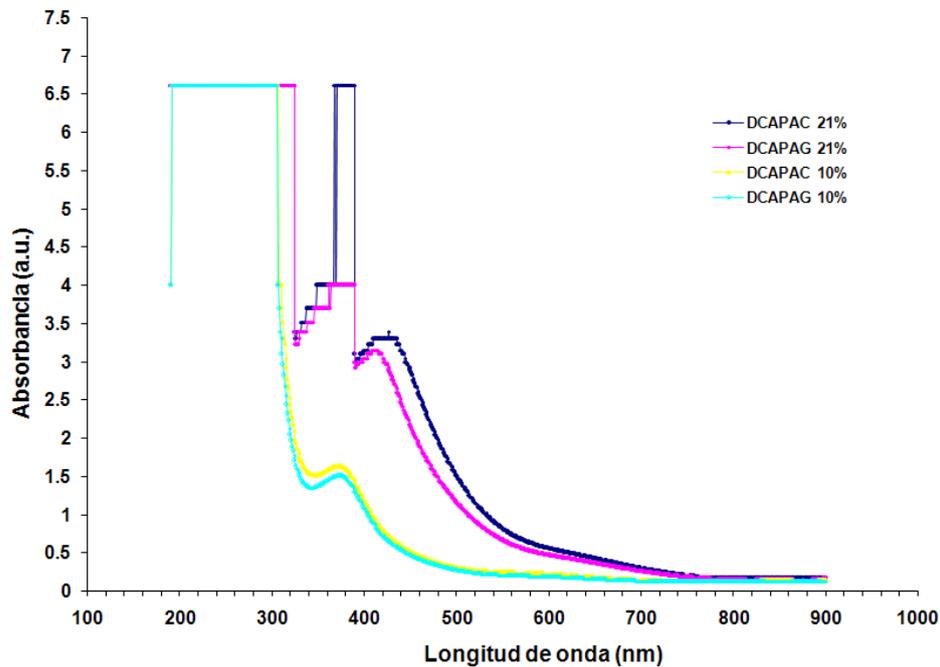


Tabla 6.1 Valores de los coeficientes de absorción de las rejillas

	DCAPAC 21%	DCAPAG 21%	DCAPAC 10%	DCAPAG 10%
$\alpha$	0.0028239	0.0020705	0.0007662	0.0009027
$\alpha_1$	0.0030969	0.0024202	0.0005746	0.0005241

$\alpha$  es el coeficiente de absorción promedio

$\alpha_1$  es la modulación de la amplitud del coeficiente de absorción

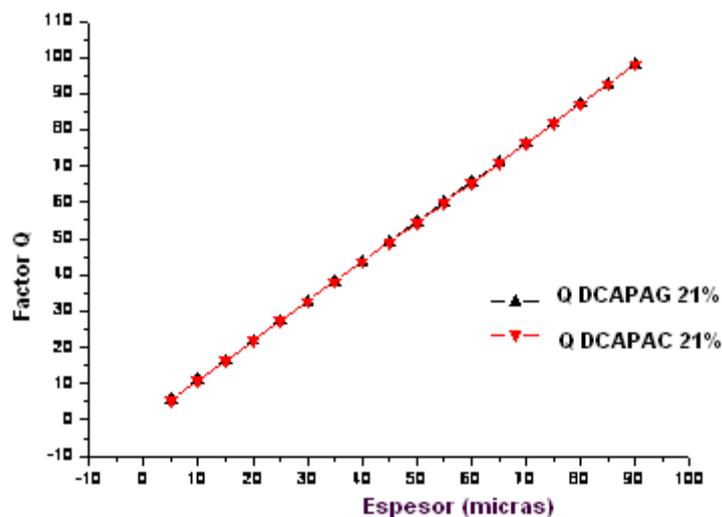
## 6.2 Cuantificación de parámetros ópticos de las proteínas (albúminas)

### 6.2.1 El criterio de Klein & Cook

Los hologramas de volumen se definen porque los espesores de las rejillas son mucho mayores que el espaciado entre las franjas ( $d \gg \lambda$ ). Por lo que cumplen la condición de Bragg ( $2\Lambda \sin\theta = \lambda_0$ ). Despreciamos órdenes superiores de difracción que no cumplen la condición de Bragg y cuya contribución energética es prácticamente nula (menor al 1%). Para todos los estudios experimentales nos limitamos a la polarización perpendicular, ya que comprobamos que existe un promedio máximo de diferencia de 0.5% con respecto a la polarización paralela  $p$ . También, para diferenciar si la rejilla

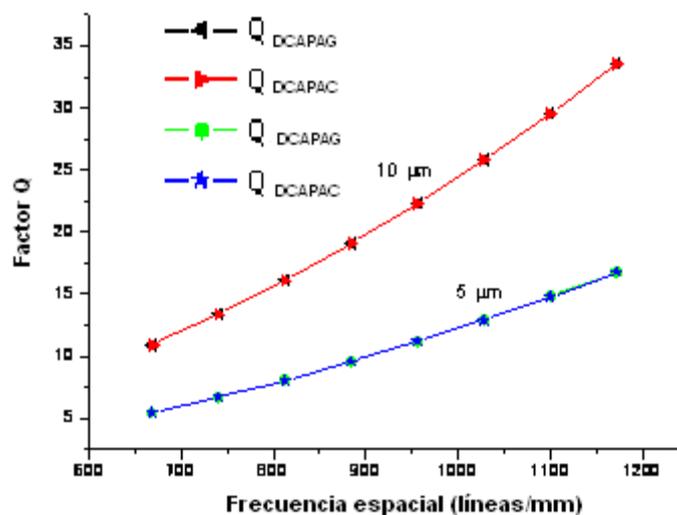
holográfica es delgada o de volumen, aplicamos la teoría de Klein & Cook [6.1], utilizando el parámetro Q que considera el espesor y el período de la rejilla como parámetros fundamentales. Así, para  $Q \geq 10$  se dice que la rejilla tiene un comportamiento de holograma de volumen. Medimos experimentalmente el índice de refracción ( $n_G = 1.6264$  y  $n_C = 1.6286$ ) de las películas antes del grabado holográfico de DCAPAG y DCAPAC al 21%, respectivamente. Iniciamos el trabajo experimental eligiendo el mínimo espesor de  $10\mu\text{m}$  y con un periodo espacial entre las franjas de  $1.497\mu\text{m}$ . Teniendo como resultado que los parámetros son:  $Q_{\text{DCAPAG}} = 10.9$  y  $Q_{\text{DCAPAC}} = 10.89$ . Por las características observadas experimentalmente se concluye que los hologramas se definen de volumen de transmisión mixta (amplitud y fase), siendo predominante la condición de Bragg para calcular las frecuencias espaciales. La Figura 6.4 indica una relación lineal entre el factor Q y el espesor para las películas de DCAPAC y DCAPAG. Ambas películas se trabajaron con espesores del orden de  $10\mu\text{m}$  y fueron incrementándose cada  $5\mu\text{m}$  por muestra. Las rejillas de difracción construidas con espesores de  $10\mu\text{m}$  y más, cumplen con el el criterio de Klein & Cook. Por tanto, se utiliza el régimen de Bragg y se definen como rejillas de volumen debido a que el factor Q es mayor que 10. En el caso particular del espesor de la película de  $5\mu\text{m}$ , el criterio Klein & Cook no se cumple.

Figura 6.4 Comportamiento del factor Q con respecto a los espesores.



La frecuencia espacial es un parámetro que afecta el factor Q de una forma no lineal, y cambia los criterios de rejillas de volumen, como se aprecia en la figura 6.5. Con los espesores de 10µm y más, se cumple el criterio de Klein & Cook para todas las frecuencias espaciales. Sin embargo, para espesores de 5µm se cumple el criterio cuando la frecuencia espacial tiene 950 líneas/mm o más. Con menos de esta frecuencia, el parámetro Q es menor de 10, por tanto, no puede ser considerado como una rejilla de volumen.

Figura 6.5 Comportamiento del factor Q con respecto a la frecuencia espacial.

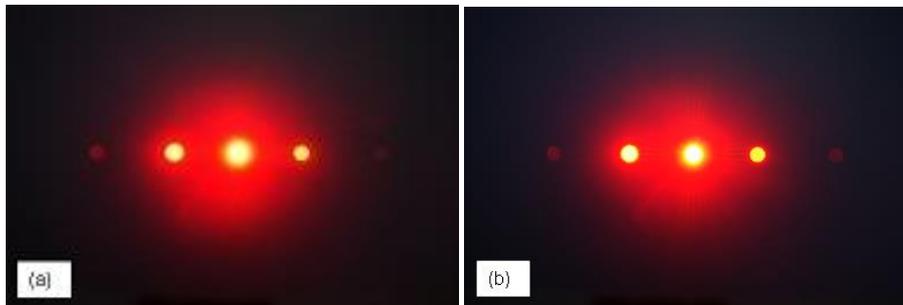


### 6.2.2 Rejillas holográficas

Las rejillas de difracción fueron construidas con albúminas de gallina y de codorniz (DCAPAG y DCAPAC). Los límites de saturación fueron preparados con una solución acuosa de DCA al 21%. La mejor rejilla holográfica DCAPAC fue reconstruida usando un láser He-Ne,  $\lambda = 632.8\text{nm}$ , ver figura 6.6 (b). Para la medición de la eficiencia de difracción ( $\eta$ ) a primer orden, es el cociente de la suma de las intensidades de las órdenes de +1 y -1, con respecto a la intensidad del haz incidente ( $I_i$ ) de la forma  $\eta = I_{\pm 1}/I_i$ . Las imágenes muestran pequeños órdenes superiores, que se deben a las rejillas de difracción de baja frecuencia (668 líneas/mm) y su componente de amplitud. En la matriz DCAPAC se observa que las órdenes difractados tienen mayor intensidad que las rejilla mostrada en la Figura 6.6 (a). Las películas

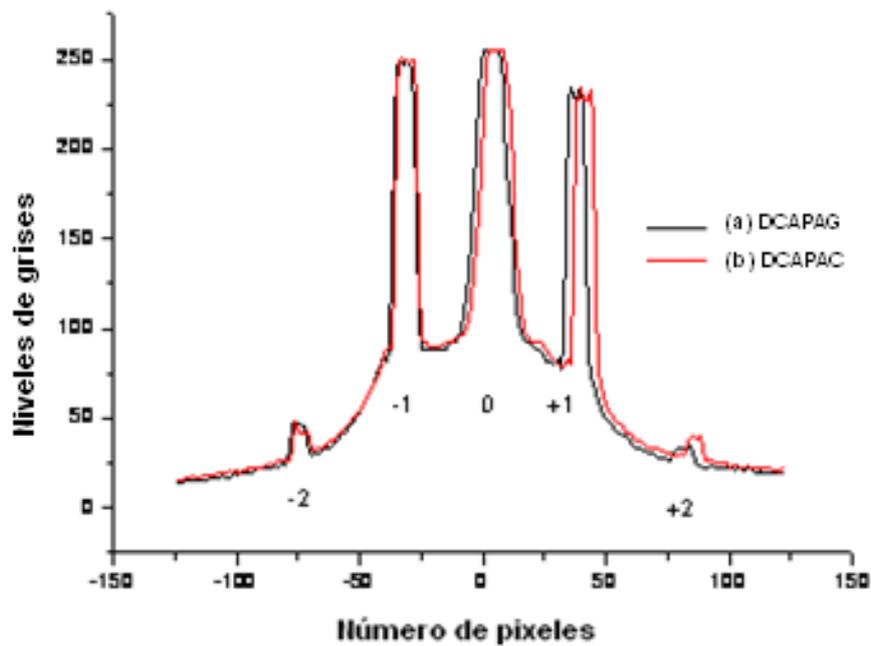
fotosensibles con estas albúminas inicialmente tienen un aspecto amarillento debido al DCA. Las rejillas siguen el modelo de baja frecuencia. La figura 6.7 representa la sección transversal de la figura 6.6 (a) y 6.6 (b), respectivamente, que muestra un efecto de saturación debido a la limitación del fotosensor de la cámara fotográfica para el orden de -1 y cero. Los órdenes difractados no son simétricos a causa de pequeñas diferencias en la intensidad entre los haces de luz que se superponen para formar las rejillas. El ruido corresponde con el orden cero (halo), y se superpone en los órdenes difractados, debido a la frecuencia espacial baja de las rejillas. Cuando aumenta la frecuencia espacial, los órdenes difractados no se superponen con el halo.

Figura 6.6 Patrón de difracción de las rejillas: (a) DCAPAG y (b) DCAPAC.



El perfil que se observa en la Figura 6.7 es interesante porque corresponde a una función sinusoidal, con una contribución significativa de fase; por tanto, los primeros órdenes difractados son muy intensos. La naturaleza mixta del material fotosensible, es decir, la amplitud y la fase, es mostrada con este comportamiento. Este comportamiento de las rejillas de difracción es producida por la sobreexposición que forma un área oscura en la zona de interferencia.

Figura 6.7 Sección transversal de la figura 6.6:(a) DCAPAG, (b) DCAPAC.

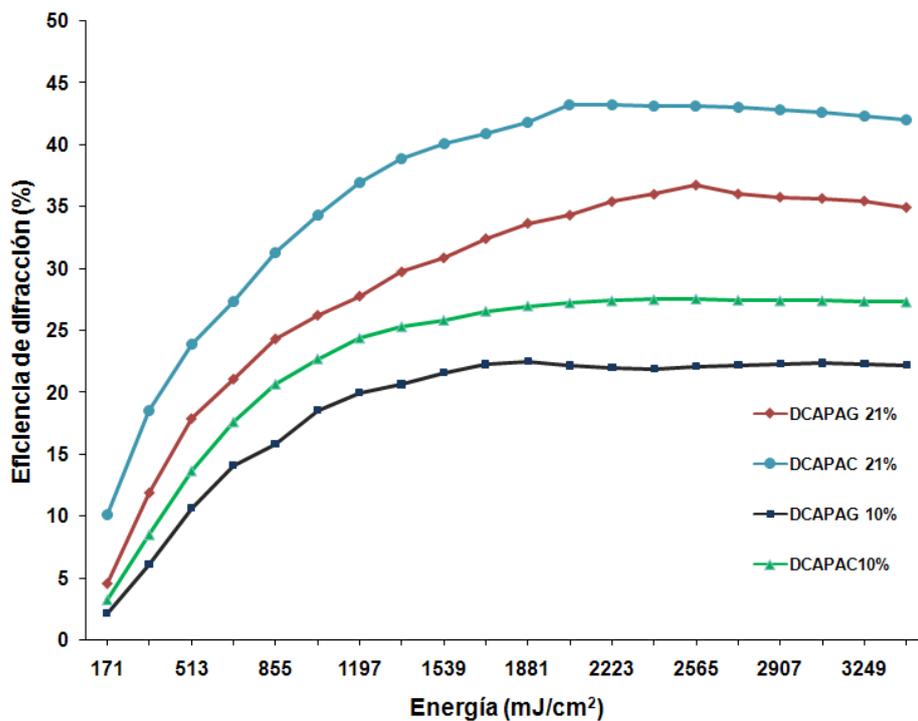


### 6.2.3 Energía

Los resultados en la figura 6.8 indican el comportamiento de la eficiencia de difracción versus energía de las rejillas construidas con DCAPAG y DCAPAC, con un espesor óptimo para cada una de las matrices. La exposición con láser de He-Cd se midió cada 60 segundos. Las muestras corresponden a valores ascendentes de las eficiencias en 1200 segundos, después de este tiempo, las curvas tienen un comportamiento asintótico casi constante. La Figura 6.8 indica que con la energía de  $2.052 \text{ mJ/cm}^2$ , la película DCAPAC con DCA a 21% y de un espesor de  $30 \mu\text{m}$  tuvo una eficiencia de 43,3%. Con la energía de  $2565 \text{ mJ/cm}^2$ , la película DCAPAC preparada con DCA al 10% y con un espesor de  $25 \mu\text{m}$  tuvo una eficiencia del 27,6%. Es obvio observar que la concentración del foto-sensibilizador está relacionada con la eficiencia de difracción. Para la albúmina de gallina, el espesor de la película DCAPAG fue de  $25 \mu\text{m}$  con DCA al 21% y con la energía de  $2565 \text{ mJ/cm}^2$ , presento una eficiencia de 36,8%. La película DCAPAG con un espesor de  $20 \mu\text{m}$  con DCA al 10% y con la energía de  $1881 \text{ mJ/cm}^2$  tuvo una eficiencia 22,5%. Es notable observar que la diferencia de densidad entre las albúminas DCAPAC y DCAPAG también está asociada con la eficiencia de difracción. Los mejores resultados obtenidos con los parámetros de la concentración y el espesor

fueron los más óptimos, mostrados en estas gráficas. Las diferencias son significativas para ambas albúminas, cuando se aumentó la concentración de DCA. Las proteínas contenidas en la albúmina asimilan adecuadamente el dicromato, estas tienen más capacidad de modulación para la formación de rejillas holográficas. Los valores más altos de la eficiencia de difracción son con la albúmina codorniz debido a la mayor densidad de sus proteínas, véase la tabla 3.1.

Figura 6.8 Eficiencia de difracción versus energía, de las rejillas holográficas: DCAPAC y DCAPAG.

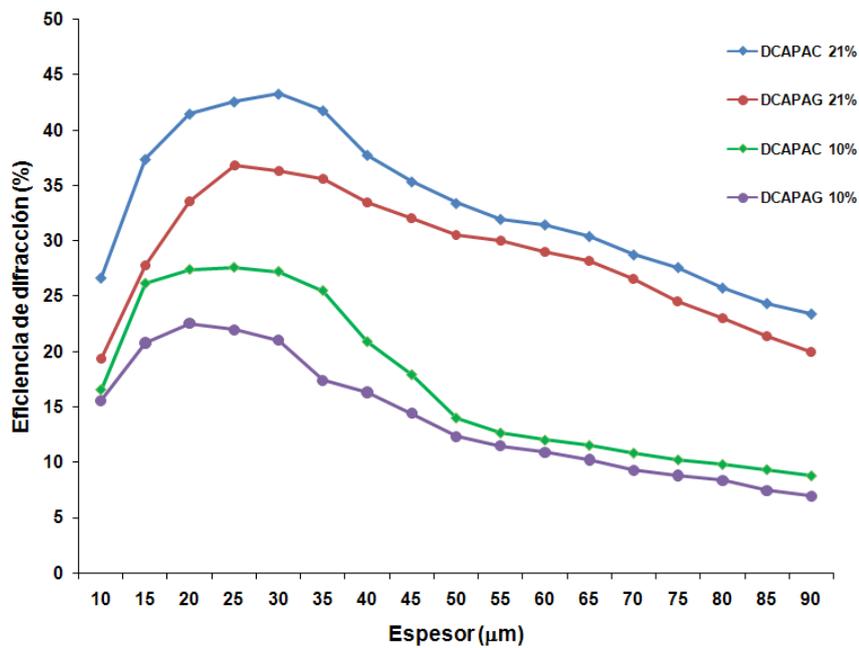


#### 6.2.4 Espesores

El resultado en la Figura 6.9 indica los cambios de la eficiencia de difracción con respecto al espesor de las películas DCAPAC y DCAPAG. Los espesores se midieron con un micrómetro digital (Mitutoyo Corporation® Model IP65, Aurora, USA). Se observó un aumento en la eficiencia de difracción de las rejillas holográficas cuando se aumenta el espesor a un valor máximo entre 15 a 35µm, y luego la eficiencia disminuye al aumentar aún más el espesor. La naturaleza de las proteínas de cada una de las albúminas y la variación en la

propagación del frente de onda a través del interior de las películas producen en el área irradiada un oscurecimiento. Que es, el cambio de la densidad óptica del material. El tiempo de exposición fue de 1200s, con una intensidad ( $I_r$ ) en la zona de interferencia de  $I_r = 1.37 \times 10^{-3}$  watts,  $\lambda = 442\text{nm}$ , para cada película. Con DCA al 21%, la rejilla de albúmina de gallina de espesor  $25\mu\text{m}$  tuvo la eficiencia de 36,8% y para  $90\mu\text{m}$ , fue de 22%. Sin embargo, la rejilla de albúmina de codorniz de espesor  $30\mu\text{m}$  tuvo una eficiencia de 43,3%, y con  $90\mu\text{m}$  fue del 27%. El espesor de las películas DCAPAC y DCAPAG con DCA al 10%. Cuando aumenta el espesor de la albúmina de codorniz, la eficiencia de difracción crece rápidamente y muestra una meseta máxima mayor que 25% entre los espesores de 15 a  $35\mu\text{m}$ , entonces decae rápidamente a  $45\mu\text{m}$  y luego cambia la pendiente a un decaimiento lineal moderado. Con la albúmina de gallina y el aumento del espesor, la eficiencia de difracción se eleva moderadamente hasta  $20\mu\text{m}$ , y luego tiene un decaimiento ligero de forma lineal. El máximo de eficiencia fue de 27% con  $25\mu\text{m}$  de espesor para DCAPAC y con un mínimo de 9% a  $90\mu\text{m}$ . Para DCAPAG fue de 23% con  $20\mu\text{m}$  de espesor y un mínimo de 7% a  $90\mu\text{m}$ .

Figure 6.9 Eficiencia de difracción versus espesores.



La Tabla 6.2 indica los detalles de las rejillas holográficas que fueron preparadas con diferentes concentraciones de DCA, donde la eficiencia de difracción máxima está relacionada con el espesor, la densidad y la energía óptima requerida. Un punto importante es que las rejillas preparadas con DCA al 20% no se representan gráficamente, porque el punto de saturación está muy cerca al valor de 21%.

### 6.2.5 Densidad

La densidad del material determina la cantidad relativa de sustancias contenidas en una mezcla de varios componentes (masa/volumen), ver tabla 6.2. Las emulsiones DCAPAG y DCAPAC, fueron preparadas para las concentraciones de DCA en 10%, 20% y 21% respectivamente. La concentración de DCA está relacionada con el aumento de la eficiencia de difracción de las rejillas y de la densidad. La emulsión DCAPAC tiene más densidad debido a la naturaleza de las proteínas que forman la albúmina de codorniz, como se observa en la figura 6.10.

Figura 6.10 Eficiencia de difracción con respecto a la densidad de las películas.

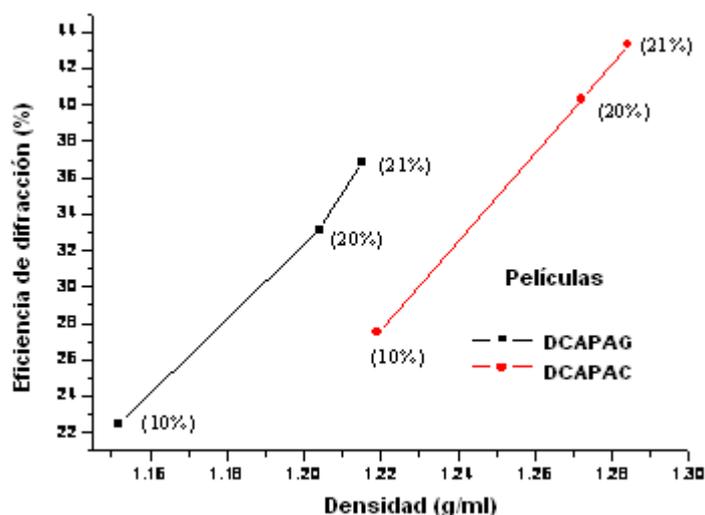


Tabla 6.2 Parámetros de DCAPAC y DCAPAG.

	DCA (%)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Densidad (g/ml)	E ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)
DCAPAG	10	20	1.152	1881	22.5
DCAPAG	20	25	1.204	3420	33.1
DCAPAG	21	25	1.215	2565	36.8
DCAPAC	10	25	1.219	2565	27.5
DCAPAC	20	30	1.272	2907	40.3
DCAPAC	21	30	1.284	2052	43.3

### 6.2.6 Variación del índice de refracción para hologramas de DCAPAC y DCAPAG.

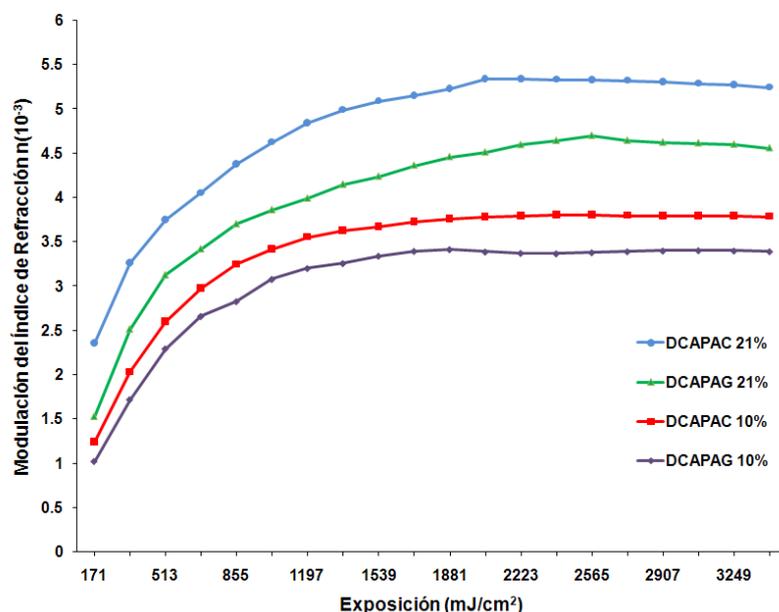
#### 6.2.6.1 Aplicación de la teoría de Kogelnik

Utilizando la ecuación 2.3 para hologramas mixtos [6.2], fueron construidas las curvas de la figura 6.11, que representa el comportamiento de la variación del índice de refracción ( $\Delta n$ ) en función de la energía de cada una de las rejillas holográficas con base a los datos reportados en las tablas 6.2, 6.3. Se observa que la rejilla DCAPAC al 21% con espesor de  $30\mu\text{m}$  tuvo la máxima eficiencia de difracción de 43.3% aplicándole la energía de  $2052\text{mJ}/\text{cm}^2$ , por tanto, presento un variación del índice de refracción de  $\Delta n = 5.35 \cdot 10^{-3}$ , siendo el valor más alto con respecto a las demás rejillas. Cuando el espesor es mayor, aplicando la ecuación 2.3 se demuestra que el espesor es inversamente proporcional a la magnitud de los cambios en el índice de refracción,  $\Delta n$ . Si eligiéramos espesores mayores las curvas podrían ser invertidas

Tabla 6.3. Variación del índice de refracción,  $\Delta n$ , con espesor constante.

Película	DCA (%)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\eta$ (%)	E ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	$\Delta n \cdot (10^{-3})$
DCAPAG	10	30	21	1881	3.42
DCAPAC	10	30	27.2	2565	3.8
DCAPAG	21	30	36.3	2565	4.7
DCAPAC	21	30	43.3	2052	5.35

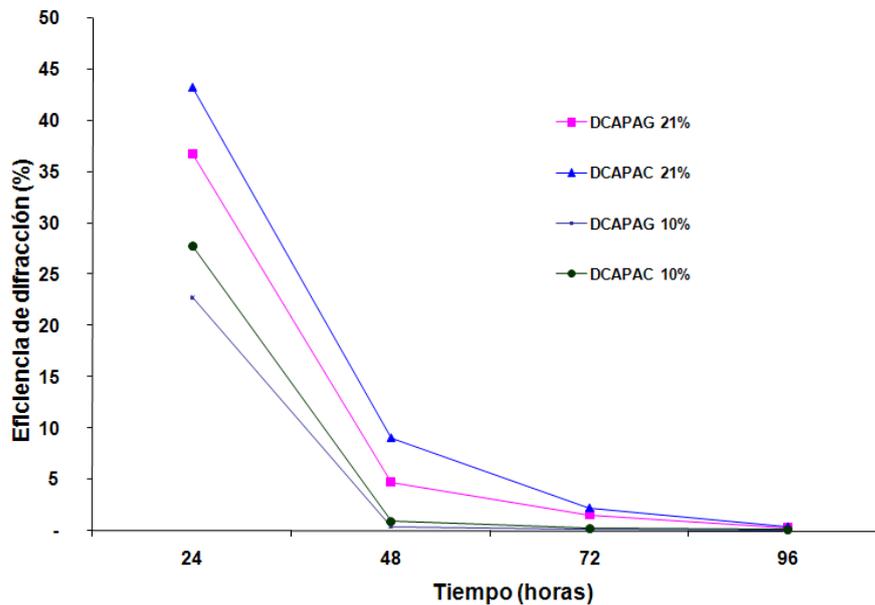
Figura 6.11 Variación del índice de refracción,  $\Delta n$  ( $10^{-3}$ ), versus exposición de energía.



### 6.2.7 Foto-sensibilidad versus tiempo de almacenamiento

En la figura 6.12 se indica cómo la película preparada pierde foto-sensibilidad a través del tiempo para diferentes momentos de almacenamiento. El deterioro de la foto-sensibilidad se debe a la deshidratación y a la auto-oxidación (oscurecimiento) de las proteínas. Se observó la reducción crítica de la eficiencia de difracción en el grabado de las películas con emulsiones preparadas después de 96 horas. El secado de aproximadamente 24 horas, produjeron las películas adecuadas con el rendimiento máximo de grabado holográfico. Independientemente de las diferentes concentraciones de DCA, es bastante el deterioro de la fotosensibilidad con respecto al tiempo de almacenamiento de las películas. Se esperaba este comportamiento, ya que es similar a la gelatina dicromatada, entendiéndose que la gelatina es también un conjunto de proteínas.

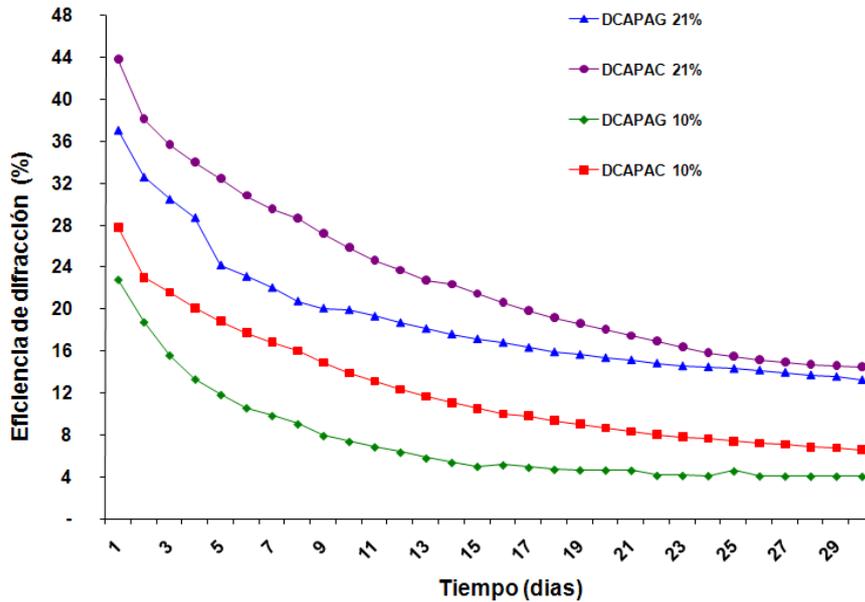
Figura 6.12. Eficiencias de difracción versus tiempo de almacenamiento.



### 6.2.8 Envejecimiento de rejillas

Las rejillas holográficas mostraron un cambio en la eficiencia de difracción con respecto al tiempo. Debido a las condiciones naturales del medio ambiente, las rejillas grabadas mostraron un oscurecimiento con el tiempo de almacenamiento, lo que indica que todavía continúa un proceso de auto-oxidación. Se midió la reducción de la eficiencia (envejecimiento) para cada holograma hasta 30 días, donde se observa un comportamiento no lineal. En todos los casos para las rejillas óptimas se observó un proceso similar de deterioro, dependiendo de la eficiencia como se puede observar en la Figura 6.13. Las rejillas de mayor eficiencia, con el tiempo, el envejecimiento es más lento para alcanzar el mínimo. Para reducir el envejecimiento, las rejillas necesitan ser protegidas del ambiente, de modo que su valor de eficiencia permanezca constante.

Figura 6.13. Envejecimiento de las rejillas, eficiencia de difracción versus tiempo (días).

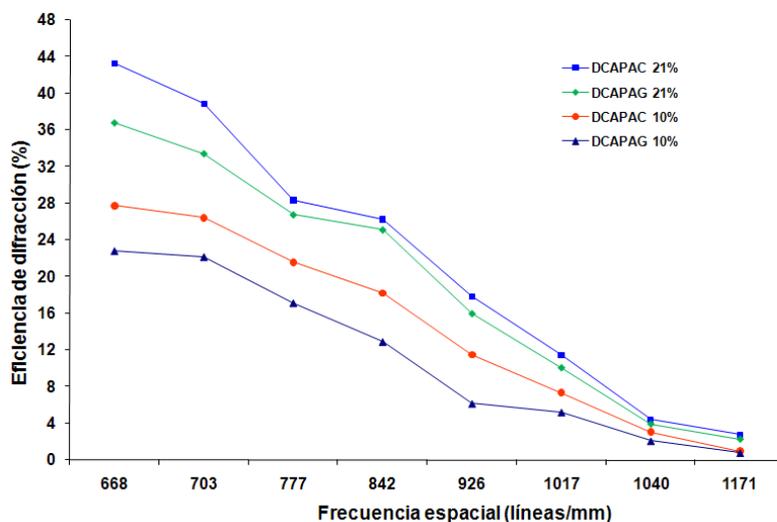


### 6.2.9 Análisis de la modulación de la función de transferencia

La modulación de la función de transferencia (MTF) es un concepto para las lentes que habitualmente se utilizan para determinar la capacidad de respuesta de la lente en un dominio de frecuencia espacial, donde un objeto con ciertas frecuencias espaciales se asigna como una imagen. El MTF corresponde a normalizar los valores que muestran el comportamiento como frecuencias espaciales asignadas en la imagen. Del mismo modo, en la holografía se puede hacer un análogo, cuando se graba un patrón de interferencia, que se compone de frecuencias espaciales, la película fotosensible registra una frecuencia espacial específica como rejillas (imagen). El parámetro de la eficiencia de difracción se calculó como la relación de la intensidad del haz difractado y la intensidad del haz incidente que corresponde a valores normalizados como la MTF. El comportamiento de reducción de la eficiencia como una función de las frecuencias espaciales de las rejillas DCAPAC y DCAPAG a diferentes concentraciones de DCA se muestran en la figura 6.14.

Las rejillas de difracción con diferentes frecuencias espaciales se obtuvieron con el arreglo experimental óptico ver la figura (D.3). La rejilla DCAPAG al 21% con un espesor de 25 micras fue reconstruida con un láser de He-Ne  $\lambda = 632.8\text{nm}$ . Los órdenes difractados fueron a un ángulo de  $12,2^\circ$ , entre el orden 1 y de orden cero, que corresponde a la frecuencia espacial de 668 líneas/mm, con un valor máximo de eficiencia de 36,8%. Esta matriz, con una frecuencia espacial de 1171 líneas/mm, y un ángulo de  $21.74^\circ$ , le corresponde un valor mínimo de eficiencia de sólo 2%. Para la rejilla DCAPAC se trabajó a un espesor de 30 micras con una frecuencia espacial de 668 líneas/mm, la eficiencia de difracción fue de 43,3% y con una frecuencia espacial de 1171 líneas/mm, se obtuvo el 2.6%. Los resultados experimentales indican que la eficiencia de difracción de DCAPAC es mayor que DCAPAG a las mismas frecuencias espaciales. Los comportamientos MTF con base a las mismas frecuencias espaciales anteriores, las rejillas preparadas con DCA al 10%, se reducen sustancialmente sus valores de eficiencias de difracción, como se observa en la figura 6.14. Para ambos casos, con diferentes concentraciones de DCA con 21%, y 10%, respectivamente, se encontró experimentalmente que la albúmina que contiene más proteína, tuvo los mejores resultados para la grabado holográfico.

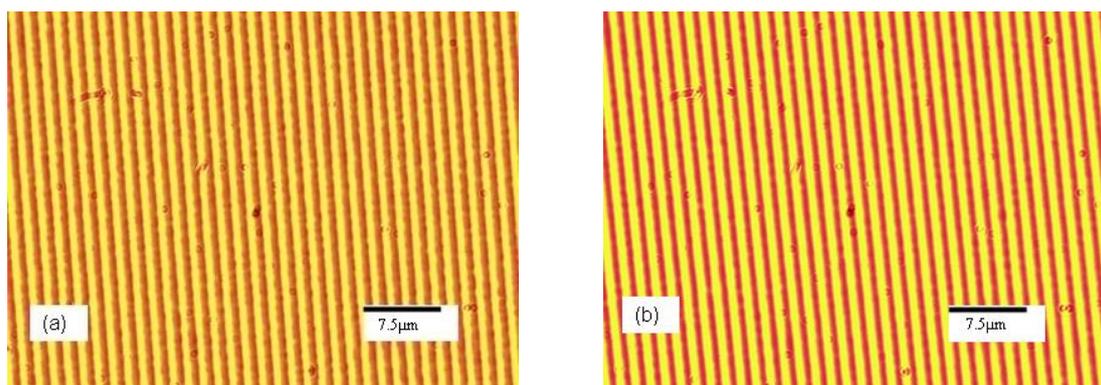
Figura 6.14 Frecuencia especial (MTF) de las rejillas holográficas.



### 6.2.10 Microestructura de las rejillas

Las microfotografías de las rejillas holográficas construidas, ver figura 6.15, (a) DCAPAG y (b) DCAPAC, ambas con DCA al 21%, tienen un período de ranuras de  $1.497\mu\text{m}$  y las eficiencias de difracción de 36,8% y 43,3%, respectivamente. La microfotografía de las ranuras en la rejilla construida con DCAPAC (b), se observa que las franjas oscuras son ligeramente más delgadas que en la rejilla DCAPAG (a), lo que permite obtener una mejor calidad para la reconstrucción del patrón difractado. Estas imágenes se obtuvieron usando un microscopio óptico (Olympus BX51<sup>®</sup>, Center Valley, PA, EE.UU.)

Figura 6.15. Microfotografías de las rejillas holográficas construidas con (a) DCAPAG y (b) DCAPAC, observadas en un microscopio óptico.



### 6.2.11 Discusión

Las proteínas de la albúmina de huevo están compuestas principalmente por los grupos funcionales de amino-carboxílicos y sulfuros. Las propiedades funcionales específicas de las proteínas de la albúmina son: la unión que es a través de enlaces de hidrógeno e hidratación iónica del agua; la gelificación por inmovilización y el atrapamiento de agua, y la formación de una red tridimensional [6.3-6.5]. La cohesión y adhesión de las proteínas, se originan a partir de las interacciones iónicas hidrófobas y por los enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales de amino-carboxílicos con el agua [6.6-6.10]. La generación de espuma en la interface líquido-aire es debido a la absorción del

oxígeno molecular de la emulsión para la formación de la película [6.11]. Las interacciones que más influyen de forma prominente en las características de la solubilidad de la proteína son las hidrófobas (promover la asociación proteína-proteína y la disminución de la solubilidad) e iónica (promover la asociación proteína-agua y aumento de la solubilidad) [6.12, 6.13], por tanto, se establece un equilibrio. Se encontró que la densidad más alta en proteínas está en la albúmina de codorniz, ver tabla 3.1. Por tanto, las rejillas holográficas hechas de este material, tuvieron una eficiencia de difracción mayor con respecto a las rejillas de albúmina de gallina [6.14, 6.15], ver figura 6.8. Experimental los estudios demuestran que en cantidades iguales hay más proteína en la albúmina de codorniz [6.16, 6.17]. La albúmina fue deshidratada para la formación de cristales y medir su densidad, calculando la cantidad relativa de proteínas en estado líquido y sólido. Se determinó el porcentaje de agua en la albúmina de codorniz y de gallina, siendo ambas de características básicas, véase en la tabla 3.1. También, experimentalmente se observó que al agregarle propilenglicol (P) a la albúmina, varía la densidad de la misma, controla la solubilidad, influye en la formación de espuma, modifica la viscosidad y contribuye a la formación del gel [6.12]. El propilenglicol mejora la calidad de gelificación de las proteínas [6.18, 6.19], debido a las interacciones débiles electrostáticas intermoleculares generadas por los grupos funcionales de las proteínas-propilenglicol [6.20]. Observamos que las películas se cristalizan cuando la concentración de DCA se incrementa a más del 21% en la emulsión, por tanto, decidimos tomar en cuenta únicamente los datos reportados en la tabla 6.2.

Las rejillas holográficas mostraron una eficiencia de difracción superior a bajas frecuencias. Esto se observó debido a órdenes superiores que se generan girando las rejillas de derecha a izquierda en la reconstrucción, la intensidad de los órdenes difractados se distribuyen entre sí. La rejilla DCAPAC observada fue la mejor, ver las figuras 6.8, 6.9 y 6.14. La foto-sensibilidad para la película DCAPAC fue mayor que para las otras muestras, debido a la mayor concentración de DCA que soporta la matriz. El tiempo de almacenamiento (24, 48, 72, 96 horas) de la emulsión de albúmina provoca una disminución en la foto-sensibilidad del material. Experimentalmente se encontró que en la preparación de la emulsión, la película se seca aproximadamente en 24 horas

para dar los mejores resultados, véase figura 6.12. De forma similar, las rejillas holográficas muestran una disminución en la eficiencia de difracción con respecto al tiempo (envejecimiento), véase figura 6.13. Las rejillas con respecto a la frecuencia espacial [6.21-6.23] muestran una reducción en la eficiencia de difracción mediante el aumento de la frecuencia espacial.; este es el comportamiento esperado para estas matrices, como se ve en la figura 6.14.

El proceso de formación de la imagen holográfica sucedió de la manera siguiente: la exposición del láser sobre la matriz de albúmina que contiene DCA produce eventos en que los iones amonio tienen el efecto de acelerar la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$ , [6.24]. Se reduce el cromo hexavalente,  $\text{Cr}^{6+}$ , a pentavalente,  $\text{Cr}^{5+}$ , y llega hasta la forma reducida trivalente,  $\text{Cr}^{3+}$ , en medio básico,  $\text{pH} > 9$ . La formación de enlaces localizados es debido a la polaridad de sulfuros y amino-carboxílicos, grupos funcionales de las proteínas [6.25]. Esta foto-reestructuración es debido al cruzamiento macromolecular de las proteínas desnaturalizadas [6.26]. La recombinación produce la formación de especies macrorradicales por la transferencia de electrones de los grupos funcionales donantes de electrones de las moléculas de proteínas desnaturalizadas a las especies de cromo en estado excitado (VI) [6.25-6.27]. Implica que las reacciones fotoquímicas oscurecen la matriz y la reducción de Cr (VI) y la oxidación de proteínas a la vez, se genera la modificación de la estructura supramolecular de los biopolímeros [6.28]. Las matrices de albúmina por tener características básicas, propician que los iones dicromato se conviertan en iones cromato, ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), en forma de monómeros. En una etapa rápida el ión  $\text{Cr}^{6+}$  es foto-reducido a  $\text{Cr}^{5+}$  (ión oxochromium meta-estable) [6.29]. Involucrando la transferencia de electrones de la matriz biopolimérica al catión metálico, da lugar a la formación de un anión-macrorradical y cromo (V), iniciando el proceso de formación de la imagen hasta la reducción de  $\text{Cr}^{3+}$  [6.24-6.31]. Las proteínas tienen estructuras químicas bastante complejas y los foto-productos formados a lo largo de las cadenas biopoliméricas son diferentes en todo el proceso foto-redox. La foto-estabilidad de la matriz se ha demostrado experimentalmente con el grabado del holograma, lo que permite proponer a la albúmina dicromatada como un buen biomaterial fotosensible [6.31, 6.32]. No hay informes publicados que expliquen detalladamente las reacciones químicas que se han producido, el sistema es complejo y

multifactorial. Por tanto, implica varios componentes de control. Tales factores son: humedad, temperatura, tipo de radiación, el pH, la densidad, altos pesos moleculares, una variedad de grupos funcionales y la composición bioquímica. Describir los mecanismos físico-químicos involucrados en la formación de la rejilla holográfica no es fácil ni posible por el momento, no es explicado satisfactoriamente con otros manuscritos. La preparación de la matriz biopolimérica para el grabado holográfico esta con base teórica en las referencias [6.24-6.35].

### 6.3 Hipótesis del mecanismo para el grabado holográfico

Es propuesto un esquema general de las reacciones químicas relacionadas con el proceso foto-redox de la albúmina dicromatada. El número de moléculas de proteínas en el estado nativo,  $xP_{sN}AD_{(le)}$ , son desnaturalizadas a  $xP_{sd}AD_{(le)}$  mediante agitación magnética, ecuación (6.1). Cambiando a un estado de agregación,  $(PSD)_xAD$ , es decir, gelifica (a cierto grado de deshidratación) en aproximadamente 24 horas en condiciones ambientales, la ecuación (6.2). Las características del gel son esencialmente irreversibles impuestas por el tipo y la naturaleza de los enlaces cruzados intra y/o intermoleculares involucrados en su formación. El foto-crosslinking de la película es el grabado de la imagen. Con las características básicas de la albúmina dicromatada, el ion dicromato se convierte en iones cromato (forma de monómero), especies primarias de cromo (VI), ecuación (6.3). Los grupos funcionales (amino-carboxílico) de las proteínas se comportan como especies aniónicas, ecuación (6.4). En el proceso foto-redox, las moléculas  $(P_sD)_x$  se combinan químicamente con  $(Cr_2^{6+}O_7)^{2-}$ , iones dicromato, en  $NH_4^+$ , iones amonio, y en  $OH^-$ , iones hidroxilo, que absorben continuamente fotones de longitud de onda de 442nm, generando un estado de excitación, y la transición conformacional para la grabado holográfico. Se produce una serie de moléculas proteicas aniónicas modificadas  $(yP_{sm}^-)$ , más  $(Cr^{6+}O_4)^{2-}$ , iones cromato, ecuación (6.5). El cambio de pH altera internamente la distribución de los puntos catiónicos, aniónicos, polares y no iónicos de las moléculas de las proteínas. Por tanto, el pH alcalino multiplica las especies aniónicas,  $(yP_{sm}^-)$ . En una segunda etapa, la foto-reducción de  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{5+}$  (especie meta-estable) inicia el proceso de grabado de

imagen y se puede explicar con la formación del anión-macrorradical y  $\text{Cr}^{5+}$ , ecuación (6.6). La etapa final, es la foto-reducción de  $\text{Cr}^{5+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  (especie estable). Las moléculas de las proteínas fueron modificadas en la forma de anión-macrorradical que interactúan con iones  $\text{Cr}^{5+}$  y se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$  por la transferencia de electrones. Por último, el macrorradical quelatado con  $\text{Cr}^{3+}$  fue obtenido, donde el proceso de foto-crosslinking termina con el grabado de la imagen ecuación (6.7), [6.29-6.35].

### 6.3.1 Reacciones foto-fisicoquímicas de albúmina en hologramas mixtos. Diagrama de las reacciones químicas

Preparación de la matriz biopolimérica para el grabado holográfico.

Desnaturalización de las proteínas.



X = número de moléculas proteicas ( $\text{P}_s$ ); n = estado nativo; d = estado desnaturalizado;

AD = dicromato de amonio; C = cromato de amonio; le = emulsión líquida;

c.a. = condiciones ambientales; s = sólido; l= líquido; gel=gel.

Agregación de las proteínas, inicio del proceso crosslinking.

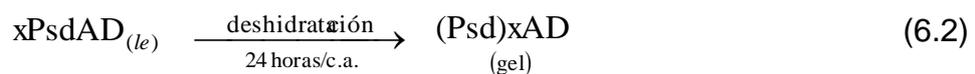
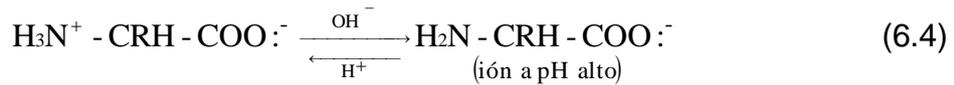


Foto-crosslinking en la película, grabado de imagen.

En medio básico,  $\text{pH} > 9$ , el ión dicromato se convierte en ión cromato (forma de monómero), especies primarias de cromo (VI):

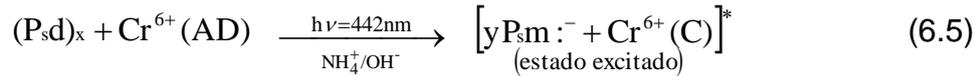


y los grupos funcionales (amino carboxílicos) de las proteínas se comportan como especies aniónicas.



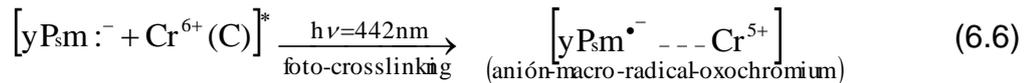
Proceso foto-redox.

Primera etapa. Excitación electrónica y transición conformacional en medio básico para el grabado holográfico:

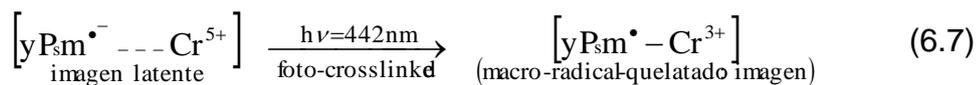


$\text{yP}_{s\text{m}} :^-$  = número de moléculas aniónicas de proteínas modificadas; \* = estado excitado.

Segunda etapa. Foto-reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{5+}$  (especie meta-estable). Proceso rápido donde inicia la formación de la imagen.



Tercera etapa. Foto-reducción de  $\text{Cr}^{5+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  (especie estable). Proceso lento donde termina el proceso foto-crosslinking. Fue generado el macro-radical quelatado con  $\text{Cr}^{3+}$ .



### 6.3.1.1 Conclusión

Los resultados indican la factibilidad de los sistemas coloidales con base a albúminas de aves para construir materiales de grabado holográfico. Todas las rejillas muestran una propiedad de desarrollo propio, es decir, que no es necesario un tratamiento químico acuoso para ampliar o desarrollar la imagen. La albúmina es una forma natural de biopolímeros formados por varias proteínas. Se observó que a través de los resultados experimentales la densidad de las proteínas es un factor importante para la obtención de una

mejor calidad en elementos de difracción. Es decir, a mayor densidad de proteínas, la eficiencia de difracción es más alta. En este trabajo se utilizó la albúmina de gallina y de codorniz, demostrando que la albúmina codorniz es mejor para hacer hologramas, como puede verse en la tabla 6.2. Otro punto importante corresponde a la gráfica de la eficiencia de difracción versus espesores, figura 6.9, de las emulsiones DCAPAG y DCAPAC para concentraciones de 10% y 21% respectivamente. Todas las curvas tienen similar perfil de crecimiento y descomposición, siguiendo la forma de sus máximos relativos, sesgado a la izquierda. Las rejillas de más alta eficiencia fueron las emulsiones preparadas con DCA al 21% y de mayor densidad proteica, figura 6.10. Todas las rejillas de difracción se registraron con espesores de 10 micras y más, que cumplen con los criterios de Klein & Cook, para rejillas de volumen como se muestran en las figuras 6.4 y 6.5. Las curvas de absorbancia UV-visible de las emulsiones DCAPAC y DCAPAG, figuras 6.2 y 6.3, tienen resultado significativo, la absorbancia cambia cuando las muestras se irradian a una  $\lambda = 442\text{nm}$ . Especialmente en la zona UV de 360-400nm, existen transiciones electrónicas de las estructuras con orbitales  $\pi$  conjugadas que están presentes en los biopolímeros. Para describir en detalle los mecanismos físico-químicos implicados en la formación de la imagen es una enorme tarea de alta complejidad, dado por las estructuras de las proteínas. Se describe sólo una discusión general en la sección 6.3.1, de las reacciones químicas. Los factores como la humedad y la variación de la temperatura con el tiempo deben ser controlados para evitar afectar el holograma.

## Referencias

- [6.1] Klein, W. R.; Cook, B. D. Unified approach to ultrasonic light diffraction. *IEEE Transactions. On Sonics & Ultrasonics S.U.* 1967, 14, pp. 123-134.
- [6.2] Kogelnik, H. "Coupled wave theory for thick hologram gratings", *Bell Syst. Tech. J.*, 48, 2909-2947 (1969).
- [6.3] Wong; Dominic W. S. Proteins. *Mechanism and Theory in Food Chemistry*, ed. Van Nostrand Reinhold: New York, USA, 1989, pp. 48-104.
- [6.4] Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable Polymers, *Progress in Polymer Science*, 1998, 23, pp. 1274-1335.

- [6.5] Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers, 3rd ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, England, 2006; 5-21, pp. 146-158.*
- [6.6] Mathews, C.; Van Holde, K. *Bioquímica, 2th ed.; McGraw-Hill-Interamericana, Madrid, España, 2001; p. 1283.*
- [6.7] Reubsaet, J. L.; Beijnen, J. H.; Bult, A.; Van Maanen, R. J.; Marchal, J. A.; Underberg, W. J. Analytical techniques used to study the degradation of proteins and peptides: chemical unstability. *Pharm. Biomed. Ana.*1998, 17, 955-978.
- [6.8] Damodaran, S. Influence of protein conformation and its adaptability under chaotropic conditions. *Int. J. Biol Macromol*, 1989, 11, 2-8.
- [6.9] Fujita, Y.; Noda, Y. The effect of hydration on the thermal stability of ovalbumin as measured by means of differential scanning calorimetry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54, 3233-3234.
- [6.10] Mathews, C.E. Amino acid administration in humans. *J. Nutr.* 2005 (6), 135, 1580S-1584S.
- [6.11] Damodaran, S.; Paraf, A. *Food proteins and their applications.* Marcel Dekker Inc. Nueva York. USA, 1997, pp. 1-24.
- [6.12] Kinsella, J.E.; Damodaran, S.; German, J.B. *Physicochemical and functional Properties of oil-seed proteins with emphasis on soy proteins.* In *New Protein Foods; Seed Storage Proteins*, Academic Press. London, 1985, pp. 107-179.
- [6.13] Fligner, K. L.; Mangino, M. E. Relationship of Composition to Protein Functionality. *En Interacciones of Food Proteins, ACS Symp. Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1991, pp. 1-12.*
- [6.14] Closa, S. J.; Marchesich, C.; Cabrera, M.; Morales, J. C. *Composición de huevos de gallina y codorniz*, Archivos Latinoamericanos de Nutrición, Órgano Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición, Venezuela, 1999; Volume 49 (2), pp. 181-185.
- [6.15] Stadelman, W. J.; Cotterill, O. J. *Egg science and technology*, 4rd ed.; The Haworth Press: NY, USA, 1995; pp. 115-119.
- [6.16] ĐukićStojčić, M.; Milošević, N.; Perić, L.; Jajić, I.; Tolimir, N. Egg quality of japanese quail in Serbia. *Biotechnology in Animal Husbandr*, 2012, 28, pp. 425-431.

- [6.17] Genchev, A. Quality and composition of Japanese quail eggs (*Coturnix japonica*). *Trakia Journal of Sciences* 2012, 10, pp. 91-101.
- [6.18] Gaunt, I.F.; Carpanini, F.M.; Grasso, P.; Lansdown, A.B. Long-term toxicity of propylene glycol in rats. *Food and Cosmetics Toxicology*, 1972, 10, 151–162.
- [6.19] Martin Barr; Linwood F. A Study of the Inhibitory Concentrations of Glycerin Sorbitol and Propylene Glycol-Sorbitol Combinations on the Growth of Microorganisms, *Journal of American Pharmaceutical Association*. 1957, 4, 217-218.
- [6.20] Badui, S. Proteínas. *Química de los alimentos*, 4th ed.; Pearson Educación, México, 2006; pp. 119-236.
- [6.21] O'Neill, F. T.; Lawrence, J.; Sheridan, J. T. Thickness variation of self-processing acrylamide-based photopolymer and reflection holography. *Opt. Eng.* 2001, 40, pp. 533-539.
- [6.22] Olivares-Pérez, A.; Mejias-Brizuela, N. Y.; Grande-Grande, A.; Fuentes-Tapia, I. Cornsyrup holograms. *Optik* 2012, 123, pp. 447-450.
- [6.23] Ordóñez-Padilla, M. J.; Olivares-Perez, A.; Berriel-Valdos, L. R. Spatial frequency study of holograms with albumins material. *In Practical Holography XXVII: Materials and Applications*, Proceedings of SPIE, San Francisco, CA, USA, 2-7, Hans I. Bjelkhagen, V. Michael Bove, Jr. Eds.; SPIE: Bellingham, WA, USA, 2013; 8644, pp. 864410-864410-7
- [6.24] Chenthamarakshan C. R.; Rajeshwar K. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Cr (VI) in UV-Irradiated Titania Suspensions: Effect of Protons, Ammonium Ions, and Other Interfacial Aspects, *Langmuir* 2000, 16, 2715-2721.
- [6.25] Samui, A.B. Holographic recording medium, Recent Patents on Materials Science, 2008, 1, 74-94.
- [6.26] Maloletov S.M.; Sherstyuk V.P.; Pisarzhevskii. Photoinduced structure transformations in dichromate impregnated denatured collagen, Physical Chemistry Institute, Ukrainian Academy of Sciences, Kiev. Translated from *Teoreticheskayai Eksperimental'naya Khimiya*, 1988, 24-2, 247-251.
- [6.27] Wang K.; Zhu J.; Tang J.; Guo L.; Li Y. Experimental research on the mechanism of image formation of dichromated-gelatin holograms.

*Holographic Materials IV*, Optics Institute, Sichuan Union University, China. 1998, *Proc. SPIE* 42, 3294.

[6.28] Sherstyuk V. P.; Dilung I. I. Holographic recording media based on photochemical reactions in dichromated gelatin, *Fundamental Principles of Optical Memory in Media*, Russian, 1982, 13, pp. 34-38.

[6.29] Bolte M.; Israëli Y.; Djouani F.; Rivaton A.; Frezet L.; Lessard R. A. Hologram formation reconsidered in dichromated polyvinyl alcohol: polymer cross-linking around chromium (V). *Materials and Applications*, edited by Jeong T. H.; Bjelkhagen H. I., *Proc. of SPIE*, 2005, 5742 (SPIE, Bellingham, WA, 2005) pp. 195-204.

[6.30] Lin W. Y.; Wei C.; Rajeshwar K. Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media," *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, pp. 2477-2482.

[6.31] Israëli Y.; Frezet L.; Rivaton, A. Photochemical Processes Involved in a Biopolymer Doped by Chromium (VI) during Hologram Recording. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2008, 45-12, pp. 1037-1046.

[6.32] Chang B.J.; Leonard C.D. Dichromated gelatin for the fabrication of holographic optical elements, *Appl. Opt.* 1979, 18, p. 2407.

[6.33] Sjolinder S. Dichromated gelatin and the mechanism of hologram formation, *Photograph. Sci. Eng.* 1981, 25, pp. 112-118.

[6.34] Lafond C.; Pizzocaro C.; Lessard R. A.; Bolte M. Primary photochemical process in films of dichromated gelatin: a quantitative approach, *Opt. Eng.* 2000, 39, pp. 610-615.

[6.35] Bolte, M.; Agarwal G.; Pizzocaro C.; Lafond C.; Lessard R. A. Investigation of the primary photochemical process in chromium doped polymeric material: Interactivity with holography. *Applications of Photonic Technology 4*, Roger A. Lessard R. A.; Lampropoulos G. A. Editors, *Proceedings of SPIE* 2000; 4087, pp. 6671-68.

## Apéndice A

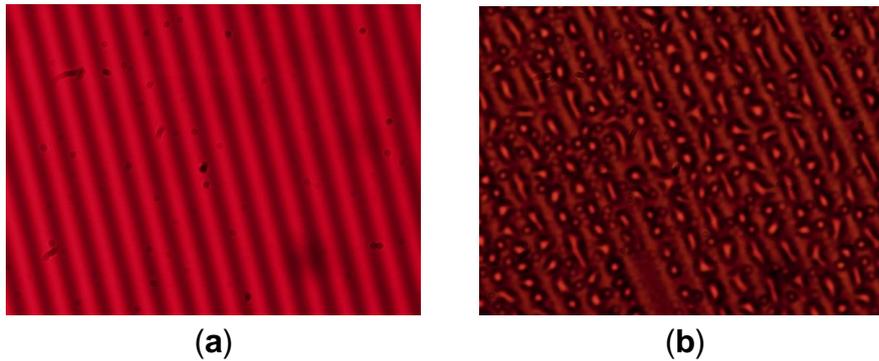
### A.1 Reacciones foto-fisicoquímicas de PVA-FeCl<sub>3</sub>, con voltaje en hologramas

Experimentalmente se demuestra que la sal metálica, FeCl<sub>3</sub>, a diferentes concentraciones, proporciona características de fotosensibilidad y de conductividad al mezclarse con el alcohol de polivinilo (PVA), formando emulsiones fotosensibles. El grabado holográfico se realizó en tiempo real. El efecto del voltaje aplicado durante el proceso de grabación de las rejillas holográficas, produce cambios en la eficiencia de difracción. En esta sección se describen; los procesos foto-fisicoquímicos, involucrados en los cambios de la formación de imágenes. Se observó que al aplicar voltaje en la emulsión fotosensible se genera micro gotas de condensación de agua [A.1].

### A.2 Hipótesis

Al grabar las rejillas holográficas se genera un proceso de foto-crosslinking a través de la transferencia de electrones, por la movilidad de los iones-radicales activos y no activos en el sistema (PVA+ FeCl<sub>3</sub> +  $h\nu$ ). La reorientación de las cargas eléctricas por la polaridad entre los átomos y las moléculas, establecen enlaces intramoleculares entrecruzados. Este proceso esencialmente es debido a la reacción fotoquímica de la reducción del ión Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. Por otro lado, la interacción foto-electroquímica voltaica contribuye en el proceso de foto-redox con micro-gotitas de condensación de agua, aumentando más la eficiencia de difracción, y el cambio de la absorción en la película, tomando un aspecto oscuro. La Figura A.1 muestra una microfotografía donde se observa las micro gotitas por condensación de agua. Este fenómeno físico es externo a los procesos foto-electroquímicos en la hipótesis planteada, son fenómenos complementarios.

Figura A.1 Microfotografía de rejillas de difracción con 454 líneas/mm, es la muestra C, (a) sin voltaje, (b) con voltaje [A.1].



#### A.2.1 Hipótesis del mecanismo para el grabado holográfico y efecto del voltaje

El proceso describe las posibles reacciones químicas para la elaboración del holograma PVA-FeCl<sub>3</sub>. Iniciando con la preparación de la disolución acuosa de alcohol polivinílico (PVA<sub>aq</sub>) al 7% a 80°C, ecuación (A.1) [A.1-A.11]. Para la disolución acuosa de cloruro férrico (FeCl<sub>3aq</sub>) ecuación (A.4) al 10% a 25°C, primero se describe la ionización de agua en iones hidrógeno (H<sup>+</sup>) e iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) ecuación (A.2). Estos, interactuaron con los cristales de cloruro férrico generándose la disolución de los iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) y cloruros (Cl<sup>-</sup>), ecuación (A.3), resultando la solución de cloruro férrico con características ácidas. La reacción de los iones (Fe<sup>3+</sup>+ 3OH<sup>-</sup>) producen hidróxido férrico, Fe(OH)<sub>3</sub>. La remoción de los iones OH<sup>-</sup> (hidroxilos) de la solución acuosa produce un exceso relativo de iones hidrógeno, H<sup>+</sup>, este exceso hace que la solución sea ácida [A.12-A.22]. La ecuación (A.5) indica la preparación de la matriz polimérica con el agente oxidante. Se combinan PVA<sub>(aq)</sub> y FeCl<sub>3(aq)</sub> en una relación 10:2 a 25°C, el secado convencional fue en 24h (condiciones normales experimentales de la muestra C). Se genera una película de color café clara, [PVA:FeCl<sub>3</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O, aquí se inicia la interacción intramolecular de los componentes [A.23, A.24]. En el proceso foto-crosslinking (patrón de interferencia grabado) se describe con la foto-actividad de los iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) con los iones cloruro (Cl<sup>-</sup>) y los iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) en medio ácido. Así, las ecuaciones (A.6) y (A.7), representan la formación de las especies foto-activas intermediarias que coexisten, [Fe<sup>3+</sup>·Cl<sup>-</sup>] y [Fe<sup>3+</sup>·OH<sup>-</sup>], con pH=2. A partir de la absorción de fotones a  $\lambda = 445\text{nm}$  así, el proceso continua hasta llegar a

la foto-reducción del hierro con la generación de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y de los radicales libres de cloro ( $\cdot\text{Cl}$ ) y de hidróxido ( $\cdot\text{OH}$ ). Durante el proceso de foto-crosslinking de PVA con  $\text{FeCl}_3$ , existe la formación de dos tipos de Fe: activo  $\text{Fe}^{3+}$ , inactivo  $\text{Fe}^{3+}$  e inactivo  $\text{Fe}^{2+}$  [A.21-A.34]. La ecuación (A.8) representa la matriz polimérica  $[\text{PVA}:\text{FeCl}_3]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  expuesta al láser,  $\lambda = 445\text{nm}$ , se produce un estado de transición,  $[\text{Fe}^{3+}\cdot\text{Cl}^-\cdots\text{PVA}\cdots\text{Fe}^{3+}\cdot\text{OH}^-] + \text{H}^+$ , por excitación electrónica, donde las principales especies activas interactúan con el PVA más el catión-radical hidrógeno. La especie más activa es  $[\text{Fe}^{3+}\cdot\text{OH}^-]$ , fotoquímicamente es menos activo el hierro (III) acuoso ( $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ) [A.23. A.24]. El proceso foto-redox continua por la transferencia de cargas eléctricas lográndose el foto-crosslinked (imagen grabada),  $[\text{PVA}\text{-OH}\text{-Fe}]$ , más la producción de cloruro ferroso,  $\text{FeCl}_2$ , hidróxido Ferroso,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , hidróxido férrico,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , y los gases de hidrógeno,  $\text{H}_2$ , y cloro,  $\text{Cl}_2$ , [A.18, A.35-A.42]. Por último, el proceso foto-electroquímico se lleva a cabo por una reacción redox. La ecuación (A.9) representa la reacción química de simulación, en donde simultáneamente al grabarse la película, se le aplica el voltaje [A.43-A.45]. El proceso foto-crosslinking de  $[\text{PVA}\text{-OH}\text{-Fe}]$  con humedad ( $\text{H}_2\text{O}$ ), continua con la aplicación DC de 30V, utilizando los electrodos de cobre (ánodo) y ferrita (cátodo) separados por 5mm. El campo eléctrico contribuye a aumentar la eficiencia de difracción del proceso de grabación de la rejilla holográfica  $[\text{PVA}\text{-OH}\text{-Fe}]^*$ . Sustancias obtenidas: hidróxidos de Fe (II) y Fe (III); los cloruros de Cu (II) y Fe (II) y el desprendimiento de gases  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$  [A.36-A.38]. Por electronegatividad el cobre, Cu, reemplaza al hierro, Fe en el sistema. Aparte de los procesos fotoquímicos y electroquímicos, observamos que cuando el campo eléctrico es aplicado en la grabación de la rejilla holográfica, se produce una condensación de agua situado en las ranuras de las rejilla.

### A.3 Diagrama de las reacciones fotoquímicas

Preparación de  $\text{PVA}\text{-FeCl}_3$  para el grabado holográfico.

Solución acuosa de PVA:

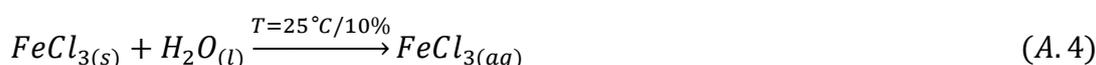


aq = soluto disuelto en agua; s = sólido; l = líquido; ↑ = gas.

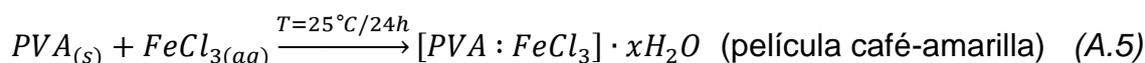
Ionización de H<sub>2</sub>O y FeCl<sub>3</sub>:



Solución ácida de cloruro férrico:



Matriz polimérica con agente oxidante:



Iones de Fe<sup>3+</sup>, especies foto-activas en medio ácido para el grabado holográfico:

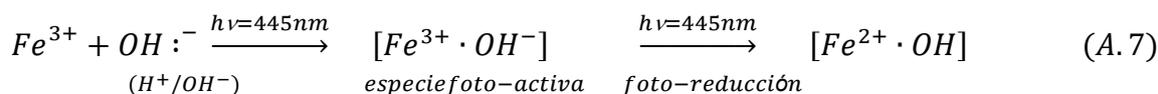
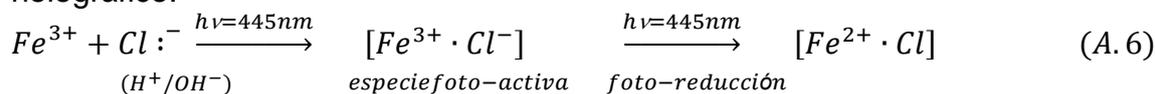
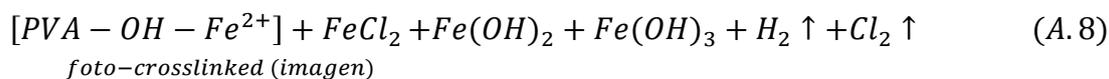
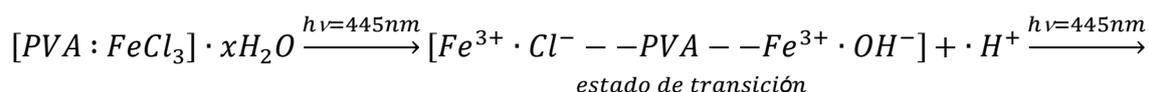
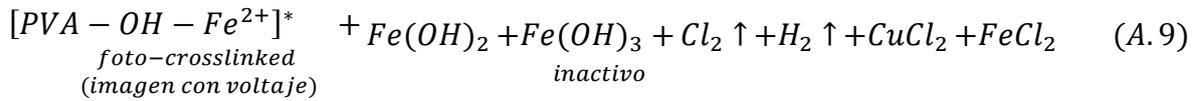
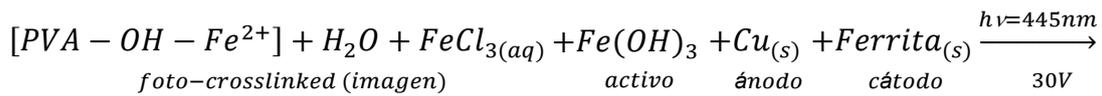


Foto-crosslinking en la película, grabado de la imagen:

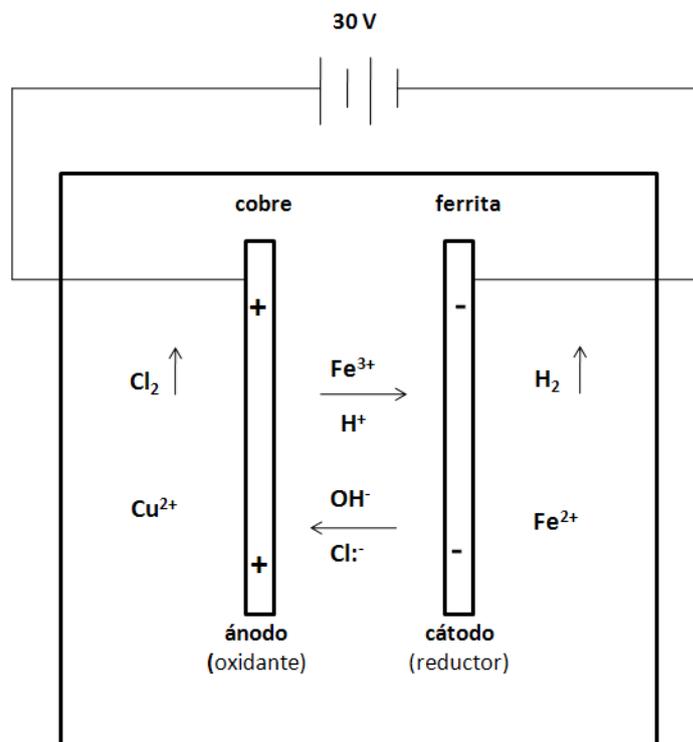


Reacción global, preparación de la rejilla holográfica con aplicación de voltaje:



La figura A.2, representa un esquema 2D de la proximidad del electrodo de cobre (ánodo) y ferrita (cátodo) mediante la aplicación de un voltaje de 30V, mostrando el proceso electroquímico redox, basado en la explicación de la ecuación (A.9), donde se forma la rejilla (imagen) [PVA-OH-Fe<sup>2+</sup>]\*. La formación de la imagen (rejilla) sin voltaje es: [PVA-OH-Fe<sup>2+</sup>], y con voltaje aplicado se representa como: [PVA-OH-Fe<sup>2+</sup>]\*. Esto \* es, para diferenciar las dos imágenes.

Figura A.2. Esquema 2D, representación simplificada de las interacciones electroquímicas del proceso foto-redox



#### A.4 Conclusión

Los hologramas formados con PVA y FeCl<sub>3</sub>, tienen un comportamiento mixto de fase y amplitud. El PVA es un material hidrófilo; las emulsiones preparadas

siempre tienen un componente de humedad que promueve la conducción eléctrica del material y la grabación de las rejillas. Si la muestra está completamente seca, sin humedad, el material no es fotosensible. Se observó un incremento en la eficiencia de difracción de las muestras con un voltaje aplicado al grabar el holograma. El mecanismo foto-fisicoquímico principal en las muestras con voltaje DC, es la reacción de foto-óxido-reducción y el proceso foto-crosslinking de los enlaces de PVA, con la luz incidente durante el grabado holográfico. Mas la condensación de micro-gotas de agua debió a la condensación, en los surcos de la rejilla. La condensación de agua en el micro-ranura, contribuye a un aumento de la eficiencia de difracción y genera una pequeña dispersión en los órdenes difractados, debido a la forma y a la variación del tamaño de la micro gotas. Este fenómeno se repite para todas las frecuencias espaciales de las rejillas y concentraciones [A.1].

## Referencias

- [A.1] Olivares-Pérez A.; Hernández-Garay M.P.; Toxqui-López S.; Fuentes-Tapia I.; Ordóñez-Padilla M.J., Voltage Effect in Holograms of Polyvinyl Alcohol with  $\text{FeCl}_3$ , *Polymers* 2014, 6, pp 899-925.
- [A.2] Willcox, P.J. Microesturcture of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1999, 37, 3438–3454.
- [A.3] Valentín, J.L.; López, D.; Hernández, R.; Mijangos, C.; Saalwächter, K. Structure of poly(vinyl alcohol) cryo-hydrogels as studied by proton low-field NMR spectroscopy. *Macromolecules* 2009, 42, 263–272.
- [A.4] Hassan, C.M.; Peppas, N. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules* 2000, 33, 2472–2479.
- [A.5] Mishra, R.; Rao, K.J. Electrical conductivity studies of poly (ethylene oxide) poly (vinyl alcohol) blends. *Solid State Ionics.* 1998, 106, 113–127.
- [A.6] Awadhia, A.; Patel, S.K.; Agrawal, S.L. Dielectric investigation in PVA based gel electrolytes. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2006, 52, 61–68.
- [A.7] Trieu, H.H.; Qutubuddin, S. Polyvinyl alcohol hydrogels I. Microscopic structure by freeze-etching and critical point drying technique. *Colloid Polym. Sci.* 1994, 272, 301–309.

- [A.8] Singh, K.P.; Gupta, P.N. Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes. *Eur. Polym. J.* 1998, *34*, 1023–1029.
- [A.9] Londoño, M.E.; Jaramillo, J.M. Dielectric behavior of poly (vinyl alcohol) hydrogels preparing by freezing/thawing technique. *Revista EIA* 2011, *165*, 132–137.
- [A.10] The Chemistry of Ferric Chloride. Available online: <http://www.artmondo.net/printworks/articles/ferric.htm> (accessed on 7 March 2014).
- [A.11] Sherman, D.M. Electronic structures of Fe<sup>3+</sup> coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding and magnetism. *Phys. Chem. Miner.* 1985, *12*, 161–175.
- [A.12] Sherman, D.M. Molecular orbital (SCF-X-SW) theory of Fe<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>-Mn<sup>3+</sup> charge transfer and magnetic exchange interactions in oxides and silicates. *Am. Mineral.* 1990, *75*, 256–261.
- [A.13] Sherman, D.M.; Waite, T.D. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near-IR to near-UV. *Am. Mineral.* 1985, *70*, 1262–1269.
- [A.14] Hudson, R.J.; Covault, D.T.; Morel, F.M. Investigations of iron coordination and redox reactions in seawater using <sup>59</sup>Fe radiometry and ion-pair solvent extraction of amphiphilic iron complexes. *Mar. Chem.* 1992, *38*, 209–235.
- [A.15] Richards, D.H.; Sykes, K.W. Ionic association and reaction rates. Part I. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III). *J. Chem. Soc.* 1960, *1960*, 3626–3633.
- [A.16] Balt, S.; Verwey, A.M.A. Electronic spectra and ligand field parameters in chloroaquoiron (III) complexes. *Spectrochim. Mol. Spectrosc.* 1967, *23*, 2069–2075.
- [A.17] Heistand, R.N.; Clearfield, A. The effect of specific swamping electrolyte upon the formation constant of the monochloro iron (III) complex. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, *85*, 2566–2570.
- [A.18] Knight, R.J.; Sylva, R. N. Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, *37*, 779–783.

- [A.19] Silverman, J.; Dodson, R.W. The exchange reaction between the two oxidation states of iron in acid solution. *J. Phys. Chem.* 1952, *56*, 846–852.
- [A.20] Schugar, H.J. The structure of iron (III) in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, *89*, 3712–3720.
- [A.21] Faust, B.C.; Hoigne, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ. Part A Gen. Top.* 1990, *24*, 79–89.
- [A.22] Sherman, D.M. Electronic structures of iron (III) and manganese (IV) (hydr) oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2005, *69*, 3249–3255.
- [A.23] Budkevich, B.A.; Polikanin, A.M.; Pilipovich, V.A.; Petrochenko, N.Ya. Amplitude-phase hologram recording on FeCl<sub>3</sub>-PVA films. *J. Appl. Spectrosc.* 1989, *50*, 621–624.
- [A.24] Manivannan, G.; Changkakoti, R.; Lessard, R.A. Cr (VI)- and Fe (III)-doped polymer systems as real-time holographic recording materials. *Opt. Eng.* 1993, *32*, 671–675.
- [A.25] Collienne, R.J. Photoreduction of iron in the epilimn ion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 1983, *28*, 83–100.
- [A.26] Mc Knight, D.M.; Kimball, B.A.; Bencala, K.E. Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science* 1988, *240*, 637–640.
- [A.27] Turner, R.C.; Kathleen, E.M. The ultraviolet absorption spectra of the ferric ion and its first hydrolysis product in aqueous solutions. *Can. J. Chem.* 1957, *35*, 1002–1009.
- [A.28] Evans, M.G.; Santappa, M.; Uri, N. Photoinitiated free radical polymerization of vinyl compounds in aqueous solution. *J. Polym. Sci.* 1951, *7*, 243–260.
- [A.29] Feng, W.; Nansheng, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. *Chemosphere* 2000, *41*, 1137–1147.
- [A.30] Bates, H.G.; Uri, N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, *75*, 2754–2759.

- [A.31] Mukherjee, A.R.; Ghosh, P.; Chadha, S.C.; Palit, S.R. End group studies in poly (methyl methacrylate) initiated by redox systems containing reducing sulfoxy compounds in aqueous media. *Die Makromol. Chem.* 1966, 97, 202–208.
- [A.32] David, F.; David, P.G. Photoredox chemistry of iron (III) chloride and iron (III) perchlorate in aqueous media. A comparative study. *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 579–583.
- [A.33] Nadtochenko, V.A.; Kiwi, J. Photolysis of  $\text{FeOH}^{2+}$  and  $\text{FeCl}^{2+}$  in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5233–5238.
- [A.34] Balzani, V.; Carassiti, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; Academic Press: London, UK, 1970.
- [A.35] Horvath, O.; Stevenson, K. *Charge-Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.
- [A.36] Hasinoff Brian, B. The kinetic activation volumes for the binding of chloride to iron (III), studied by means of a high pressure laser temperature jump apparatus. *Can. J. Chem.* 1976, 54, 1820–1826.
- [A.37] Byrne, R.; Kester, D.J. Ultraviolet spectroscopic study of ferric hydroxide complexation. *J. Solut. Chem.* 1978, 7, 373–383.
- [A.38] Byrne, R.; Kester, D.J. Ultraviolet spectroscopic study of ferric equilibria at high chloride concentrations. *J. Solut. Chem.* 1981, 10, 51–67.
- [A.39] Polikanin, A.M.; Budkevich, B.A. Photochemical processes in the iron (III) chloride-dye-binder system. *J. Appl. Spectrosc.* 1993, 59, 699–704.
- [A.40] Oster, G.K.; Oster, G. Photoreduction of metal ions by visible light. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 5543–5545.
- [A.41] Toshima, N.; Hara, S. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.* 1995, 20, 155–183.
- [A.42] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Diarmid, A.G.; Chiang, A.G.; Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 474, 578–580.
- [A.43] Dutta, P.; Biswas, S.; Ghosh, M.; De, S.K.; Chatterjee, S. The DC and AC conductivity of polyaniline–polyalcohol blends. *Synth. Met.* 2000, 122, 455–461.

[A.44] Kukhtarev, N.V.; Markov, V.B.; Odulov, S.G.; Soskin, M.S.; Vinetskii, V.L. Holographic storage in electrooptic crystals. *Ferroelectrics* 1978, 22, 949–960.

[A.45] De Oliveira, H.P.; dos Santos, M.V.P.; dos Santos, C.G.; de Melo, C.P. Preparation and electrical and dielectric characterization of PVA/PPY blends. *Mater. Charact.* 2003, 50, 223–226.

## Apéndice B

### B.1 Fotopolimerización de la acrilamida

El proceso de fotopolimerización se inicia cuando una molécula de eritrosina B (XD) absorbe un fotón de luz y es promovida a un estado excitado singulete, ecuación (B.1) [B.1-B.7].



Por tanto, se puede transferir a un estado excitado triplete a través del entre cruzamiento de sistemas, ecuación (B.2).



Entonces puede reaccionar con el donador de electrones, trietanolamina (ED), para producirse un radical libre del colorante y un radical libre de la trietanolamina, ecuación (B.3).



Por sí mismo, el radical libre del colorante no es lo suficientemente reactivo para iniciar la polimerización. La polimerización inicia con la reacción de una molécula de acrilamida (ACR) y se propaga, ecuaciones (B.4 y B.5):



Los fotopolímeros basados en acrilamida disuelta en una matriz de alcohol poli vinílico y agua constituyen uno de los materiales de gran versatilidad, que presentan buenas características holográficas y son de fácil preparación. Recientemente se están analizando las posibilidades que presentan las capas de espesor elevado de este tipo de fotopolímeros en cuanto a su aplicación

como soporte para memorias holográficas [B.2] o elementos ópticos holográficos [B.3]. Su principal inconveniente radica en su baja estabilidad a las condiciones ambientales, hecho que se deriva de la utilización de alcohol polivinílico y agua como componentes de la matriz que constituye el fotopolímero. La presencia de agua, facilita la difusión de especies químicas durante el proceso de fotopolimerización, lo que favorece una buena sensibilidad energética, siendo necesaria una menor cantidad de energía para efectuar el registro del holograma, factor que también influye de forma directa en el coste final no ya del material en sí, sino del holograma registrado. Otra ventaja destacable de una fase hidrófila es que favorece los procesos de reciclado y degradación de este tipo de materiales, minimizando la necesidad de usar disolventes volátiles derivados del petróleo, factor que resulta fundamental al considerar el ciclo de vida de este tipo de productos. Todas estas ventajas que se derivan de la matriz hidrófila del fotopolímero (acrilamida) se ven eclipsadas por diversos factores que afectan a la estabilidad de la información registrada y del material en sí. Independientemente de esta interacción, la presencia de agua y otros componentes [B.4-B.7] en la matriz del fotopolímero, que favorecen la difusión de especies químicas durante la fase de registro del holograma, lo que se ha considerado una ventaja por la mejora de la sensibilidad energética, aunque constituyen un claro inconveniente con respecto a la estabilidad del holograma una vez finalizado el grabado. Por tanto, analizaron el fenómeno de difusión estudiando los efectos que produce en los hologramas registrados en el fotopolímero, proponiéndose posibles soluciones que ayuden a aumentar la estabilidad de los hologramas [B.2]. Se evaluó las posibilidades de fotopolímeros basados en PVA-acrilamida para almacenar elementos de difracción con frecuencias espaciales bajas.

## Referencias

[B.1] Sherif H.; Naydenova I.; Martin S.; Mc Ginn C.; Berger G.; Denz C.; Toal V. Study of an acrylamide-based photopolymer for use as a holographic data storage médium. Opto-Ireland 2005: Photonic Engineering, edited by B. W. Bowe, A. J. Flanagan, T.J. Glymn, J. Magee, G. M. O'Connor, R. F., O'Dowd, G.D. O'Sullivan, J. T. Sheridan, Proc. of SPIE Vol. 5827, 2005.

- [B.2] Ortuño, M., Gallego, S., García, C., Neipp, C. y Pascual, I. "Holographic characteristics of a 1 mm thick photopolymer to be used in holographic memories" *Applied Optics* 42, 7008-7012 (2003).
- [B.3] Márquez, A., Neipp, C., Beléndez, A, Gallego, S., Ortuño, M., Pascual, I. "Edge-enhanced imaging with polyvinyl alcohol/acrylamide photopolymer gratings" *Optics Letters* 28, 1510-1512 (2003).
- [B.4] Gallego, S., Ortuño, M., Neipp, C., García, C., Beléndez, A. y Pascual, I. "Temporal evolution of the angular response of a holographic diffraction grating in PVA/acrylamide photopolymer" *Optics Express* 11, 181-190 (2003).
- [B.5] S. Martin, P. Leclere, Y. Renotte, V. Toal, Y. Lion. "Characterisation of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", *Opt. Eng.* 33 3942, 1994.
- [B.6] Gallego, S., Neipp, C., Ortuño, M., Beléndez, A. y Pascual, I. "Stabilization of volumen gratings recorded in PVA/acrylamide photopolymers with diffraction efficiencies higher than 90%" *Journal of Modern Optics* 51, 491-503 (2004).
- [B.7] Gallego S., Márquez A., Méndez D., Marini S., Beléndez A., Pascual I., Spatial-phase-modulation-based study of polyvinyl alcohol/acrylamide photopolymers in the low spatial frequency range 2009 / Vol. 48, No. 22 / *Applied Optics* 4403.

## Apéndice C

### C Hologramas de albúmina de codorniz con iones de $\text{Fe}^{3+}$

La albúmina de codorniz combinada con citrato de hierro amoniacal verde produce una matriz modificada, que es una mezcla sólida, homogénea, transparente e hidratada. Se obtuvieron rejillas holográficas con eficiencias de difracción en función de los espesores y a la variación del índice de refracción de los hologramas [C.1, C.2]. El trabajo consistió en la estabilización mecánica y química de las películas por sus características de gel hidrófilo y son auto-revelables [C.3, C.4]. El citrato férrico amoniacal (CHA) es un agente oxidante no tóxico [C.5, C.6] con respecto al dicromato de amonio (DCA) [C.7]. Los biomateriales de estas películas son 100% no-tóxicos para la preparación de hologramas ecológicos.

#### C.1 Procedimiento

La preparación de la película fotosensible con CHA, consiste de la manera siguiente:

- En un vaso se agregan 20ml de albúmina de codorniz + 6.5g CHA polvo verde.
- Agitación magnética durante 25 minutos.
- La mezcla homogénea se deposita en sustratos de vidrio de 5 x 5 cm<sup>2</sup>, formándose capas de ciertos espesores.
- Secan a temperatura ambiente de 22°C y humedad de 50%, durante 96 horas.
- Exposición al láser cada 60 segundos hasta los 900s.

#### C.2 Eficiencia de difracción ( $\eta$ ) versus espesores de los hologramas con iones $\text{Fe}^{3+}$

En la figura C.1 la curva describe un comportamiento lineal de las eficiencias de difracción en función del incremento de los espesores. El valor de  $\eta$  fue calculado a una frecuencia espacial constante de 668 líneas/mm en un ángulo de Bragg de 12°. El mejor resultado fue para la rejilla de 80  $\mu\text{m}$  con un 15.5%

de eficiencia, aplicando una energía de 2565 mJ/cm<sup>2</sup> y con una variación del índice de refracción de  $1.02 \cdot 10^{-3}$ .

En la figura C.2, se observa que la rejilla de 15µm tuvo una eficiencia de difracción de 2.7 % con una exposición de energía de 1710 mJ/cm<sup>2</sup>, durante 600 segundos, siendo el valor mínimo con respecto a las demás. Se observa el incremento de la eficiencia de difracción al aumentar el espesor, y con el incremento de la energía.

Figure C.1 Eficiencia de difracción vs espesores, de los hologramas de albúmina-CHA.

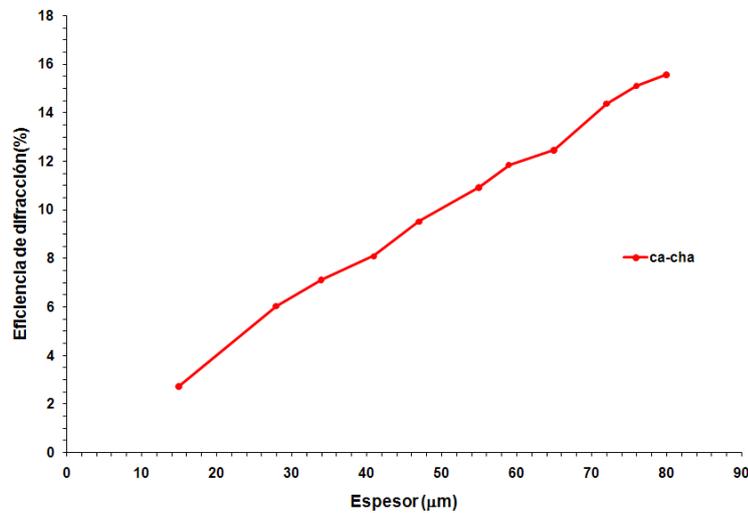
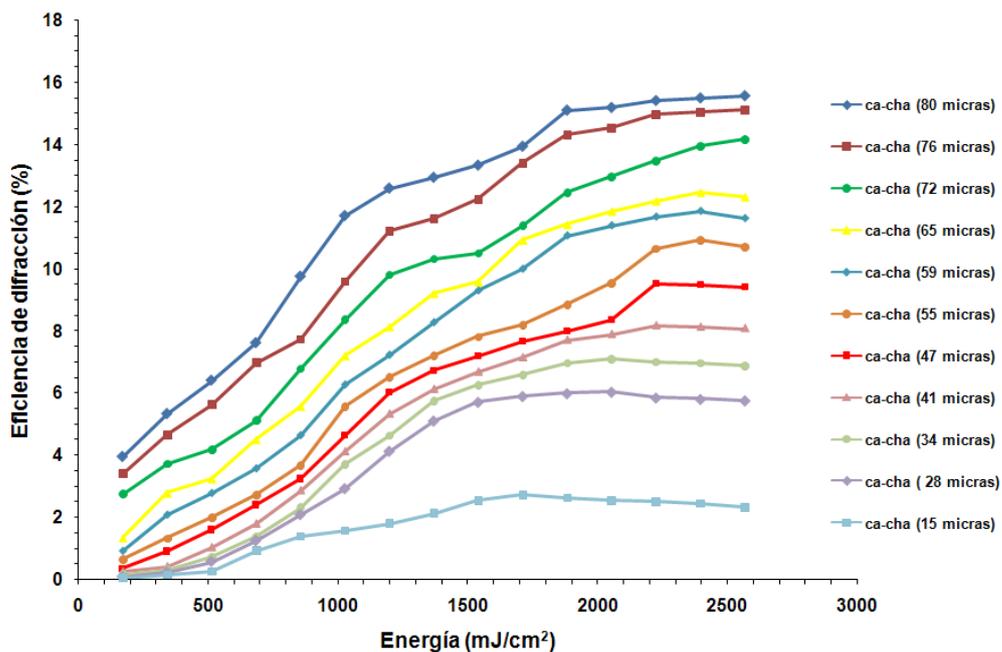


Figura C.2 Eficiencia de difracción versus energía de los hologramas de albúmina-CHA.



### C.3 Calculo de la variación del índice de refracción

Se aplicó la teoría de ondas acopladas de Kogelnik. Al rotar la rejilla se observa un aumento en la intensidad de uno de los órdenes difractados, cumpliéndose las condiciones de Bragg [C.8, C.9]. Gradualmente, al aumentar el espesor, aumenta la eficiencia de difracción ( $\eta$ ) y la variación del índice de difracción disminuye, tabla 5.4. Es decir,  $\Delta n$  es inversamente proporcional al espesor de la rejilla. Todas las medidas fueron realizadas a las energías de exposición mostradas en la tabla 5.4.

Tabla C.1 Variación del índice de refracción ( $\Delta n$ ) en función de los espesores, eficiencias de difracción y la energía.

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Energía ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	$\Delta n(10^{-3})$
80	2565	15.5	1.02
76	2565	15.1	1.06
72	2565	14.2	1.08
65	2394	12.4	1.12
59	2394	11.8	1.2
55	2394	10.9	1.23
47	2223	9.5	1.35
41	2223	8.1	1.42
34	2223	7.1	1.6
28	2052	6	1.79
15	1710	2.7	2.23

### C.4 Conclusión

Se elaboraron hologramas ecológicos, utilizando un agente oxidante no-tóxico como es el citrato de hierro amoniacal. En la literatura científica no existen trabajos como tal. Aunque en un futuro se pueden mejorar las técnicas y la calidad holográfica de estos materiales innovadores. La albúmina de codorniz y el citrato de hierro amoniacal verde, tuvieron afinidad para producir interacciones foto-redox que hicieron posible la construcción de matrices

modificadas para la elaboración de películas fotosensibles. Se logró la estabilidad de las películas debido a las propiedades hidrofílicas de sus componentes con el agente oxidante de propiedades no tóxicas. Esto abre un campo de investigación para que de forma simple y en condiciones normales del laboratorio se puedan preparar hologramas ecológicos.

## Referencias

[C.1] Gallego, S., Ortuno, M., García, C., Neipp, C., Belendez, A., et al. "High-efficiency volume holograms recording on acrylamide and N, N' methylene-bis acrylamide photopolymer with pulsed laser," Proc. SPIE5456, 383 (2004).

[C.2] Gallego, R., et al. "Stabilization of volume gratings recorded in polyvinyl alcohol-acrylamide photopolymers with diffraction efficiencies higher than 90%," Journal of Modern Optics, 51(4), 491-503 (2004).

[C.3] Ordóñez-Padilla M. J., Olivares-Pérez A., Vega-Criollo R., Berriel-Valdos L. R. and Mejias-Brizuela N. Y., "Albumin holograms," Proc. SPIE 7957, 79570W (2011).

[C.4] Ordóñez-Padilla M. J., Olivares-Pérez A., Berriel-Valdos L. R., Mejias-Brizuela N. Y. and I. Fuentes-Tapia "Holograms of fluorescent albumin," Proc. SPIE 8011, 801115 (2011).

[C.5] Lozano F. y Meneses de Góngora B., [Estudio Comparativo del Sulfato Ferroso y del Citrato Férrico Amónico en el Modelo de la Anemia Hipocrómica del Cerdo Lactante], Extracto de Tesis de Maestría en Farmacología, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 1-13 (2000)

[C.6] Rodríguez-Macedo A., "El Hierro en el Tratamiento de las Anemias Hipocrómicas de la Infancia," Rev. Méd. Hond, 264-268 (2000).

[C.7] Dalgaard, G.A.P.; Hazell A.C.; Hazell, R.G. "The Crystal Structure of Ammonium Dichromate,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ," Acta Chem. Scan. A28, 541–545 (1974).

[C.8] Moharam, M. G. and Young, L. "Criterion for Bragg and Raman-Nath diffraction regimes," Appl. Opt., 17, 1757–1759 (1978).

[C.9] Huang, Q. and Aslhey, P. R., "Holographic Bragg grating input-output couplers for polymer waveguides at an 850 nm wavelength," Appl. Opt., 36, 1198-1203 (1997).

## Apéndice D

D.1 De forma global en la tabla D.1, se indica todos los equipos, materiales, productos y sustancias químicas, utilizados en el Laboratorio de Materiales y Holografía

Tabla D.1. Equipos, materiales, productos y sustancias químicas.

Materiales y reactivos:	Equipos:
Probetas y pipetas	Balanza analítica
Sustratos de vidrio y jeringas	Centrífuga
Cucharas y agitadores	Parrilla eléctrica-magnética
Vasos de precipitado	Research Radiometer International Light
Embudos de separación	Láser omnichrome He-Cd 50mW, 325-442nm
Tubos de ensaye y goteros	Láser Melles Griot He-Ne, $\lambda = 632.8\text{nm}$
Frascos y etiquetas	Optical microscope Olympus BX51
Pipetas y papel filtro	Abbe refractometer R L Instruments® VISTA CIO
Pectina, sacarosa, glucosa, fructosa	Conductronic pH 15 digital Ph-mV-°C-meter
Huevos de gallina y de codorniz	Digimatic Micrometer IP 65
Albúminas de aves	Lámpara de UV
Agua destilada y propilenglicol	Cámara fotográfica Sony
Dicromato de amonio y citrato férrico amoniacal	Arreglo Interferométrico Experimental
Acilamida y eosina Y	

En la figura D.1, se ve el pechimetro (a) que fue utilizado para medir el grado de acidez o de basicidad de las emulsiones de albúmina. En la figura (b) observamos el difractometro de Abbe que sirvió para medir los índices de refracción de emulsiones y películas de albúmina.

Figura D.1(a) medición de pH, y (b) medición del índice de refracción.



(a)



(b)

D.2 El radiómetro, ubicado en la figura D.2, se utilizó en lo siguiente:

- medir la potencia de salida del láser He-Cd, que fue  $I_0 = 2.85 \times 10^{-3}$  watts
- calibrar a la longitud de onda de 442nm en el factor 01 de  $I_i = 1.205 \times 10^{-2}$  watts y en el factor 06 de  $I_i = 1.771 \times 10^{-2}$  watts.
- cuantificar la energía ( $E = I_i \cdot t$ ),  $t$  es el tiempo en segundos de exposición del láser He-Cd,  $\lambda = 442\text{nm}$ .
- medir la intensidad de los primeros ordenes difractados y la intensidad inicial de  $I_i = 4.3 \times 10^{-2}$  watts, usando el láser He-Ne,  $\lambda = 632\text{nm}$ .

Figura D.2 Mesa de trabajo en donde se ubica el radiómetro para las mediciones de la intensidad energética.

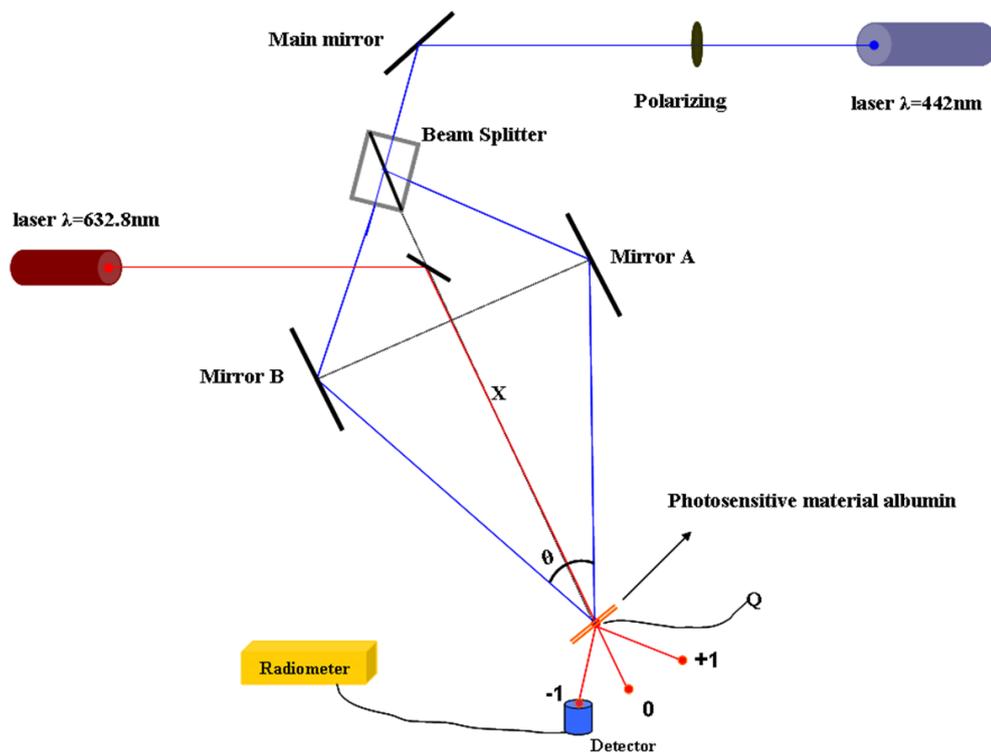


### D.3 Sistema Óptico Interferométrico, esquema 2D

La película holográfica tiene la capacidad de registrar la información en varias frecuencias espaciales, como función de la eficiencia de difracción. La figura D.3 representa el esquema 2D para generar interferencias de múltiples frecuencias espaciales. El arreglo experimental consiste en un haz linealmente polarizado (S), que se divide en dos brazos simétricos (AQ y BQ) utilizando un cubo divisor de haz y formando un ángulo  $\theta$ . La intensidad incidente en los dos brazos es de aproximadamente 50% para cada uno. Los dos haces se superponen en un punto Q en donde estos forman el patrón de interferencia. La fuente de luz utilizada para la grabación holográfica fue un láser de He-Cd,  $\lambda = 442\text{nm}$  (Ominichrome® Series 56, LaGrange Rd Ste, Germany). Ambos brazos forman un triángulo equilátero entre el espejo A y B en el área de interferencia Q. Esta simetría permite variar la distancia X para obtener rejillas con diferentes períodos espaciales, cuando el área de interferencia Q se está moviendo en la

dirección del prisma. Las películas son grabadas en diferentes posiciones a lo largo del eje X a diferentes ángulos para hacer rejillas holográficas con múltiples frecuencias espaciales necesarias para obtener los parámetros de MTF [26, 27]. Durante este trabajo, el radiómetro (International Light, Model IL 1700®, Chicago, USA) es utilizado para medir el valor de intensidad de los láseres de He-Cd y He-Ne, en el punto Q. La medición en tiempo real en la evolución de la intensidad de los órdenes difractados en la formación de las rejillas se hizo usando un láser de lectura de He-Ne,  $\lambda = 632,8\text{nm}$  (Melles Griot®, Carlsbad, USA). La intensidad del orden -1 se midió con el radiómetro. La eficiencia de difracción se cuantificó mediante la medición de los cambios de la intensidad difractada con respecto al tiempo de exposición. En el punto Q se colocan películas DCAPAG y DCAPAC.

Figura D.3 Esquema 2D, Sistema Óptico Experimental para las mediciones de los patrones de difracción.



## Conclusiones generales

Hologramas elaborados con sacáridos: glucosa, fructosa, sacarosa y pectina, se utilizaron los agentes oxidantes: dicromato de amonio y citrato férrico amoniacal. Los mejores resultados fueron obtenidos para las rejillas holográficas de pectina-DCA de máxima eficiencia de difracción con 22.56% aplicando una energía de 2308.5 mJ/cm<sup>2</sup>, y la sacarosa-DCA, alcanzo un valor máximo de eficiencia de 15.6% con una energía de 427.5 mJ/cm<sup>2</sup>. La rejilla de pectina-CHA, tuvo la máxima eficiencia de difracción con 7.5% a una energía de 1539mJ/cm<sup>2</sup>. La modulación de la función de transferencia (MTF) en las rejillas de pectina-DCA y pectina-CHA, observándose que a la misma frecuencia espacial de 661 líneas/mm y con un ángulo de 12.06°, el valor máximo de la eficiencia de difracción de 22.2% correspondió para la rejilla de pectina-DCA y para la rejilla de pectina-CHA la eficiencia de difracción fue solo del 8%. Se demuestra que las películas de pectina-DCA tienen la capacidad resolutive a bajas frecuencias. El grabado holográfico con pectina tuvo el mejor desempeño. Por tanto, se decidió combinar químicamente pectina-sacarosa-DCA, obteniéndose las mejores rejillas holográficas de un espesor de 80µm, dando excelentes resultados en la eficiencia de difracción de 48.4% con una energía de 3420mJ/cm<sup>2</sup>.

Se hicieron las pruebas experimentales con albúmina de gallina como sustrato activo. Como se demuestra, las películas de combinación única de albúmina-DCA con sacarosa (deshidratante e inhibidor de espuma) permitió el grabado holográfico pero de forma incipiente. Debido a que la sacarosa es higroscópica y a la vez el holograma es inestable, ya que en un promedio de más 24 horas se deteriora por la humedad y se produce una cristalización. Las películas de la combinación de albúmina-DCA con propilenglicol (disolvente y gelificante) dieron los mejores resultados para el grabado de los patrones de interferencia. Existiendo una afinidad de los propiedades de los grupos funcionales de las proteínas (albúmina) y del propilenglicol. También, se logró preparar los hologramas fluorescentes con albúmina (binder)-acrilamida, utilizando la colorante eosina Y como sensibilizador de la fotopolimerización, ver reacciones fotoquímicas en el apéndice B. En este proceso de la fotopolimerización no se aplicó ningún agente foto-oxidante. La albúmina, la acrilamida y la eosina Y,

tienen la afinidad de interactuar fotoquímicamente que hace posible la construcción de matrices modificadas para la elaboración de películas fluorescentes y fotosensibles al láser, ver resultados en la tabla 5.3.

Los resultados indican la factibilidad de los sistemas coloidales con base a albúminas de aves para construir materiales de grabado holográfico. Todas las rejillas muestran una propiedad de auto-revelado, es decir, que no es necesario un tratamiento químico acuoso para ampliar o desarrollar la imagen. La albúmina es una forma natural de biopolímeros formados por varias proteínas. Se observó que a través de los resultados experimentales la densidad de las proteínas es un factor importante para la obtención de una mejor calidad en elementos de difracción, ver tabla 3.1. Es decir, a mayor densidad de proteínas, la eficiencia de difracción es más alta. En este trabajo se utilizó la albúmina de gallina y la de codorniz, demostrándose que la albúmina de codorniz es la mejor para hacer los hologramas, con buenos resultados como se demuestra en los datos de la tabla 6.2. Las rejillas de difracción se registraron con espesores de 10 micras y más, que cumplen con los criterios de Klein & Cook, para hologramas de volumen mixtos (de fase y de amplitud). Se aplicó la teoría de Kogelnik para calcular la variación del índice de refracción de las rejillas, ver tablas 6.2 y 6.3. Para describir en detalle los mecanismos físico-químicos implicados en la formación de la imagen es una enorme tarea de alta complejidad, dado por las macro-estructuras de las proteínas. Se da una discusión en la sección 6.3.1, y una discusión del diagrama de las reacciones químicas que suceden, ver 6.3.1.1. Los factores como la humedad y la variación de la temperatura con el tiempo deben ser controlados para evitar afectar el holograma.

Se elaboraron hologramas ecológicos, utilizando un agente oxidante de propiedades no-tóxicas como es el citrato de hierro amoniacal. En la literatura científica no existen trabajos como tal. Aunque en un futuro se pueden mejorar las técnicas y la calidad holográfica de estos materiales. La albúmina de codorniz y el citrato de hierro amoniacal verde, tuvieron afinidad para producir interacciones foto-redox que hicieron posible la construcción de matrices modificadas para la elaboración de películas fotosensibles. Se logró la estabilidad de las películas debido a las propiedades hidrofílicas de sus componentes, ver los resultados en el apéndice C.1. Esto abre un campo de

investigación para que de forma simple y en condiciones normales del laboratorio se puedan preparar hologramas ecológicos.

Los hologramas formados con PVA y  $\text{FeCl}_3$ , tienen un comportamiento mixto de fase y de amplitud, apéndice A. El PVA es un material hidrófilo; las emulsiones preparadas siempre tienen un componente de humedad que promueve la conducción eléctrica del material y la grabación de las rejillas. Si la muestra está completamente seca, sin humedad, el material no es fotosensible. Se observó un incremento en la eficiencia de difracción de las muestras con un voltaje aplicado al grabar el holograma, ver figura A.2. El mecanismo foto-fisicoquímico principal en las muestras con voltaje CD, es la reacción de foto-óxido-reducción y el proceso foto-crosslinking de los enlaces de PVA- $\text{FeCl}_3$ , con la luz incidente durante el grabado holográfico, ver apéndice A.3. La condensación de agua en el micro-ranura de la rejilla, contribuye a un aumento de la eficiencia de difracción y genera una pequeña dispersión en los órdenes difractados, debido a la forma y a la variación del tamaño de la micro gotas, ver figura A.1. Este fenómeno se repite para todas las frecuencias espaciales de las rejillas y concentraciones.

## Lista de publicaciones

- [1] Olivares-Pérez A.; Hernández-Garay M.P.; Toxqui-López S.; Fuentes-Tapia I.; **Ordóñez-Padilla M.J.**, Voltage Effect in Holograms of Polyvinyl Alcohol with FeCl<sub>3</sub>, *Polymers* 2014, 6, pp. 899-925.
- [2] **Ordóñez-Padilla M.J.**; Olivares-Pérez A.; Berriel-Valdos L.R.; Toxqui-López S., *Holograms and Optical Properties of Biopolymeric Materials (Albumins)*. *Polymers* 2014, 5, 1-xmanuscripts; doi:10.3390/polym50x000x (proceso de revisión).
- [3] **Ordóñez-Padilla M.J.**, Olivares-Pérez A., Vega-Criollo R., Berriel-Valdos L. R., Mejias-Brizuela N. Y., "Albumin holograms", *Proc. SPIE* 7957, 79570W (2011).
- [4] **Ordóñez-Padilla M.J.**, Olivares-Pérez A., Berriel-Valdos L. R., Mejias-Brizuela N. Y., Fuentes-Tapia I., "Holograms of fluorescent albumin", *Proc. SPIE* 8011, 801115 (2011).
- [5] **Ordóñez-Padilla M.J.**, Olivares-Pérez A., Dorantes-García V., Vallejo-Mendoza R. and Fuentes-Tapia I. "Study of holograms made with saccharides and iron ions", *Proc. SPIE* 8281, 828111 (2012).
- [6] **Ordóñez-Padilla M.J.**, Olivares-Pérez A., Berriel-Valdos L.R., Ortiz-Gutiérrez M., Villa-Manríquez J.F., "Analysis of albumin hologram", *Proc. SPIE* 828, 828112 (2012).
- [7] **Ordóñez-Padilla M.J.**, Olivares-Pérez A., Berriel-Valdos L.R. "Spatial frequency study of holograms with albumins material ", *Proc. SPIE* 8644, Practical Holography XXVII: Materials and Applications, 864410 (2013).
- [8] **Ordóñez-Padilla M.J.**, Olivares-Pérez A., Grijalva-Ortiz N., Fuentes-Tapia I. "Spatial frequency behavior of holograms made with pectin and oxidizing agents", *Proc. SPIE* 8644, Practical Holography XXVII: Materials and Applications, 864411 (2013).
- [8] Olivares-Pérez Arturo, **Ordóñez Padilla M.J.**, Asesores de la tesis de licenciatura: "Obtención y caracterización de películas electro-fotosensibles dopadas con carotenos", sustentada por Jorge Alberto Flores Rosales, para obtener el título de Ingeniero Bioquímico, SEP-DGEST.

[10] **Ordóñez-Padilla M.J.**; Olivares-Pérez A.; Fuentes-Tapia I. "Fluorescent holograms with albumin-acrylamide", *Proc. SPIE 9006, Practical Holography XXVIII: Materials and Applications*, 900619 (2014).

[11] **Ordóñez-Padilla M.J.**; Olivares-Pérez A.; Ortiz-Gutiérrez M.; Juárez-Ramírez J.C., "Albumin holograms with iron ions", *Proc. SPIE 9006, Practical Holography XXVIII: Materials and Applications*, 900618 (2014).

## Lista de figuras.

Figura 1.1 Laboratorio de Materiales y Holografía, INAOE	14
Figura 3.1 Estructuras moleculares: a) D-glucosa (aldohexosa) y b) D-fructosa (cetohehexosa)	31
Figura 3.2 Estructura molecular de la sacarosa	31
Figura 3.3 Estructura molecular del ácido poli-galacturónico	32
Figura 3.4 Balance global de grupos positivos y negativos a un pH determinado, de las proteínas	34
Figura 3.5 Dimensiones físicas entre el huevo de gallina y de Codorniz	34
Figura 3.6 Estructura cristalina de la ovoalbúmina	35
Figura 3.7 Cristales de albúminas deshidratadas de gallina y de codorniz	36
Figura 3.8 Estructura molecular del dicromato de amonio (DCA)	38
Figura 3.9 Estructura molecular del cloruro férrico	39
Figura 3.10 Estructura molecular del citrato de hierro amoniacal	39
Figura 3.11 Estructura molecular de la eosina Y	40
Figura 3.12 Estructura molecular del propilenglicol	41
Figura 3.13 Estructura molecular de la acrilamida	41
Figura 4.1 Microfotografía de una rejilla holográfica de Pectina-DCA, obtenida con un microscopio óptico Olympus BX 65	49
Figura 4.2 Eficiencias de difracción, sacáridos-DCA, muestras A, B, C, D	50
Figura 4.3 Substrato de vidrio con películas de Sacárido-CHA	51
Figura 4.4 Eficiencias de difracción versus energía, Sacárido-CHA, de las muestras A1, A2, A3	52
Figura 4.5 Eficiencias de difracción versus frecuencia espacial, pectina-DCA y pectina-CHA	54
Figure 4.6 Eficiencia de difracción vs espesores, pectina-sacarosa-DCA	55
Figura 4.7 Eficiencia de difracción vs energía, pectina-sacarosa-DCA, de la rejilla de espesor de 80 $\mu$ m	55
Figura 5.1 Películas de albúmina-sacarosa-DCA	59
Figura 5.2. Perfil del comportamiento de las rejillas elaboradas con las muestras de las placas de 0 a 4, intensidad versus tiempo	60
Figura 5.3 Variación del pH de la albúmina de gallina, en estado líquido y	

sólido, con y sin sacarosa	61
Figura 5.4 Eficiencia de difracción versus energía, de rejillas de albúmina-propilenglicol-DCA con y sin eosina Y	63
Figura 5.5 Rejillas con albúmina-propilenglicol-DCA: a) Patrón de difracción, b) microfotografía	63
Figura 5.6 a) Películas fotosensibles de albúmina-acrilamida-eosina Y, b) patrón de difracción	64
Figura 5.7 Eficiencia de difracción versus espesores	65
Figura 5.8 Eficiencias de difracción versus energía de las rejillas de albúmina-acrilamida-eosina Y	66
Figura 5.9 Holograma fluorescente de albúmina con luz verde ( $\lambda=532\text{nm}$ )	66
Figura 6.1. Variación de las densidades de las albúminas, en estado líquido y deshidratado (cristales)	73
Figura 6.2 Perfil de Absorción de las películas de DCAPAG y DCAPAC	74
Figura 6.3 Perfil de Absorción de las películas de DCAPAG y DCAPAC, que fueron irradiadas con un láser, $\lambda = 442 \text{ nm}$	75
Figura 6.4 Comportamiento del factor Q con respecto a los espesores	76
Figura 6.5 Comportamiento factor Q con respecto a la frecuencia especial	77
Figura 6.6 Patrón de difracción de las rejillas: (a) DCAPAG y (b) DCAPAC	78
Figura 6.7 Sección transversal de la figura 6.6:(a) DCAPAG, (b) DCAPAC	79
Figura 6.8 Eficiencia de difracción versus energía, de las rejillas holográficas: DCAPAC y DCAPAG	80
Figure 6.9 Eficiencia de difracción versus espesores	81
Figura 6.10 Eficiencia de difracción con respecto a la densidad	82
Figura 6.11 Variación del índice de refracción, $\Delta n (10^{-3})$ , versus exposición de energía	84
Figura 6.12 Eficiencias de difracción versus tiempo de almacenamiento	85
Figura 6.13 Envejecimiento de las rejillas, eficiencia de difracción versus tiempo (días)	86
Figura 6.14 Frecuencia espacial (MTF) de las rejillas holográficas	87
Figura 6.15. Microfotografías de las rejillas holográficas construidas con (a) DCAPAG y (b) DCAPAC, observadas en un microscopio óptico	88
Figura A.1 Microfotografía de rejillas de difracción con 454	

líneas/mm, muestra C, (a) sin voltaje, (b) con voltaje	99
Figura A.2 Esquema 2D, representación simplificada de las interacciones electroquímicas del proceso foto-redox	102
Figura C.1 Eficiencia de difracción vs espesores, de los hologramas de albúmina-CHA	112
Figura C.2 Eficiencia de difracción versus energía de los hologramas de albúmina-CHA	112
Figura D.1(a) medición de pH, y (b) medición del índice de refracción	115
Figura D.2 Mesa de trabajo en donde se ubica el radiómetro para las mediciones de la intensidad energética	116
Figura D.3. Esquema 2D, Sistema Óptico Experimental para las mediciones de los patrones de difracción.	117

## Lista de tablas.

Tabla 3.1 Parámetros de las albúminas del huevo de gallina y de codorniz	36
Tabla 4.1 Mezclas óptimas fotosensibles Sacárido-DCA	48
Tabla 4.2 Mezclas óptimas fotosensibles Sacárido-CHA	50
Tabla 4.3 Mezclas óptimas fotosensibles Pectina-DCA y Pectina-CHA	52
Tabla 4.4 Mezcla óptima fotosensible pectina-sacarosa	54
Tabla 5.1 Preparación de 5 películas fotosensibles con diferentes concentraciones	59
Tabla 5.2 Preparación de 6 películas fotosensibles con diferentes concentraciones	62
Tabla 5.3 Parámetros de las rejillas: espesor, energía, eficiencia de difracción y variación del índice de refracción	67
Tabla 6.1 Valores de los coeficientes de absorción de las rejillas	75
Tabla 6.2 Parámetros de DCAPAC y DCAPAG	83
Tabla 6.3. Variación del índice de refracción, $\Delta n$ , con espesor constante	83
Tabla C.1 Variación del índice de refracción ( $\Delta n$ ) en función de los espesores, eficiencias de difracción y la energía	113
Tabla D.1. Equipos, materiales, productos y sustancias químicas	115

## **Abstract in extensive**

### **Thesis: Holograms and Optical Properties: with Saccharides and Proteins**

#### **Part A. Holograms and optical properties of saccharides**

Preparation of photosensitive films. Matrices with glucose, sucrose, fructose and pectin, with oxidizing agents were used at optimal concentrations, to prepare efficient holographic media, for this concentration of the components were varied taking into account the characteristics of each saccharide.

Saccharides: glucose, fructose, sucrose and pectin with ammonium dichromate, the results of the holographic grating of pectin was the maximum diffraction efficiency of 22.56% with an energy of 2308.5 mJ/cm<sup>2</sup>. The grid sucrose reached a maximum value of 15.6% with an energy of 427.5 mJ/cm<sup>2</sup>. Sucrose had a greater capacity photosensitivity, although lower diffraction efficiency with respect to pectin. Saccharide: fructose, sucrose and pectin with ferric ammonium citrate, pectin grid, had a high diffraction efficiency of 7.5% with an energy of 1539 mJ/cm<sup>2</sup>. Pectin matrix with ferric ammonium citrate had the highest diffraction efficiency. The results with sucrose and fructose are very low and glucose was practically zero. The modulation transfer function (MTF) of the best gratings pectin-DCA and pectin-CHA were performed. It was noted that at the same spatial frequency of 661 lines/mm and with an angle of 12.06 ° corresponded to the pectin-DCA grating the maximum value of diffraction efficiency of 22.2% and for a pectin-CHA efficiency was only 8%. We show that the films of pectin-DCA had high solving capacity at low frequencies. The holographic recording with pectin had the best performance. Therefore, it was decided to combine chemically: pectin, sucrose and ammonium dichromate to yield the holographic grating with a thickness of 80µm, giving excellent results in the diffraction efficiency of 48.4% with an energy of 3420 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### **Part B. Holograms and optical properties of protein (albumins)**

Holographic gratings formed with albumin proteins (biopolymers) showed that the protein density is involved in the diffraction efficiency. The holographic recording analysis is performed on films were sensitized with ammonium

dichromate, albumin of hen and quail (*Gallus gallus* and *Callipepla cali*) as polymeric matrix, and propylene glycol was added as an emulsifier. The samples were exposed to a He-Cd laser,  $\lambda = 442\text{nm}$ , at various concentrations, and measured diffraction efficiencies as function to the energy, thickness, density, aging time, and spatial frequencies. The photosensitivity was measured as a function of storage time, and the gratings were recorded in real time. The volume holograms are defined because the thickness of the gratings are much greater than the spacing between the grooves ( $\epsilon \gg \Lambda$ ). Therefore the Bragg condition ( $2\Lambda \sin \theta = \lambda_0$ ) meets. We neglect the higher diffraction orders that do not meet the Bragg condition and whose energy of contribution is negligible, less than 1%. The experimental characterization was limited to work with polarization S, because difference was of 0.5% with polarization P. Also to differentiate whether the holographic grating is thin or volume the theory of Klein & Cook [B.1] was applied, using the Q parameter considering the thickness and period of the grating as fundamental parameters. Thus for  $Q \geq 10$  has a volume hologram behavior. The refraction index ( $n_H = 1.6264$  and  $n_Q = 1.6286$ ) was experimentally measured of films before holographic recording of ADPHA and ADPQA at 21%, respectively. The experimental work started with minimum thickness of  $10\mu\text{m}$  with grooves period of  $1.497\mu\text{m}$ . With parameters of:  $Q_{ADPHA} = 10.9$  and  $Q_{ADPQA} = 10.89$ . The characteristics observed showed that the volume holograms are defined with mixed modulation (amplitude and phase), the Bragg condition is predominating for calculating spatial frequencies.

The nature of the proteins of each of the albumins and the variation in wave front propagation through the inside of the films produce in the irradiated area a darkening. That is, changing the optical density of the material. Exposure time was 1200s, with an intensity ( $I_r$ ) on the interference zone of  $I_r = 1.37 \times 10^{-3}$  watts,  $\lambda = 442\text{nm}$ , for each film. With AD prepared to 21%, the grating with hen albumin of  $25\mu\text{m}$  thickness has DE of 36.8% and for  $90\mu\text{m}$ , the DE was 22%. However, the grating of quail albumin of  $30\mu\text{m}$  thickness had a DE of 43.3%, and with  $90\mu\text{m}$  was 27%. With AD at 10%, and the thickness of films ADPQA and ADPHA. When increasing the thickness of quail albumin, the DE grows rapidly and shows a maximum plateau greater than 25% between the thicknesses of  $15\mu\text{m}$  to  $35\mu\text{m}$ , then decay rapidly to  $45\mu\text{m}$  and later changes

the slope to a linear decay moderate. With hen albumin and increasing the thickness, the DE rises moderately up to 20 $\mu$ m, then have a moderate decay linearly. The maximum DE was 27% with 25 $\mu$ m for ADPQA and with a minimum of 9% to 90 $\mu$ m. For ADPHA was 23% with 20 $\mu$ m and a minimum of 7% to 90 $\mu$ m. Table 1 shows details of diffraction gratings that were prepared with different concentrations of AD, where the maximum of DE is related to the thickness, density and optimal energy required. An important point is that the gratings made with 20% AD, there are not plotted, because the saturation point is very close to this value, i.e. 21%.

**Table 1** Parameters from ADPQA and ADPHA.

	AD (%)	Thickness ( $\mu$ m)	Density (g/ml)	E (mJ/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
DCAPAG	10	20	1.152	1881	22.5
DCAPAG	20	25	1.204	3420	33.1
DCAPAG	21	25	1.215	2565	36.8
DCAPAC	10	25	1.219	2565	27.5
DCAPAC	20	30	1.272	2907	40.3
DCAPAC	21	30	1.284	2052	43.3

The density of material determines the relative amount of substances contained in a mixture of several components (mass/volume). These can be obtained from data shown in Tables 2. The ADPHA emulsions and ADPQA were prepared for AD concentrations at 10%, 20% and 21% respectively. The concentration of AD is related to the increase of DE of gratings as well as the density. The ADPQA emulsion has more density due to the nature of proteins forming quail albumin. The modulation transfer function (MTF) is a concept for lenses usually used to determine the response capacity of the lens in a spatial frequency domain, where an object with certain spatial frequencies is mapped as an image. The MTF corresponds to normalize values that displayed the behavior as spatial frequencies mapped in the image. Similarly, in holography can be done an analog, when recording an interference pattern, which is composed of spatial frequencies, the photosensitive film records a specific spatial frequency as gratings (image). The DE parameter was calculated as the ratio of the diffracted beam intensity to the incident intensity that corresponds to normalized values as the MTF. The behavior of DE reduction as a function of spatial frequencies of

ADPQA gratings and ADPHA at different AD concentrations. With a concentration of AD at 21%, the holographic ADPHA gratings were worked with a thickness of 25 $\mu$ m. The reconstruction of grating was performed using a He-Ne laser  $\lambda = 632.8\text{nm}$ , the diffracted orders was formed an angle of 12.20°, between the +1 order and zero order, which corresponds to spatial frequency of grating of 668 lines/mm, with a maximum value of DE of 36.8%. With this same, matrix the spatial frequency of 1171 lines/mm, and an angle of 21.74°, correspond to minimum value of DE, with only 2%. The ADPQA film was worked to a thickness of 30 $\mu$ m with a spatial frequency of grating of 668 lines/mm, and the DE was 43.3%, with spatial frequency of 1171 lines/mm, the DE was 2.6%. Experimental results indicate that the DE of ADPQA is higher than ADPHA for the same spatial frequencies. The behavior of MTF reduces its values according to spatial frequency with a concentration of AD to 10%. The holographic grating of ADPQA with a spatial frequency of 668 lines/mm had a maximum value of DE of 27.8%, and with spatial frequency of 1171 lines/mm, the DE was 0.9%. Similarly, for ADPHA with a spatial frequency of 668 lines/mm, the DE was 22.8%, and for the spatial frequency of 1171 lines/mm, the efficiency was 0.8%. The curves of ADPQA film always have higher DE than ADPHA film. For both cases, with different AD concentration with 21%, and 10% respectively, we found experimentally that with more protein in albumin, best results are obtained for holographic recording.

The proteins of egg albumin are mainly composed by sulfur amino carboxylic functional groups. The specific functional properties of the proteins of egg albumin are: the water binding that is through hydrogen bonding and ionic hydration; the gelation by immobilization and entrapment of water, and the formation of three-dimensional network [B.2-B.4]. The cohesion and adhesion of proteins, which originate from hydrophobic ionic interactions and hydrogen bonding between functional groups of carboxylic amino with, water [B.5-B.9], the generation of foam at the liquid-air interface (molecular oxygen) of the emulsion for the film formation [B.10], the influencing interactions more prominently in the solubility characteristics of the protein are the hydrophobic (promote protein-protein association and solubility decrease) and ionic (promote water-protein association and increase solubility) [B.11, B.12]. The process of one forming holographic image happened as follows: laser exposure over the

albumin matrix containing AD produces events where ammonium ions have the effect of accelerating the rate of reduction of  $\text{Cr}^{6+}$ , [B.13]. It is reduced hexavalent chromium,  $\text{Cr}^{6+}$ , to pentavalent,  $\text{Cr}^{5+}$ , and reaches to be in reduced trivalent,  $\text{Cr}^{3+}$ , in medium basic,  $\text{pH} > 9$ . Forming localized links is due to the polarity of sulfides and carboxylic amino, of functional groups of proteins [B.14]. This photo-structuring is due to macromolecular cross linking of denatured proteins [B.15]. The recombination involves macroradical species formation by the transfer of electrons from the electron-donating functional groups of the denatured protein molecules to excited state chromium species (VI) [B.14, B.16] implies that the photochemical reactions obscure the matrix and the reduction of Cr (VI) and oxidation of proteins simultaneously, it was generating the modification the supramolecular structure of biopolymers [B.17]. The albumin matrices have basic characteristics, the dichromate ions become in chromate, ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), monomers form. In a fast stage  $\text{Cr}^{6+}$  is photo-reduced to  $\text{Cr}^{5+}$  (meta-stable oxochromium ion) [B.18]. It involves electron transfer of the biopolymer matrix to the metallic cation, giving rise to the formation of an anion-macroradical and to chromium (V), initiating the process of image formation up to the reduction of  $\text{Cr}^{3+}$  [B.13-B.20]. Proteins have rather complex chemical structures and photo-products formed along the biopolymeric chains, in the whole photo-redox process are different. The photo-stability of the matrix has been demonstrated experimentally with hologram recording, allowing proposing the dichromated albumin as a good photosensitive biomaterial [B.20, B.21]. There are not published reports of a detailed explanation of chemical reactions that have taken place the system is complex and multifactorial; thus, it involve several control components. Such factors are: moisture, temperature, form of radiation, pH, density, high molecular weights, a variety of functional groups and biochemical composition. Describing physical-chemical mechanisms involved in the formation of the holographic grating is not possible at the moment, neither is clarified satisfactorily with others manuscripts. The preparation of biopolymeric matrix for the holographic recording is based at references [B.13-B.24].

The results indicate feasibility of colloidal systems based on albumin bird to build holographic recording materials. All gratings show a self-developed property, i.e. you do not need an aqueous chemical treatment to extend or

develop the image. Albumin is a naturally of biopolymers formed by several proteins. Was observed in this work through experimental results that protein density is an important factor to obtain better quality in diffractive elements. That is, to more high proteins density, the higher DE can be obtained from the gratings constructed with this material. In this work was used hen albumin and quail, proving that quail albumin is best to make holograms, as may be seen in table 1. To describe in detail the physic-chemical mechanisms involved in the formation of the image is a huge task of high complexity, given by the protein structures. Factors as humidity and temperature variation over time must be controlled to avoid affecting the hologram. The materials used for the preparation of these films are high quality and without expiration.

## References

- B.1 Klein, W. R.; Cook, B. D. Unified approach to ultrasonic light diffraction. *IEE Transactions On Sonics & Ultrasonics S.U.* **1967**, *14*, pp. 123-134.
- B.2 Wong; Dominic W. S. Proteins. *Mechanism and Theory in Food Chemistry*, ed. Van Nostrand Reinhold: New York, USA, 1989, pp. 48-104.
- B.3 Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable Polymers, *Progress in Polymer Science*, **1998**, *23*, pp. 1274-1335.
- B.4 Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers, 3rd ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, England, 2006; 5-21*, pp. 146-158.
- B.5 Mathews, C.; Van Holde, K. *Bioquímica*, 2th ed.; McGraw-Hill-Interamericana, Madrid, España, 2001; p. 1283.
- B.6 Reubsaet, J. L.; Beijnen, J. H.; Bult, A.; Van Maanen, R. J.; Marchal, J. A; Underberg, W. J. Analytical techniques used to study the degradation of proteins and peptides: chemical unstability. *Pharm. Biomed. Ana.***1998**, *17*, 955-978.
- B.7 Damodaran, S. Influence of protein conformation and its adaptability under chaotropic conditions. *Int. J. Biol Macromol*, **1989**, *11*, 2-8.
- B.8 Fujita, Y.; Noda, Y. The effect of hydration on the termal stability of ovalbumin as measured by means of differential scanning calorimetry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3233-3234.
- B.9 Mathews, C.E. Amino acid administration in humans. *J. Nutr.* **2005** (6), *135*, 1580S-1584S.

- B.10 Damodaran, S.; Paraf, A. *Food proteins and their applications*. Marcel Dekker Inc. Nueva York. USA, 1997, pp. 1-24.
- B.11 Kinsella, J.E.; Damodaran, S.; German, J.B. *Physicochemical and functional Properties of oil-seed proteins with emphasis on soy proteins*. In *New Protein Foods; Seed Storage Proteins*, Academic Press. London, 1985, pp. 107-179.
- B.12 Fligner, K. L.; Mangino, M. E. Relationship of Composition to Protein Functionality. *En Interacciones of Food Proteins, ACS Symp. Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1991*, pp. 1-12.
- B.13 Chenthamarakshan C. R.; Rajeshwar K. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Cr (VI) in UV-Irradiated Titania Suspensions: Effect of Protons, Ammonium Ions, and Other Interfacial Aspects, *Langmuir* **2000**, *16*, 2715-2721.
- B.14 Samui, A.B. Holographic recording medium, *Recent Patents on Materials Science*, **2008**, *1*, 74-94.
- B.15 Maloletov S.M.; Sherstyuk V.P.; Pisarzhevskii. Photoinduced structure transformations in dichromate impregnated denatured collagen, Physical Chemistry Institute, Ukrainian Academy of Sciences, Kiev. Translated from *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*, **1988**, *24-2*, 247-251.
- B.16 Wang K.; Zhu J.; Tang J.; Guo L.; Li Y. Experimental research on the mechanism of image formation of dichromated-gelatin holograms. *Holographic Materials IV*, Optics Institute, Sichuan Union University, China. 1998, *Proc. SPIE* *42*, 3294.
- B.17 Sherstyuk V. P.; Dilung I. I. Holographic recording media based on photochemical reactions in dichromated gelatin, *Fundamental Principles of Optical Memory in Media*, Russian, 1982, *13*, pp. 34-38.
- B.18 Bolte M.; Israëli Y.; Djouani F.; Rivaton A.; Frezet L.; Lessard R. A. Hologram formation reconsidered in dichromated polyvinylalcohol: polymer cross-linking around chromium (V). *Materials and Applications*, edited by Jeong T. H.; Bjelkhagen H. I., *Proc. of SPIE*, 2005, 5742 (SPIE, Bellingham, WA, 2005) pp. 195-204.
- B.19 Lin W. Y.; Wei C.; Rajeshwar K. Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media," *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, pp. 2477-2482.

B.20 Israëli Y.; Frezet L.; Rivaton A. Photochemical Processes Involved in a Biopolymer Doped by Chromium (VI) during Hologram Recording. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **2008**, 45-12, pp. 1037-1046.

B.21 Chang B.J.; Leonard C.D. Dichromated gelatin for the fabrication of holographic optical elements, *Appl. Opt.* **1979**, 18, p. 2407.

B.22 Sjolinder S. Dichromated gelatin and the mechanism of hologram formation, *Photograph. Sci. Eng.* **1981**, 25, pp. 112-118.

B.23 Lafond C.; Pizzocaro C.; Lessard R. A.; Bolte M. Primary photochemical process in films of dichromated gelatin: a quantitative approach, *Opt. Eng.* **2000**, 39, pp. 610-615.

B.24 Bolte, M.; Agarwal G.; Pizzocaro C.; Lafond C.; Lessard R. A. Investigation of the primary photochemical process in chromium doped polymeric material: Interactivity with holography. *Applications of Photonic Technology 4*, Roger A. Lessard R. A.; Lampropoulos G. A. Editors, *Proceedings of SPIE 2000*; 4087, pp. 6671-68.

### **Part C. Voltage Effect in Holograms of Polyvinyl Alcohol with FeCl<sub>3</sub>**

Description of the photo-physicochemical processes involved in the changes of the formation of the PVA-FeCl<sub>3</sub> holographic grating, had a diffraction efficiency of 26% with a thickness of 44µm. The photo-electrochemical interaction voltaic contributed in photo-redox process with the formation of micro-droplets of condensed water, increasing the diffraction efficiency at 34.2%.

The hypothesis describes process of photo-crosslinking through electron transfer with formation and mobility of ion-radical active and non-active in system. With reorientation of electric charges and polarity between atoms and molecules the intramolecular crosslinks are formed in the hologram. This process is essentially through electron transfer from photochemical reduction reaction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> ion. Finally, electrochemical voltaic interaction contributes to a photo-redox process, increasing more the diffraction efficiency, and changing absorption in the film, taking a dark appearance. An interesting result is the condensation of water, which plays an important role in increasing

the diffraction efficiency of gratings. This physical phenomenon is external to the electrochemical processes in the hypothesis posed. These are complementary phenomena.

### C.1 Hypothesis Mechanism for Holographic Recording and Voltage Effect

The process describes possible chemical reactions for the preparation of PVA-FeCl<sub>3</sub> hologram. Starting with preparation of the aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA<sub>aq</sub>) 7% and 80 °C, Equation (1) [C.1-C.10]. The aqueous solution of ferric chloride, FeCl<sub>3(aq)</sub>, Equation (4) to 10% at 25°C, water ionization described in hydrogen ions (H<sup>+</sup>) and hydroxide ions (OH<sup>-</sup>), Equation (2). These, interact with ferric chloride crystals generating the solution of ferric ions (Fe<sup>3+</sup>) and chloride ions (Cl<sup>-</sup>), resulting a solution of ferric chloride with acidic properties, Equation (3). The reactions of ions (Fe<sup>3+</sup> + 3OH<sup>-</sup>) produce ferric hydroxide, Fe(OH)<sub>3</sub>. With removal of OH<sup>-</sup> (hydroxyl) ions in aqueous solution causes a relative excess of hydrogen ions, H<sup>+</sup>, which makes an acid solution [C.11-C.21]. Equation (5) shows the preparation of polymer matrix with an oxidizing agent. PVA<sub>(aq)</sub> and FeCl<sub>3(aq)</sub> are combined in a ratio 10:2 and 10:5, at 25 °C, with conventional drying of samples C and F for 24 h at normal laboratory conditions. Starting here, the intramolecular interaction of components [C.22, C.23]: a film of yellow light brown [PVA:FeCl<sub>3</sub>].xH<sub>2</sub>O is generated. The image (grating) is recorded, through of photo-crosslinking process with the photo-activity of ferric ions (Fe<sup>3+</sup>) with chloride ions (Cl<sup>-</sup>) and hydroxide ions (OH<sup>-</sup>) in acidic medium. Thus, Equations (6) and (7) represent the formation of photo-active intermediate species that coexist with [Fe<sup>3+</sup>.Cl<sup>-</sup>] and [Fe<sup>3+</sup>.OH<sup>-</sup>], to pH = 2. With a photon absorption of λ = 445 nm, the process continues until reaching photo-reduction of iron with generation of ferrous ions (Fe<sup>2+</sup>) and free radicals, both chlorine (Cl) and hydroxyl (OH). With the process of photo-crosslinking there is the formation of three types of Fe, active and inactive Fe<sup>3+</sup>, and Fe<sup>2+</sup> inactive [C.20-C.33]. Equation (8) represents the polymer matrix, [PVA:FeCl<sub>3</sub>].xH<sub>2</sub>O, exposed to laser λ = 445 nm, a state transition is produced, [Fe<sup>3+</sup>.Cl<sup>-</sup>---PVA---Fe<sup>3+</sup>.OH<sup>-</sup>] + H<sup>+</sup>, by electronic excitation, where main photo-active species interact with PVA and generate hydrogen radical-cation. The species [Fe<sup>3+</sup>.OH<sup>-</sup>] is more active, and photo-chemically less active, known as

iron (III) aqueous,  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ , [C.22-C.23]. The photo-redox process continues for transfer of electrical charges being obtained the photo-crosslinked (recorded image),  $[\text{PVA-OH-Fe}^{2+}]$ , with the production of ferrous chloride ( $\text{FeCl}_2$ ), ferrous hydroxide,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ferric hydroxide,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , hydrogen gas,  $\text{H}_2$ , and chlorine gas,  $\text{Cl}_2$ , [C.17, C.34-C.41] this process darkens the sample film. Lastly, the photo-electrochemical process is performed by a redox reaction. Equation (9) represents chemical reaction simulation, where film is recorded simultaneously with voltage application [C.42-C.44]. The photo-crosslinking process  $[\text{PVA-OH-Fe}^{2+}]$  with humidity and 30 V, with copper electrode (anode) and ferrite electrode (cathode), separated by 5 mm. The electric field contributes to increase diffraction efficiency of the holographic grating recording process  $[\text{PVA-OH-Fe}^{2+}]^*$ . Substances obtained: hydroxides of Fe (II) and Fe (III), chlorides of Cu (II) and Fe (II), and  $\text{H}_2$  and  $\text{Cl}_2$  gas, [C.35-C.37]. By the electronegativity the copper, Cu, replaces the iron atom, Fe, in the system. Apart of the photochemical and electrochemical processes, we note that when the applied electric field the holographic grating recording. It produces a condensation of water located on the grooves of the gratings.

Preparation of PVA- $\text{FeCl}_3$  for holographic recording.

PVA aqueous solution:



aq = solute dissolved in water; s = solid; l = liquid; ↑ = gas.

Ionization of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeCl}_3$ :



Acid solution of ferric chloride:



Polymer matrix with oxidizing agent:

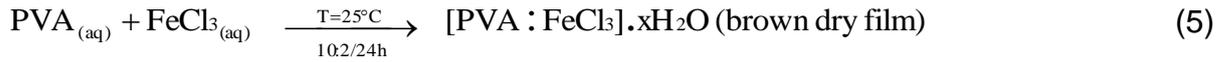


Photo-active of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in acidic medium for holographic recording:

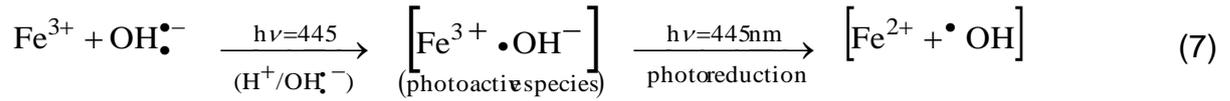
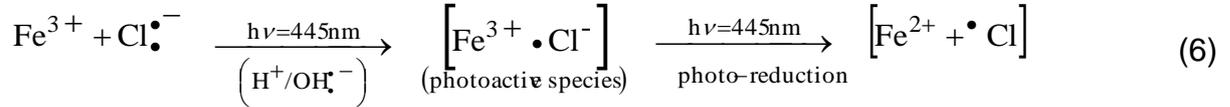
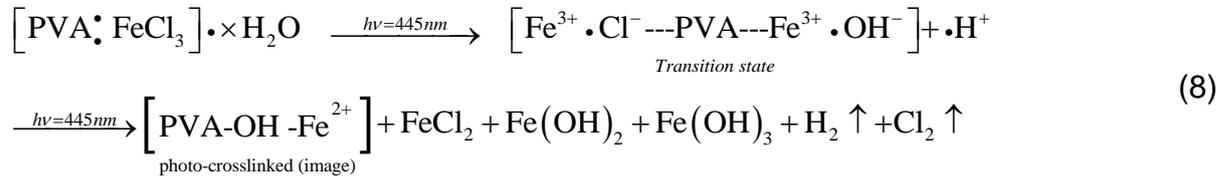


Photo-crosslinking in the film, image recording:



Over all reaction, preparation of the holographic grating with voltage application:

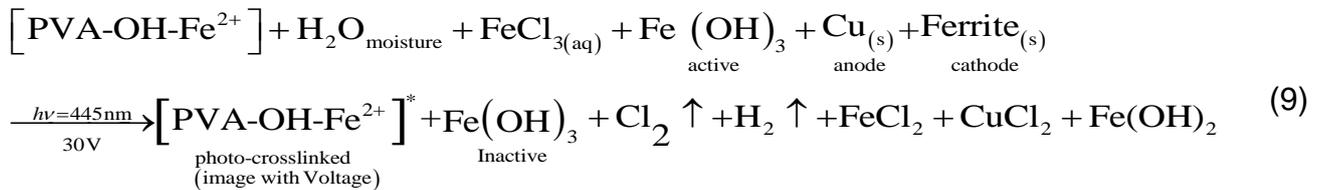
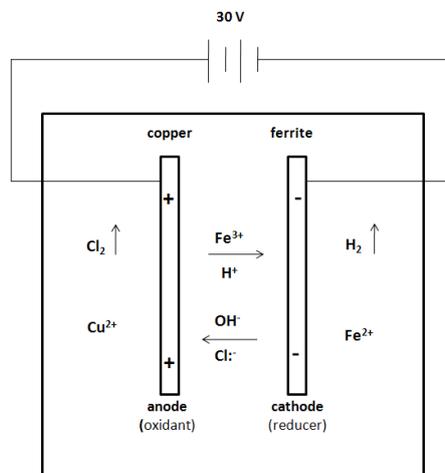


Figure presents a 2D schematic of the vicinity of the copper electrode (anode) and ferrite (cathode) by applying a voltage of 30 V, showing the electrochemical redox process, based in the explaining of the Equation (9).



Holograms formed with PVA and FeCl<sub>3</sub> have two components, phase and amplitude. Generally we know that the phase contributes more significantly to the diffraction efficiency than the amplitude. PVA is a hydrophilic material; the prepared emulsion always has a humidity component that promotes the electrical conduction of the material and gratings recording. If the sample is completely dry, without wetness, the material is not photosensitive. We investigated the diffraction efficiency of holographic gratings made with different concentrations of FeCl<sub>3</sub> dopant. We describe the sample preparation and report the chemical characteristics of the solutions with respect to the FeCl<sub>3</sub> concentration. The experimental results show, as well, the diffraction efficiency with respect to the chemical and physical characteristics of samples, exposure energy, and registration angle of the gratings. The diffraction efficiency of the samples under a voltage applied to the hologram was obtained. We experimentally observed that the dopant concentration affects the characteristics of the samples as: resistivity, pH, and absorbance. The principal chemical mechanism in the samples under an applied DC voltage is the oxide-reduction reaction and photocrosslinking of PVA bonds with the incident energy in holographic recording. The hypothesis on the formation of the grating and the effect of the applied voltage is shown. The values of some important parameters for holographic gratings can be changed in this material by varying the applied voltage. The phenomena involved here are complex as two interrelated behaviors are significant for holographic gratings recorded with and without an applied voltage, an increase in the diffraction efficiency by a factor of 1.3 times. An important point of the gratings with 30 V is the increase in diffraction efficiency that is determined by the factors described in Section C.1, by the process of crosslinking of iron with the photochemical reaction of the reduction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> ion; forming the [PVA-OH-Fe<sup>2+</sup>]\* image, together with condensation of water. The condensation of water on microgrooves, contributes to an increase the diffraction efficiency and generate a small scattering on the diffracted orders, due to the shape and size variation of the micro-droplets. This phenomenon is repeated for all frequencies and concentrations. These are preliminary results; in the future, the material will be characterized in greater depth to determine its nature and whether it is appropriate for use as a photorefractive material. Finally, the principal goal in this work is to use the

metallic halides, which offer a good opportunity for obtaining photoconductive materials using metallic salts and these are inexpensive and easy to manipulate under room conditions.

#### References

- C.1 Willcox, P.J. Microstructure of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 3438–3454.
- C.2 Valentín, J.L.; López, D.; Hernández, R.; Mijangos, C.; Saalwächter, K. Structure of poly(vinyl alcohol) cryo-hydrogels as studied by proton low-field NMR spectroscopy. *Macromolecules* **2009**, *42*, 263–272.
- C.3 Hassan, C.M.; Peppas, N. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2472–2479.
- C.4 Mishra, R.; Rao, K.J. Electrical conductivity studies of poly (ethylene oxide) poly (vinylalcohol) blends. *Solid State Ionics.* **1998**, *106*, 113–127.
- C.5 Awadhia, A.; Patel, S.K.; Agrawal, S.L. Dielectric investigation in PVA based gel electrolytes. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2006**, *52*, 61–68.
- C.6 Trieu, H.H.; Qutubuddin, S. Polyvinyl alcohol hydrogels I. Microscopic structure by freeze-etching and critical point drying technique. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 301–309.
- C.7 Singh, K.P.; Gupta, P.N. Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1023–1029.
- C.8 Londoño, M.E.; Jaramillo, J.M. Dielectric behavior of poly(vinyl alcohol) hydrogels preparing by freezing/thawing technique. *Revista EIA* **2011**, *165*, 132–137.
- C.9 The Chemistry of Ferric Chloride. Available online: <http://www.artmondo.net/printworks/articles/ferric.htm> (accessed on 7 March 2014).
- C.10 Sherman, D.M. Electronic structures of Fe<sup>3+</sup> coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding and magnetism. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12*, 161–175.
- C.11 Sherman, D.M. Molecular orbital (SCF-X-SW) theory of Fe<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>-Mn<sup>3+</sup> charge transfer and magnetic exchange interactions in oxides and silicates. *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 256–261.

- C.12 Sherman, D.M.; Waite, T.D. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near-IR to near-UV. *Am. Mineral.* **1985**, *70*, 1262–1269.
- C.13 Hudson, R.J.; Covault, D.T.; Morel, F.M. Investigations of iron coordination and redox reactions in seawater using <sup>59</sup>Fe radiometry and ion-pair solvent extraction of amphiphilic iron complexes. *Mar. Chem.* **1992**, *38*, 209–235.
- C.14 Richards, D.H.; Sykes, K.W. Ionic association and reaction rates. Part I. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III). *J. Chem. Soc.* **1960**, *1960*, 3626–3633.
- C.15 Balt, S.; Verwey, A.M.A. Electronic spectra and ligand field parameters in chloroaquoiron (III) complexes. *Spectrochim. Mol. Spectrosc.* **1967**, *23*, 2069–2075.
- C.16 Heistand, R.N.; Clearfield, A. The effect of specific swamping electrolyte upon the formation constant of the monochloro iron (III) complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2566–2570.
- C.17 Knight, R.J.; Sylva, R.N. Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 779–783.
- C.18 Silverman, J.; Dodson, R.W. The exchange reaction between the two oxidation states of iron in acid solution. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 846–852.
- C.19 Schugar, H.J. The structure of iron (III) in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3712–3720.
- C.20 Faust, B.C.; Hoigne, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ. Part A Gen. Top.* **1990**, *24*, 79–89.
- C.21 Sherman, D.M. Electronic structures of iron (III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **2005**, *69*, 3249–3255.
- C.22 Budkevich, B.A.; Polikanin, A.M.; Pilipovich, V.A.; Petrochenko, N.Ya. Amplitude-phase hologram recording on FeCl<sub>3</sub>-PVA films. *J. Appl. Spectrosc.* **1989**, *50*, 621–624.

- C.23 Manivannan, G.; Changkakoti, R.; Lessard, R.A. Cr (VI)- and Fe (III)-doped polymer systems as real-time holographic recording materials. *Opt. Eng.* **1993**, *32*, 671–675.
- C.24 Collienne, R.J. Photoreduction of iron in the epilimn ion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* **1983**, *28*, 83–100.
- C.25 Mc Knight, D.M.; Kimball, B.A.; Bencala, K.E. Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science* **1988**, *240*, 637–640.
- C.26 Turner, R.C.; Kathleen, E.M. The ultraviolet absorption spectra of the ferric ion and its first hydrolysis product in aqueous solutions. *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 1002–1009.
- C.27 Evans, M.G.; Santappa, M.; Uri, N. Photoinitiated free radical polymerization of vinyl compounds in aqueous solution. *J. Polym. Sci.* **1951**, *7*, 243–260.
- C.28 Feng, W.; Nansheng, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1137–1147.
- C.29 Bates, H.G.; Uri, N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2754–2759.
- C.30 Mukherjee, A.R.; Ghosh, P.; Chadha, S.C.; Palit, S.R. End group studies in poly (methyl methacrylate) initiated by redox systems containing reducing sulfoxy compounds in aqueous media. *Die Makromol. Chem.* **1966**, *97*, 202–208.
- C.31 David, F.; David, P.G. Photoredox chemistry of iron (III) chloride and iron(III) perchlorate in aqueous media. A comparative study. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 579–583.
- C.32 Nadochenko, V.A.; Kiwi, J. Photolysis of  $\text{FeOH}^{2+}$  and  $\text{FeCl}^{2+}$  in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5233–5238.
- C.33 Balzani, V.; Carassiti, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; Academic Press: London, UK, 1970.
- C.34 Horvath, O.; Stevenson, K. *Charge-Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.

- C.35 Hasinoff Brian, B. The kinetic activation volumes for the binding of chloride to iron (III), studied by means of a high pressure laser temperatura jump apparatus. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1820–1826.
- C.36 Byrne, R.; Kester, D.J. Ultraviolet spectroscopic study of ferric hydroxide complexation. *J. Solut. Chem.* **1978**, *7*, 373–383.
- C.37 Byrne, R.; Kester, D.J. Ultraviolet spectroscopic study of ferric equilibria at high chloride concentrations. *J. Solut. Chem.* **1981**, *10*, 51–67.
- C.38 Polikanin, A.M.; Budkevich, B.A. Photochemical processes in the iron (III) chloride-dye-binder system. *J. Appl. Spectrosc.* **1993**, *59*, 699–704.
- C.39 Oster, G.K.; Oster, G. Photoreduction of metal ions by visible light. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5543–5545.
- C.40 Toshima, N.; Hara, S. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 155–183.
- C.41 Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Diarmid, A.G.; Chiang, A.G.; Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *474*, 578–580.
- C.42 Dutta, P.; Biswas, S.; Ghosh, M.; De, S.K.; Chatterjee, S. The DC and AC conductivity of polyaniline–polyalcohol blends. *Synth. Met.* **2000**, *122*, 455–461.
- C.43 Kukhtarev, N.V.; Markov, V.B.; Odulov, S.G.; Soskin, M.S.; Vinetskii, V.L. Holographic storage in electrooptic crystals. *Ferroelectrics* **1978**, *22*, 949–960.
- C.44 De Oliveira, H.P.; dos Santos, M.V.P.; dos Santos, C.G.; de Melo, C.P. Preparation and electrical and dielectric characterization of PVA/PPY blends. *Mater. Charact.* **2003**, *50*, 223–226.