

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Efecto eléctrico de azopolímeros con
alto contenido de colorantes polares”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. Ana Laura Pérez Martínez

Tutor: Dr. Takeshi Ogawa Murata





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por su asesoría, orientación y confianza que ha depositado en mí durante la realización del presente trabajo.

A la Dra. Guillermina S. Burillo Amezcua, a la Dra. Liudmila Fomina, al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, al Dr. Emilio Bucio Carrillo y al Dr. Omar Morales Saavedra quienes mostraron disponibilidad y objetividad para evaluar el texto escrito.

A CONACYT, por la beca otorgada para mis estudios de posgrado y por el apoyo que recibió el proyecto 34282U “Estructura Electrónica y Luminiscencia de Materiales Basados en Compuestos de Coordinación” a cargo del Dr. Luis Enrique Sansores, así como por el apoyo económico que recibí en la parte final de la investigación.

A la DGEP-UNAM, por la beca complementaria que otorgó durante mis estudios.

Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI), que por el Nivel de Investigador Nacional nivel 3 de mi tutor, el Dr. Takeshi Ogawa Murata, me concedió apoyo económico a través del programa “Ayudante de Investigador”.

A la DGAPA-UNAM, por el apoyo brindado al proyecto IN 102401, “Nuevos Polímeros Orgánicos para Fotónica” 2004, que contribuyó a una parte de esta investigación.

*A **María del Carmen Martínez Soto**, por todo el amor, la
paciencia y las enseñanzas que me ha dado, ¡¡gracias mamá!!.*

*A **Vic**, por todos esos momentos que hemos podido pasar juntos y
que a pesar de la distancia seguimos añorando.*

*A **David**, por su amor, cariño, comprensión y confianza. “Junto a
ti la felicidad se disfruta más”.*

*A mis primas “**Las Ana’s**” con quienes siempre cuanto “una
para todas y todas para una”.*

*A la **Dra. Ma. del Pilar Carreon Castro** por su apoyo y
confianza.*

*A mis amigos: **Gus, Jim, Clao, Andy, Mao y Adrián** por el
tiempo compartido, juntos en las buenas y en las malas...*

Índice

<i>Capítulo I: <u>Introducción</u></i>	1
I.1 Fotónica	2
I.2 Materiales en para fotónica	3
I.2a Materiales orgánicos para fotónica	5
I.2b Los colorantes y su relación con la ONL	5
I.2c Cromóforo con grupos aceptor y donador	9
I.3 Guías de onda	10
I.4 Óptica no lineal ONL	11
I.4a La luz a través de un medio	12
I.4b Generación del segundo armónico (SHG)	15
I.5 Los polímeros en la ONL	19
I.6 Descarga corona (poling)	20
I.7 Ventajas de usar un sistema entrecruzado	21
I.8 Fenómeno de relajación	22
I.9 Depósito por giro (spin coating)	22
1.10 Tipos de transiciones electrónicas	24
1.11 Tipos de cambio en la absorción	24
<i>Capítulo II: <u>Desarrollo experimental</u></i>	26
Síntesis de los materiales	27
II.1 Síntesis y preparación de los polímeros	28
II.1a Síntesis de los monómeros	29

II.1b Polimerización	34
II.1c Fraccionamiento de los polímeros	35
II.2 Preparación de las películas	36
II.2a Preparación y limpieza del sustrato	36
II.2b Preparación de la solución polimérica	37
II.2c Preparación del sustrato, formación de la película y secado	39
II.3 Orientación de los polímeros	41
II.3a Equipo	42
II.3b Proceso de orientación	44
II.4 Reticulación	48
II.4a Sistema y equipo	49
II.5 Estabilidad térmica y temporal	50
II.5a Estabilidad Temporal	50
II.5b Estabilidad térmica	50
Capítulo III: <u>Resultados y Discusión</u>	52
III.1 Espesor de películas	53
III.2 Condiciones óptimas para la técnica de “poling”	53
III.3 Entrecruzamiento	69
III.4 Relajación	74
III.4a Relajación temporal	74
III.4b Relajación térmica	76
III.4c Relajamiento en películas orientadas y entrecruzadas	84
Capítulo VI: <u>Conclusiones</u>	90
<u>Bibliografía</u>	92

Capítulo I: Introducción

En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones en materiales orgánicos que presentan propiedades ópticas no lineales, esto debido a que son considerados como la base tecnológica para aplicaciones en *fotónica*. [1-5].

De la misma forma que el microprocesador revolucionó la electrónica a partir de 1971 [4], la manipulación de información basada en las ciencias ópticas está a punto de convertirse en el motor de la próxima ola de innovaciones tecnológicas. La *fotónica* (*control, generación y transmisión de la luz láser*) tiene aplicaciones en casi todos los sectores industriales: tecnologías de la imagen, de la información y telecomunicaciones, del sector industrial y de la salud.

La electrónica funciona a base de flujos *electrónicos*, y es el principio con el cual trabajan los aparatos correspondientes (radio, televisión, teléfonos, computadoras, etc.). Por otro lado, la *fotónica* funciona a base de flujo de partículas conocidos como *los fotones*. Algunos aparatos clásicos como lo son las cámaras fotográficas, telescopios, microscopios y otros más recientes como los lectores de códigos de barras de CD's, los apuntadores láser, etc. Las pantallas de las computadoras y notebooks, los proyectores de video, las cámaras fotográficas digitales, etc. La mayoría de estos aparatos que combinan una parte electrónica y otra fotónica son conocidos como aparatos opto-electrónicos y se consideran aparatos en transición en el mundo de la electrónica hacia una generación de aparatos de alta tecnología que funciona a base de control de la luz o fotones (instrumentos puramente fotónicos)

I.1 Fotónica

La fotónica es la ciencia que investiga y desarrolla la tecnología asociada principalmente con la generación y el control de la luz laser, cuya unidad cuántica es el fotón. Su propósito principal es la transmisión y manipulación de información configurada, usando los fotones como portadores de datos e instrucciones. El rango de aplicaciones de la fotónica se extiende desde la generación de energía hasta la generación y detección en procesos de telecomunicaciones vía fibra óptica.

Por ejemplo, al requerirse cada vez una mayor transferencia de información, los conductores electrónicos quedarán saturados después de cierto número de procesos y operaciones lógicas, sin embargo, con las fibras ópticas, es posible controlar la información con fotones moviéndose a la velocidad de la luz. Donde la alta capacidad de transmisión de estos dispositivos permite enviar una gran cantidad de información por la misma fibra óptica simultáneamente, esto representa una enorme ventaja con respecto a los cables electrónicos, pues basta con controlar la frecuencia y codificación de la información para potenciar enormemente las posibilidades de transferencia de información.

Uno de los retos más importantes de la fotónica es la computación óptica. Actualmente las computadoras personales no pueden realizar más allá de 3.000.000.000 operaciones por segundo, pareciendo, en ocasiones, aún a esta velocidad, lentas, estando ya cerca del límite de velocidad de corrientes electrónicas. Por otra parte, usando fotones se puede aumentar en gran medida la velocidad de cálculos, hasta un millón de veces más rápido. Por ejemplo, el desarrollo de un modulador óptico a base de silicio, operando a una frecuencia de 1GHz, 50 veces más elevada que los precedentes records. [4].

El hecho de que los fotones pueden cruzar sin interferir entre sí, es una de las propiedades más importantes que estas partículas poseen, lo cual puede resultar muy útil en transmisión codificada de información. Otro ejemplo interesante que presenta un gran potencial en aplicación fotónica, son los discos duros para computadores basados en cadenas poliméricas capaces de almacenar una gran cantidad de información ya sea en forma de memoria holográfica o bien grabada por codificación

binaria con rayos laser, estos dispositivos pueden almacenar el equivalente a 27 DVD's actuales en una fina película del tamaño de un CD normal. Los datos podrán ser almacenados en imágenes holográficas con capacidad de empaquetamiento de información mayor a 128 gigas.



Fig. I.1: Discos Compactos

La sustitución de instrumentos electrónicos por instrumentos fotónicos en los procesadores representa un gran desafío tecnológico, ya que la concepción y realización de nuevos tipos de transistores, componentes de memoria y circuitos ópticos capaces de utilizar en forma óptima a los fotones, aprovechando tanto sus propiedades de partícula como las propiedades ondulatorias electromagnéticas de la luz, presentan aun importantes problemas por resolver para lograr una alta eficiencia de funcionamiento fuera del laboratorio. Usualmente se concibe la realización de estos instrumentos fotónicos en el formato de guías de onda.

I.2 Materiales para fotónica

Las ciencias óptica, en particular la óptica no lineal ha tenido un desarrollo muy acelerado en los últimos años, principalmente con la invención del laser, esto aunado con el desarrollo de materiales avanzados tanto orgánicos como inorgánicos han abierto la posibilidad de observar efectos ópticos no lineales con una gran eficiencia .

Por estas razones, el desarrollo de materiales con una gran disponibilidad de fabricación y eficientes para dar una respuesta óptica no lineal de manera inmediata, ha sido una prioridad para la ingeniería de materiales. Dado el bajo costo de fabricación de compuestos orgánicos, la mayoría de los científicos, especializados en esta temática, se han avocado al estudio y desarrollo de estos, tomando como parámetro de referencia los compuestos inorgánicos y sus respuestas ópticas.

El estudio de la ONL en compuestos inorgánicos representó la base para el entendimiento físico de la ONL y el desarrollo de la fotónica en moléculas orgánicas (como polímeros, cristales líquidos, materiales so-gel-híbridos, etc.)

A partir del desarrollo de la tecnología del laser se han desarrollado estudios significativos en diferentes materiales, tanto inorgánicos como orgánicos, para su uso

en ONL. La mayoría de los científicos se han avocado al estudio en materiales orgánicos tomando como referencia los compuestos inorgánicos y la virtuosidad de su naturaleza. Parece ser que el estudio de la ONL de los compuestos inorgánicos dio una breve introducción y la base del desarrollo de la fotónica de moléculas orgánicas y polímeros.

Algunos de los materiales inorgánicos que condujeron al desarrollo de la ONL son: niobato de litio (LiNbO_3), niobato de potasio (KNbO_3), titanato de bario (BaTiO_3), iodato de litio (LiIO_3), borato de β -bario ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, que se abrevia BBO), etc., así como una gran variedad de semiconductores como arsenuro de galio (GaAs), sulfuro de cadmio (CdS), selenurio de cadmio (CdSe), arsenurio de cadmio germanio (CdGeAs_2), óxido de zinc (ZnO). Desde el punto de vista de aplicación el LiNbO_3 surgió como uno de los materiales más interesantes para ONL, debido a que los dispositivos de guía de onda construidos con este material, son compatibles con el acoplamiento de diodos laser y con guías de onda opto-electrónicas diseñadas para comunicación y modulación óptica. Los cristales de BBO han sido utilizados con gran eficiencia para la generación de armónicos de diferentes frecuencias ópticas y para la construcción de osciladores paramétricos ópticos (OPO's).

Los materiales para *ópticos no lineales* han demostrado ser los medios propicios para realizar funciones de fotónica, sus propiedades de generar nuevas frecuencias ópticas, de modular y refractar luz, de transmitirla acorde al índice de refracción del material, entre otras, los convierten en la parte central o modular de los dispositivos fotónicos.

Los sistemas de almacenamiento óptico usan un haz de luz laser para leer y escribir datos. El diodo de laser cotidiano de luz roja/infrarroja (790 nm) almacena alrededor de 10^8 bits/cm². Diodos laser verde/azul (500 nm) permiten densidades de almacenamiento mayores; de manera que la tendencia esta guiada hacia la producción de materiales que dupliquen la frecuencia de diodos de laser de longitud de onda corta. La duplicación de la frecuencia se puede usar, también, en la generación de luz coherente en regiones espectrales longitud de onda baja, donde los dispositivos laser no pueden operar. Todo lo anterior un material con propiedades no lineales de primer orden lo podría desempeñar.

1.2a Materiales orgánicos para fotónica

En los últimos años se ha incrementado el interés por los materiales orgánicos con propiedades ONL, esto debido a que presentan gran versatilidad y son fácilmente adaptables para usos particulares. Un material ideal que podría tener usos potenciales en dispositivos fotónicos no lineales debe poseer una combinación de características fisicoquímicas, las cuales se enumeran a continuación [24]:

1. Gran eficiencia en la producción de algún efecto óptico no lineal, por ejemplo alta conversión del segundo armónico (SHG).
2. Un alto umbral de resistencia al daño del laser.
3. Respuesta óptica rápida.
4. Flexibilidad arquitectónica para diseño molecular y morfología.
5. Capacidad de ser procesado en forma de cristales, películas delgadas, etc.
6. Transparencia óptica.
7. Fácil fabricación (síntesis con reactivos no costosos).
8. No toxico.
9. Alta resistencia a fuerzas mecánica y estabilidad térmica.

Comparados con los materiales para ONL inorgánicos los compuestos orgánicos pueden satisfacer muchos de estos requisitos; pero hay también algunas desventajas de estos materiales como lo es la estabilidad ambiental, estabilidad mecánica, funcionamiento a baja o altas temperaturas, mientras que un material inorgánico funde alrededor de 1000 °C, un orgánico la presenta muy por debajo de éste valor. Sin embargo, debido a que los materiales orgánicos ofrecen una gran amplitud de posibilidades para realizar modificaciones químicas, la mayoría de estos inconvenientes se pueden solucionar. Las recientes investigaciones en ingeniería molecular sugieren que los materiales orgánicos poseen mejores propiedades para ONL, comparados con los materiales inorgánicos, por lo que se puede anticipar su gran potencial práctico, para la realización de dispositivos fotónicos a bajos costos de producción.

1.2b Los colorantes y su relación con la ONL

Desde 1964 diferentes grupos de investigadores han reportado sus trabajos de ONL, en específico la generación del segundo armónico (SHG), que es conocido como un

efecto óptico no lineal de primer orden (1-ONL), el cual se había observado en diferentes compuestos orgánicos; sin embargo fue hasta 1970 [14] cuando Davydov y colaboradores reportaron una fuerte SHG en un compuesto orgánico que contenía un grupo aceptor y otro donador de electrones unidos por un anillo de benceno. Este descubrimiento creó el entendimiento básico de las estructuras orgánicas que pueden presentar grandes efectos de SHG y despertó gran interés en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que presentaban éste fenómeno, éste tipo de materiales son en la actualidad los compuestos más frecuentes estudiados [9].

Dentro de la ciencia del color se han dado diversas explicaciones del origen de éste, existe en especial una teoría que ayuda a entender este fenómeno mediante el estudio de colorantes orgánicos, los cuales poseen también aplicaciones en ONL. Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medios ácidos, neutros o básicos, que poseen una estructura molecular no saturada. Es decir son electrónicamente inestables y por eso absorben energía a una determinada longitud de onda. De acuerdo con O. N. Witt (1867)[14] un compuesto presenta color debido a la presencia de grupos funcionales llamados *cromóforos*, y por tanto estos grupos son los responsables de la absorción de la luz, y deben de estar unidos a un sistema de dobles enlaces conjugados[⚡]. Los grupos cromóforos son compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia por eso absorben y rechazan luz al unirse por ejemplo con un anillo de benceno, naftaleno o antraceno (anillos insaturados) refuerzan la absorción de la radiación. Algunos ejemplos de los cromóforos más comunes se presentan en la siguiente figura. I.2



Figura I.2 estructura químicas de algunos grupos cromóforos

[⚡] Químicamente un sistema conjugado hace referencia a átomos unidos por medio de enlaces covalentes, teniendo alternativamente enlaces sencillos y dobles (por ejemplo C=C-C=C-C). Este tipo de sistemas se caracterizan por tener una deslocalización de electrones dando estabilidad y baja la energía total a la molécula.

Los sistemas conjugados están a menudo presentes en los cromóforos, en los polímeros coloridos o que brillan intensamente en la oscuridad y son causados generalmente por los sistemas conjugados del anillo con los enlaces tales como C=O y N=N además de los enlaces C-C.

En general es necesario que las moléculas contengan grupos *auxóchromos*, que son los responsables de la fijación al material a teñir y son capaces de fijar la molécula del colorante así como de reforzar el papel de los cromóforos mismos. Algunos ejemplos de grupos auxóchromos son: -NH₂, -NR₂, -NO₂, -CH₃, -OH, -OR, -Br, -Cl, entre otros, donde algunos de estos grupos son donadores de electrones, como el -NH₂ y otros aceptores de electrones, como el -NO₂ o el -Br.

Si se conoce la longitud de onda en la que un compuesto ó material absorbe luz en forma máxima, se puede entonces predecir el color que presentará. El color que presenta un compuesto, normalmente corresponde al color complementario del que absorbe. En la tabla (I.I), se detallan los intervalos del espectro electromagnético correspondientes a cada color y sus colores complementarios.

Tabla I.I: Relación entre la Longitud de Onda de la Luz Absorbida y el Color Observado. [28,29]

Longitud de Onda de Máxima Absorción Óptica [nm]	Color Absorbido	Color Observado (Complementario)
100 – 380	Ultravioleta	-----
380 – 420	Violeta	Verde – Amarillo
420 – 440	Azul – Violeta	Amarillo
440 – 470	Azul	Naranja
470 – 500	Azul – Verde	Rojo
500 – 520	Verde	Púrpura
520 – 550	Verde – Amarillo	Violeta
550 – 580	Amarillo	Azul – Violeta
580 – 620	Naranja	Azul
620 – 680	Rojo	Azul – Verde
680 – 780	Púrpura	Verde
780 – 1*10 ⁶	Infrarrojo	-----

Un compuesto puede presentar color por diversas causas relacionadas con su estructura cristalina ó molecular, sin embargo es común que los compuestos orgánicos que son coloridos presenten una alta conjugación en su estructura molecular.

Mientras más conjugada sea una molécula, mayor será su longitud de onda de absorción, debido a que la conjugación produce una disminución de la brecha energética entre el HOMO y el LUMO ($\lambda \propto 1/E$), figura I.3.^[30]

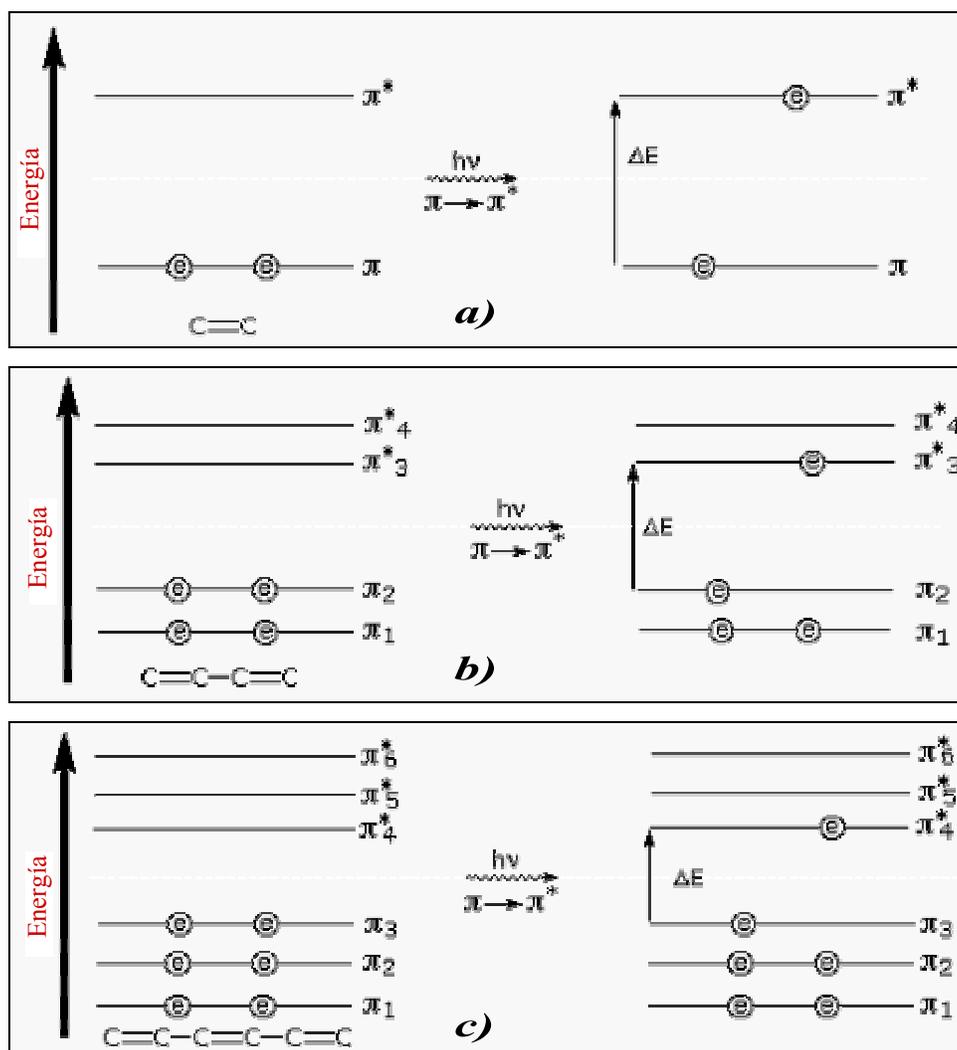


Figura 1.3: Efecto de la conjugación sobre la brecha energética entre HOMO y LUMO.^[30]

a) Molécula poco conjugada por lo que la brecha energética es amplia, para b) la molécula tiene una mayor conjugación reduciendo su brecha energética y para un sistema sumamente conjugado c) hay una disminución en la distancia entre HOMO y el LUMO.

Una molécula es más conjugada mientras más *dobles* y/o *triples enlaces* contenga (enlaces π), en forma alternada con enlaces sencillos (enlaces σ); si ésta secuencia de enlaces dobles y/o triples con enlaces sencillos no existe, la conjugación se romperá debido a que la resonancia de los enlaces π no puede existir de esta forma.

Si existen átomos con pares electrónicos libres (como el oxígeno, nitrógeno, halógenos, azufre, etc.), estos también contribuyen a la conjugación de la molécula, ya que dichos pares electrónicos libres (electrones en orbitales n) pueden resonar también con los electrones de los enlaces π .^[31]

En las últimas tres décadas un gran número de cromóforos orgánicos con diversas estructuras y propiedades han sido descritas y se ha logrado un gran entendimiento de los procesos involucrados para producir efectos en óptica no lineal, por ejemplo en la última década se han patentado y publicado varios miles de cromóforos orgánicos para aplicación en ONL. Con esto, el avance en la comprensión y optimización referente a la relación que existe entre la estructura y el comportamiento de los cromóforos ha progresado asombrosamente.

La síntesis de nuevos y mejorados compuestos orgánicos para la realización de dispositivos fotónicos parece ser inevitable, efectivamente hay un gran avance en materiales orgánicos y poliméricos, específicamente por lo largo de sus cadenas y su rápida no linealidad electrónica, sin embargo, el construir cualquier dispositivo fotónico no es una tarea trivial, por lo que el trabajar en equipos multidisciplinarios donde la solución de múltiples problemas se pueda realizar en forma más eficiente por diversos expertos, es lo más recomendable.

1.2c Cromóforos con grupos aceptor y donador

Los colorantes al aumentar el grado de su conjugación o extendiendo el tamaño del cromóforo o bien agregando grupos donadores o aceptores de electrones, pueden disminuir la frecuencia y desplazar su absorción del ultravioleta al visible. Al agregar los grupos aceptores o donadores disminuyen la frecuencia ya sea por conjugación propia o al incluir orbitales π de anti-enlace con cierta orientación de forma tal que puedan interactuar fuertemente con el sistema π . En la tabla I.II se muestran algunos ejemplos de grupos aceptores y grupos donadores.

Tabla I.II: Grupos aceptores y donadores más comunes

Grupos donadores		Grupos aceptores	
$\text{—}\ddot{\text{N}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	Amina terciaria	—NO_2	Nitrato
$\text{—}\ddot{\text{N}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix}$	Amina secundaria	$\text{—C}\equiv\text{N}$	Cianuro
—NH_2	Amina primaria	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}\text{—O—R}$	Sulfito de alquilo
$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—R}$	Alcóxido	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—H}$	Carboxilato
$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$	Hidróxido	—N=O	Nitrito

I.3 Guías de onda

En la actualidad se ha podido aceptar la descripción de la luz como una entidad dual, que se puede comportar como partícula o como onda, para frecuencias muy grandes el término que domina es el correspondiente a las partículas, mientras que para frecuencias muy pequeñas, el que domina es el correspondiente a ondas. Sin embargo, con frecuencias moderadas en el rango visible los dos términos son comparables, por lo que ambos contribuyen *simultáneamente*. Así, para los fenómenos macroscópicos de reflexión, refracción, interferencia y difracción, la radiación se comporta como si fuera onda, mientras que para otros fenómenos microscópicos, en que se ven involucradas interacciones entre la radiación y los átomos de sustancias, la radiación se comporta como si fuera una partícula. La luz posee entonces una naturaleza dual.^[15]

De manera muy general se puede describir a una guía de onda (figura I.4) como un dispositivo que conduce luz, y dado la dualidad onda/partícula existe la posibilidad de transportar fotones en dispositivos fotónicos de manera análoga a

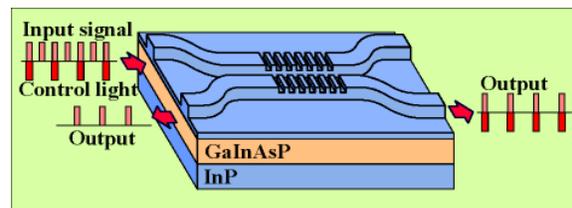


Fig I.4. Ejemplo de una guía de onda.

la electrónica. Las guías de onda están, en general, construidas de materiales con propiedades de ONL, con el fin de que no sean simples transportadores de luz sino que causen algún efecto durante el transporte y se pueda obtener alguna respuesta ya sea para amplificar o bien controlar a la luz confinada dichos dispositivos, en la actualidad

existen un gran número de investigadores trabajando sobre el diseño de estos dispositivos. Cuando un compuesto es seleccionado para la creación de un dispositivo es porque ha comprobado tener un alto potencial de funcionalidad. El proceso de ONL de primer orden (SHG) que convierte una onda electromagnética de frecuencia ω a una del doble de la frecuencia (2ω), es una técnica utilizada para obtener un rayo laser con el doble de frecuencia con propiedades de coherencia en regiones espectrales donde la operación del laser original (fundamental) no puede operar. Actualmente existen en el mercado sistemas laser de estado sólido con frecuencias duplicadas en regiones del verde-azul y ultra-violeta. Existe un gran interés en minimizar las dimensiones de éste tipo de laser para aplicaciones de baja energía, por ejemplo, para fuentes de luz necesarias para los reproductores de CD. Una alternativa para realizar esto, la presentan las *guías de onda* ópticas ya que son favorables para confinamiento de luz y para lograr cambios de frecuencias por SHG.^[24] dentro de estos sistemas (ver figura I.5).

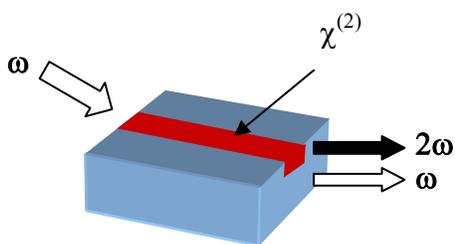


Fig.I.5. Guía de onda con un canal con propiedades de ONL para la propagación del SHG

I.4 Óptica no lineal

Normalmente la presencia de un campo óptico débil no afecta al medio molecular con el cual interacciona de forma remarcable. Al propagarse el campo a través de la materia esta se comporta de forma discreta y se da un fenómeno de óptica lineal (refracción o absorción), al presentarse un campo muy intenso (como el de un laser) el medio se modifica significativamente mostrando una sensibilidad al campo.

La luz generada por fuentes comunes se propaga de manera lineal a través de medios homogéneos y transparentes, así pues ni las propiedades ópticas del material ni las propiedades de la luz (frecuencia e intensidad) se ven afectadas o transformadas. Sin embargo existen ocasiones en que la luz, específicamente la radiación laser, modifica las propiedades del medio como el índice de refracción y la absorción, al pasar a través del

material, a su vez el material puede modificar algunas características del haz como su amplitud y generar radiación a otras frecuencias ópticas (generación de armónicos ópticos), en estas situaciones se dice que es un fenómeno óptico no lineal (ONL). Estos fenómenos se descubrieron a partir de la invención del laser, debido a la modificación de las propiedades ópticas de un material, por interacción simultánea con una o varias fuentes de radiación emitidas por laseres.

I.4a La luz a través de un medio

La materia es un sistema molecular que posee cargas eléctricas que pueden interactuar con una onda electromagnética de manera que el campo eléctrico relacionado con la luz ejerce una fuerza sobre las cargas de la materia y sobre los dipolos de los átomos y moléculas provocando una vibración o una aceleración, por tal motivo la luz emitida, después de pasar por el material, tendrá ciertas modificaciones que dependerán del mecanismo que suceda durante la propagación de ésta a través del medio.

Al incidir un rayo de luz en el material puede suceder que la frecuencia del rayo sea igual a una frecuencia de transición entre dos niveles de energía del material, dando como resultado una emisión de luz o una absorción de la radiación (fluorescencia o fosforescencia). Sin embargo si la frecuencia del campo electromagnético no corresponde a la frecuencia de resonancia del material lo que sucederá es un desplazamiento de la distribución normal de las cargas eléctricas presentes en el medio, esto es lo que se conoce como una polarización inducida, este segundo fenómeno no presenta un intercambio o pérdida de energía y es lo que da el origen a los efectos ópticos no lineales. La luz tiene un campo eléctrico (E) que al interactuar con las cargas del material, como ya se comentó, se da un desplazamiento de la densidad electrónica del núcleo lo cual resulta como un dipolo inducido con momento μ , lo anterior para campos pequeños, se representa como sigue

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E \quad \text{ec I.1}$$

Donde α es la *polarizabilidad lineal* del material. Este parámetro es una medida del grado de desplazamiento de los electrones bajo la presencia de un campo eléctrico (E).

Una respuesta lineal del material será aquella radiación que se reemite con la misma frecuencia (ω) que la de la radiación incidente (ver figura I.6/a) y una respuesta no lineal será cuando la reemisión de la luz por medio del material tiene una frecuencia diferente, por ejemplo del doble (2ω) (ver figura I.6/b) o triple (3ω) de la frecuencia incidente. En los casos de respuestas no lineales se clasifican como generación del segundo (2ω) o tercer orden (3ω) y se denominan generación del segundo o tercer armónico dependiendo del caso.

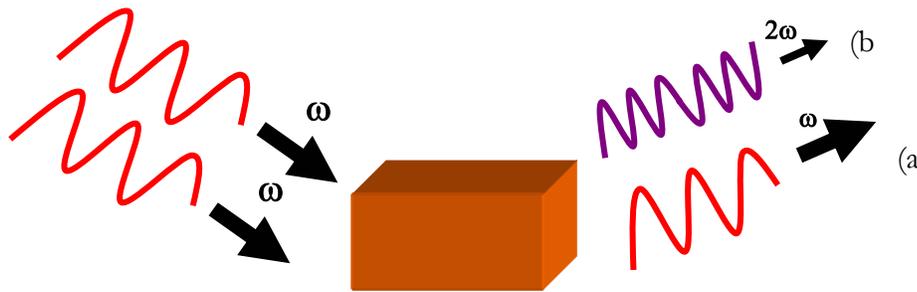


Figura I.6 Procesos ópticos a) lineales y b) no lineales de primer orden (1-ONL).

En el caso de tener una respuesta óptica no lineal en el material, debido a la interacción de la luz laser se hace uso de una serie de potencias (ec.I.2) para expresar el cambio inducido en el momento dipolar molecular en un material con propiedades:

$$P(E) = \alpha E + \beta E E + \gamma E E E + \dots + \dots \quad \text{ec I.2}$$

donde

p es la polarización electrónica

E campo eléctrico aplicado

α es la polarizabilidad lineal

β es la hiperpolarizabilidad cuadrática

γ es la hiperpolarizabilidad cúbica

Ahora bien si el material tiene un arreglo existirá una polarización macroscópica en el bulto del material (ec.I.3), que se puede expresar de la siguiente forma

$$P(E) = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots + \dots \quad \text{ec I.3}$$

$\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad macroscópica, este parámetro tiene una relación directa con los correspondientes términos moleculares (α, β y γ), estas relaciones son debidas a correcciones de interacciones moleculares.

Analizando la ec. I.3, el primer término se refiere a efectos de óptica lineal, el segundo término corresponde a los siguientes fenómenos (por ser el primer término no-lineal, χ^2 representa los términos no-lineales de primer orden):

- *Generación de segundo armónico*
- *Suma de frecuencias*
- *Diferencia de frecuencias*
- *Rectificación óptica*
- *Efecto Pockels*

Y el tercer término involucra (la óptica no-lineal de segunda orden):

- *Generación de tercer armónico*
- *Absorción de dos fotones*
- *Autoenfocamiento*
- *Efecto Kerr*

Como ya se comentó los efectos de ONL se presentan con campos electricos de radiación laser comparados con los valores de los campos eléctricos interatómicos, los campos utilizados para estos efectos se encuentran del orden de 10^3 a 10^6 V/cm y con unas frecuencias que oscilan entre 10^{15} y 10^{18} Hz, lo que significa que se está trabajando en el frecuencias de radiación visible (4×10^{14} Hz- 8×10^{14} Hz) y ultravioleta (8×10^{14} Hz- 3×10^{15} Hz)⁽⁶⁾.

I.4b Generación del segundo armónico (SHG)

A éste efecto se le conoce como SHG por sus siglas en inglés (*second-harmonic generation*), en este momento es pertinente mencionar que en el presente trabajo sólo se estudia el fenómeno de primer orden en el campo eléctrico como fenómeno de ONL, motivo por el cual se hará énfasis en el.

La polarización se puede ver como un vector que tiene la misma simetría que el vector del campo eléctrico (incluyendo la inversión de signo). Por ejemplo, considerando un medio isotrópico[Ⓢ] y centrosimétrico, así pues, la polarización no lineal de primer orden será:

$$P(E) = \chi^2 E^2 \quad \text{ec I.4}$$

Si se aplica una inversión de signo en la dirección del campo eléctrico, se tiene que:

$$P(-E) = \chi^2 (-E)(-E) \quad \text{ec I.5}$$

o bien

$$P(-E) = \chi^2 E^2 \quad \text{ec I.6}$$

De esta manera se obtendría que:

$$P(E) = P(-E) \quad \text{ec I.7}$$

Lo cual es una contradicción a menos que $\chi^2=0$ de tal forma que para estos medios no existiría SHG.

Para sistemas anisotrópicos, el término dominante de la polarización no lineal es generalmente el de primer orden. Por esta razón una condición para el estudio del segundo armónico es que el material a estudiar sea anisotrópico y no centrosimétrico.

La generación de suma de frecuencias (ver ec. I.8), en el cual se suman dos ondas de luz con ω_1 y ω_2 dando como resultado una onda con longitud ω_3 , tiene un caso especial que se presenta cuando ambas ondas de luz tienen la misma frecuencia ω ($\omega = \omega_1 = \omega_2$) e inciden sobre un material, con propiedades de ONL de primer orden, resultando generación del doble de la frecuencia ($2\omega = \omega_3$) (ver figura I.6-b).

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad \text{ec I.8}$$

[Ⓢ] *Isotropía, propiedad de ciertos cuerpos donde uno o más parámetros no dependen de la dirección en que éstos sean medido, por ejemplo el índice de refracción y la polarización.*

En el grupo donde se desarrolla el presente trabajo existe un especial interés en el estudio de *Materiales Orgánicos*, específicamente en *Materiales Orgánicos-Poliméricos*. Los polímeros que se estudian han sido sintetizados y funcionalizados, con especial interés para que cumplan con los requisitos para observar fenómenos en ONL.

Como se había mencionado anteriormente, los colorantes son moléculas claves para obtener respuestas en ONL de primer orden, por contener regiones de distribución electrónica de carga deslocalizada (sistema π conjugado), permitiendo una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula, ahora bien, al agregarle grupos donadores y aceptores de electrones a cada extremo de la molécula se modificara la distribución electrónica.

En general, se describen en la literatura a las estructuras más efectivas para ONL de primer orden aquellas que están constituidas por un grupo **donador (D)** y otro **aceptor (A)** de electrones, unidos en las terminales opuestas de un sistema π conjugado. (ver figura I.7)

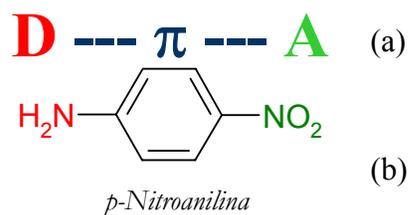


Fig.I.7.(a) Ejemplo de la estructura de una molécula simple para aplicación en ONL.(b) En el caso de la *p*-nitroanilina el $-NH_2$ funciona como grupo donador y el $-NO_2$ como grupo aceptor de electrones unidos por un sistema π conjugado (anillo de benceno).

El grado de redistribución de densidad electrónica es medido por el momento dipolar μ y la facilidad con que esta se da ante la presencia de un campo eléctrico, se denomina hiperpolarizabilidad β . El carácter ONL de las moléculas orgánicas puede aumentar al incrementar la longitud de conjugación y por el uso apropiado de grupos aceptores y donadores de electrones.

Levine y Oudar, así como Chemla demostraron la importancia del momento dipolar cuando calcularon la magnitud y señal de la hiperpolarizabilidad β del nitrobenzeno, la anilina y para la p-nitroanilina (ver figura I.8). En la tabla I.III se enlistan los valores de β para cada una de las estructuras moleculares donde claramente se nota la influencia intermolecular de los grupos donador-aceptador en el momento dipolar.

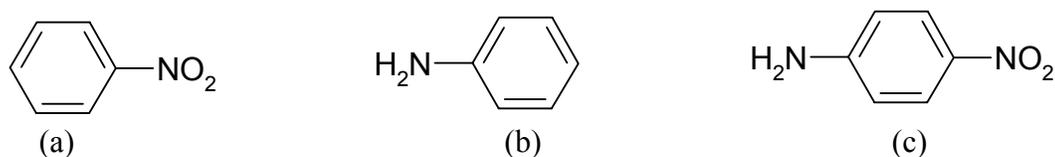


Fig I.8. Importancia de los grupos donador-aceptador en la magnitud de la hiperpolarizabilidad (a) nitrobenzeno, (b) la anilina y para la (c) p-nitroanilina

Tabla I.III. Hiperpolarizabilidades del nitrobenzeno, anilina y p-nitro anilina

Molécula	Momento bipolar (D)	β (10^{-30} esu [*])	Longitud de onda (μm)
Nitrobenzeno	3.93	1.97	1.318
		2.20	1.06
Anilina	1.56	7.9	1.318
		1.10	1.06
p-nitro anilina	6.29	21.1	1.318
		34.5	1.06

La posición de los grupos donador-aceptador en la p-nitro anilina la convierte en una molécula no centro-simétrica[⊖], las características de los grupos aceptador y donador de electrones resulta en una transferencia de carga, todo esto en conjunto provoca que esta molécula muestre una hiperpolarizabilidad β considerable debido a la gran distribución asimétrica de carga dada por la disposición de los electrones π en la molécula.^[9]

Por lo descrito anteriormente se puede ver la importancia de la estructura molecular, pues dependerá la magnitud de la hiperpolarizabilidad β y por tanto la calidad de la molécula para aplicaciones en ONL. En las tablas I.IV [26] se muestran algunos grupos

* esu es una unidad electrostática que para β en Sistema Internacional equivale a ($\text{C}^3\text{m}^3/\text{J}^2$).

⊖ sin centro de simetría.

funcionales usados comúnmente para estudios de ONL, a los cuales se les puede agregar el sistema donador-aceptor de la tabla I.V para materiales ONL.

Tabla I.IV Sistemas con enlace π

Bencenos	
Estilbenos	
Azo-bencenos	
Tolanos	
Fenil tiofenos	
	$n, m = 1, 2, \dots$
Polienos	
	$n = 1, 2, \dots$

Tabla I.V Donadores y Aceptadores de electrones

Donadores		Aceptadores	
Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Amino	$\text{H}_2\text{N}-$	Nitro	$-\text{NO}_2$
Dialquilamino	$\text{R}_2\text{N}-$	Ciano	$-\text{CN}$
Difenilamino		Dicianoetenil	
Metoxi	$\text{H}_3\text{CO}-$	Tricianoetenil	

I.5 Polímeros para ONL

El estudio de propiedades ONL en materiales poliméricos se basó en un principio en sistemas cristalinos de diacetilenos, y rápidamente se extendió a materiales monocristalinos. En ambos casos, el origen del carácter NL se debe a la naturaleza de la molécula y en gran parte a la estructura del polímero. Los polímeros con grupos cromóforos son una de las aproximaciones más prometedoras en el desarrollo de nuevos materiales para estas aplicaciones. En general existen tres estructuras polímeros para aplicación en ONL de primer orden, a continuación se presenta en orden creciente de estabilidad de la actividad de ONL:

1. *Dispersiones*, son agregados de moléculas que poseen actividad ONL sin una unión química (materiales receptor-huésped)(fig I.11-a)
2. Por unión *covalente* de los cromóforos a la cadena del polímero, en donde el cromóforo tiene las propiedades de ONL y pueden estar como grupos colgantes o incluidos en la cadena principal del polímero. (fig I.11-b)
3. Por *entrecruzamiento* de tipo covalente. (fig I.11-c)

Los polímeros son materiales que favorecen la aplicación a la ONL por su buena calidad óptica y la gran versatilidad en síntesis química que presenta para obtener mejores respuestas ONL. Si se habla acerca de aspectos favorables para usar este tipo de materiales se pueden mencionar varias ventajas como lo son: bajos costos de producción comparados con los cristales inorgánicos, buena calidad ópticas (índice de refracción, transparencia, no linealidad óptica) y estabilidad física mecánica y térmica) así como estabilidad química.

I.6 Descarga corona (poling)

Algunos de los inconvenientes al usar materiales poliméricos, se enumeran a continuación:

1. El orden polar está ausente en la gran mayoría de los polímeros, haciéndolos materiales centro-simétricos e incapaces de presentar efectos de ONL de primer orden.
2. Las películas preparadas de estos materiales tienden a ser isotrópicas como resultado de las tensiones desarrolladas en el procedimiento de preparación, motivo por el cual no muestran propiedades de ONL de primer orden.

Sin embargo existe una solución a estos problemas: alinear las moléculas en dirección de un campo eléctrico de magnitud considerable (ver figura I.9). Si el sistema polimérico es llevado a una temperatura elevada mientras se aplica un campo eléctrico, las fuerzas intermoleculares opuestas disminuyen y la alineación dipolar deseada puede alcanzarse. Enseguida se enfría lentamente el polímero hasta alcanzar una fase vítrea, donde las moléculas conservan en mayor o menor grado la alineación deseada.

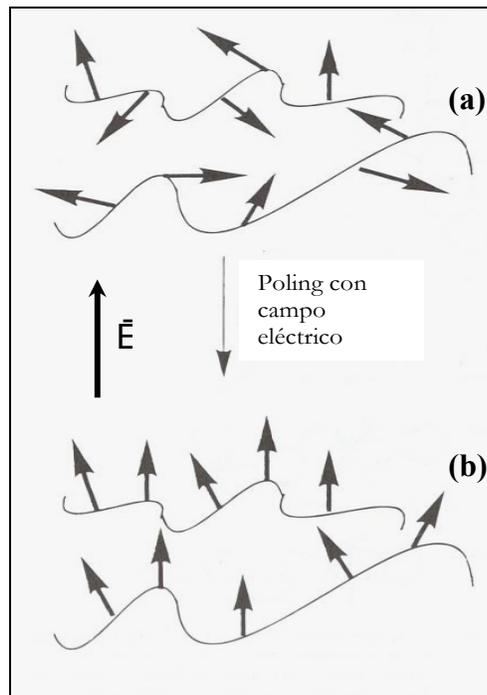


Fig. I.9 Orientación de los dipolos moleculares bajo la descarga corona "poling"⁹⁾
 (a) Antes de descarga eléctrica y (b) después de la descarga eléctrica

En 1982 fue desarrollado un método por Meredith y colaboradores [12] llamado “*poling*”. Un experimento típico de “*poling*” (fig I.10-a) consiste en someter una película delgada de polímero bajo un campo eléctrico grande (*descarga tipo corona*) y por encima de la temperatura T_g por un cierto periodo de tiempo, que puede ir de minutos hasta horas, después de la descarga la muestra debe seguir bajo la influencia del campo, pero dejando enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente (fig I.10-b), con lo cual se congela la alineación lograda de los dipolos por largos periodos de tiempo, lográndose obtener polímero no centrosimétricos. La magnitud de la señal de SHG es relacionada con el alineamiento bipolar logrado, por lo que resulta importante obtener un polímero orientado. En la figura I.10 se muestra un esquema de sistema de polarización tipo corona (*corona poling system*):

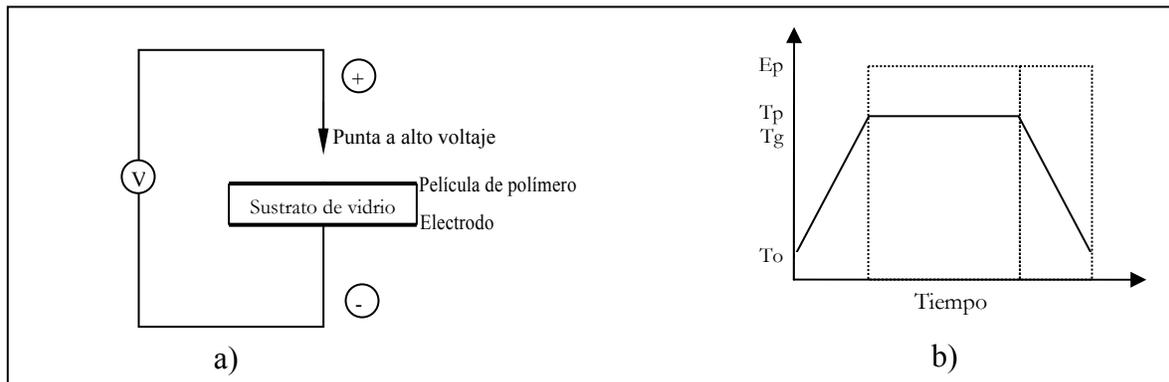


Fig I.10 . a) Sistema típico para hacer corona poling. b) Representación esquemática de la descarga corona donde E_p = potencial del poling, T_p = Temperatura del poling, T_g = temperatura de transición vítrea y T_o = temperatura ambiente.

Es muy importante el estudio del efecto de la descarga y la temperatura en la señal de SHG y en las propiedades electro-ópticas del polímero ya que de su optimización dependerá fuertemente la eficiencia del compuesto.^[9]

I.7 Ventajas de usar un sistema entrecruzado

Existen varias técnicas de ordenamiento molecular útiles no solo por el alineamiento que inducen en las moléculas, sino también por la gran estabilidad que ofrecen para la generación SHG, en particular algunos efectos que causan esta son el entrecruzamiento por irradiación UV o por tratamientos térmicos.

Un estudio comparativo de SHG en muestras que han sido sometidas a poling con reticulación y a poling térmico demuestra que el nivel de alineamiento es similar entre

ambas técnicas, pero el grado de decaimiento es significativamente menor cuando se usa un sistema entrecruzado.^[9,16] El entrecruzamiento puede ocurrir durante o justo después del alineamiento.^[32-40]

Los polímeros entrecruzados (fig I.11-c) rinden propiedades térmicas superiores debido a la inmovilización del grupo cromóforo y la disminución del espacio libre alrededor de éste.

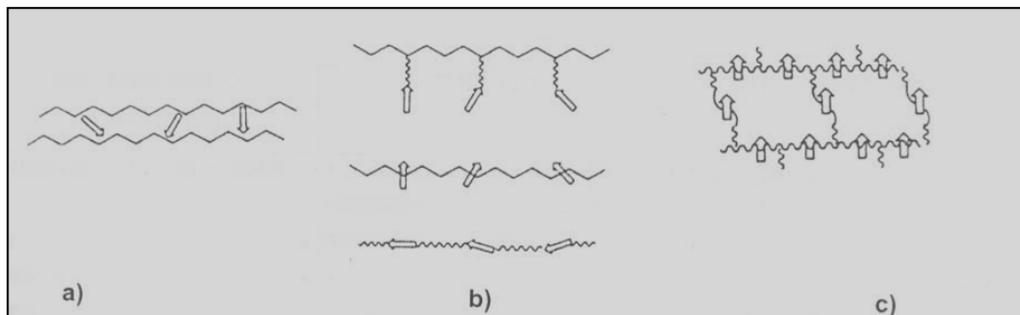


Fig.I.11 Representación de los modelos más utilizados en la preparación de polímeros orientados, con propiedades 1-ONL de primer orden: a) sistema anfitrión huésped, b) polímeros unidos covalentemente a cromóforos y c) polímeros reticulados.

I.8 Fenómeno de relajación

Se ha encontrado que la susceptibilidad óptica no lineal decae con el tiempo, este decaimiento puede deberse a actividad térmica por movimiento rotacional del cromóforo dentro del polímero y al movimiento de relajación del mismo polímero. Se han hecho diversos modelos matemáticos que describen el decaimiento del polímero; pero esto resulta indispensable primero tener datos experimentales del fenómeno, ya que siempre los modelos deben ser ajustados a la naturaleza misma del sistema.

I.9 Depósito de la película delgada por giro (spin coating)

El depósito por giro (spin coating) de películas delgadas ha demostrado ser uno de los métodos más eficientes para el depósito de películas finas y uniformes sobre sustratos planos. A continuación se describe brevemente esta metodología: Se coloca en el sustrato un exceso de solución del polímero de interés sobre el sustrato, éste es entonces rotado a una velocidad capaz de separar el líquido por fuerza centrífuga. Al alcanzar ciertas RPM, se continúa la rotación por un periodo de

tiempo más, hasta obtener el espesor de la película deseado. Los solventes que se utilizan, son volátiles, con lo cual su evaporación es simultánea.

Para la mayoría de los materiales el espesor de las películas obtenidas será inversamente proporcional a la velocidad de la vuelta y al tiempo de giro, al girar la película pierde cierto volumen de solución, esta pérdida de volumen es inversamente proporcional a la uniformidad de la película y directamente proporcional al espesor de la película. (fig I.12).

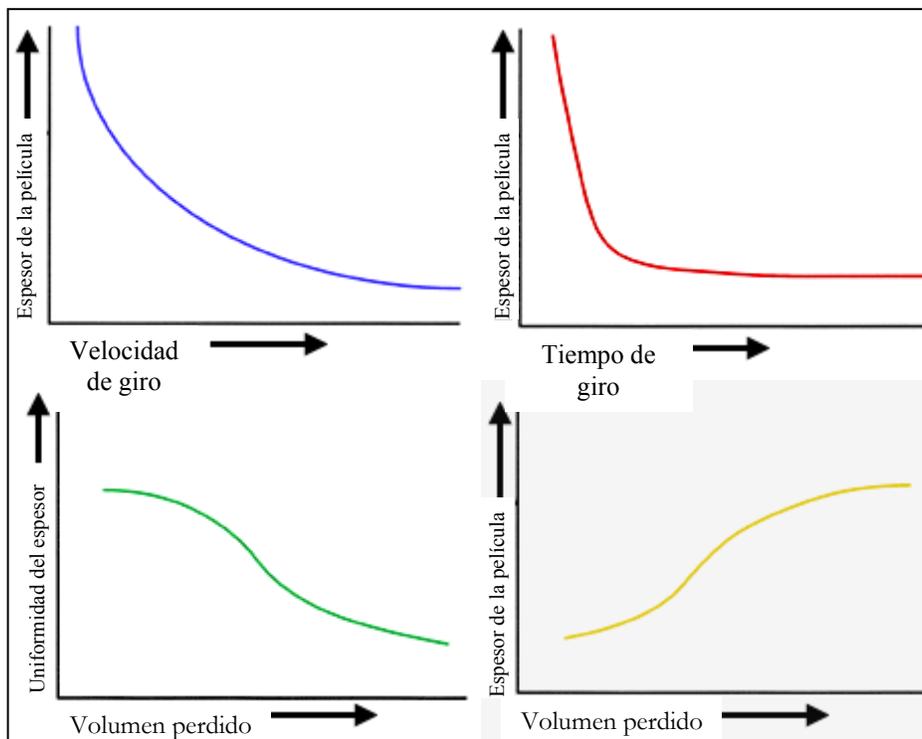


Fig I.12 Tendencia del espesor de la película variando la velocidad de giro, el tiempo de giro y el volumen perdido.^[17]

El depósito por giro se utiliza cuando los substratos u objetos a recubrir sean relativamente planos. Algunas tecnologías que dependen de esta técnica de producción de películas delgadas de gran calidad son:

1. Recubrimientos de fotoresina para definir patrones en la fabricación de microcircuito.
2. Recubrimientos de dielectricos/aislantes para fabricación del microcircuitos
3. Recubrimientos de discos magnéticos.

4. Recubrimiento de pantallas planas.
5. Discos compactos - DVD, ROM, DVD, etc.
6. Recubrimientos anti-reflejantes.

I.10 Tipos de transiciones electrónicas

Los tipos más importantes de transiciones electrónicas cuando una molécula absorbe radiación en la región del ultravioleta o visible son:

1. *Transición de sigma de enlace a sigma antienlace, $\sigma \rightarrow \sigma^*$; (120-200 nm).*
2. *Transición de pi de enlace a pi antienlace, $\pi \rightarrow \pi^*$; se llevan a cabo principalmente en compuestos con dobles o triples enlaces, anillos aromáticos y con compuestos que contiene grupos carbonil o azo.*
3. *Transiciones de un electrón de no enlace (e^- desapareados) a un orbital de antienlace pi; $n \rightarrow \pi^*$; por ser e^- de no enlace experimentan transiciones a altas longitudes de onda, se presenta cuando hay una sustitución en la estructura del cromóforo, es una transición poco intensa.*
4. *Transiciones de un electrón de no enlace (e^- desapareados) a un orbital de antienlace sigma de antienlace; $n \rightarrow \sigma^*$.*

I.11 Tipos de cambios en la absorción

Son cuatro los cambios que puede presentar un espectro de UV-vis (fig. I.13), a continuación se describen cada una de ellos:

Cambio Batocrómico (cambio rojo): Cuando existe un desplazamiento en la longitud de onda hacia la derecha (incrementa la longitud de onda donde se presenta el máximo de absorción) es un cambio batocrómico y es producido por un cambio en el material, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ experimentan un cambio batocrómico con un incremento en la polaridad del solvente o que el grupo auxócromo se una a un doble enlace.

Cambio hipsocrómico (cambio azul): Es una disminución en la longitud de onda, transiciones $n \rightarrow \pi^*$ experimentan hipsocromismo con un solvente más polar, cuando el compuesto es polar también, o en el caso de que el auxócromo se una a carbonos con doble ligadura donde existen electrones n .

Cambio hipercrómico e hipocrómico: Hay un cambio en la intensidad de absorción.

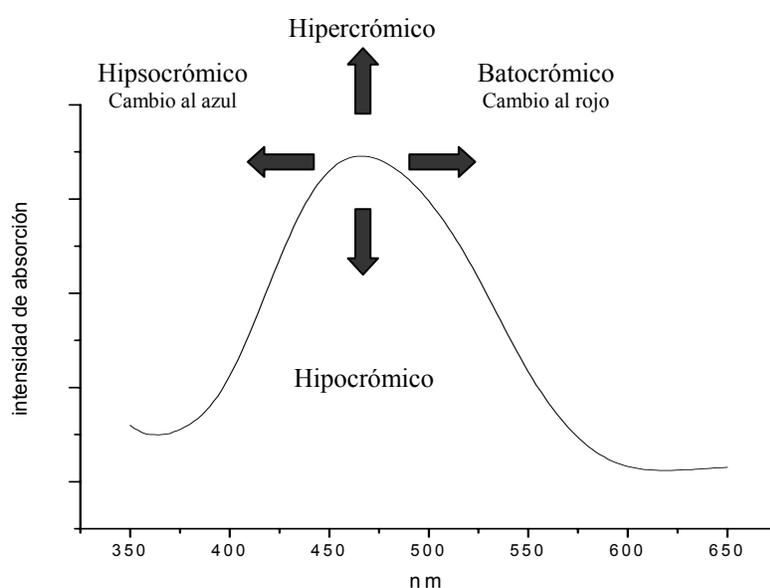


Fig.I.13 Cambios de la posición y la intensidad en una banda de absorción [62]

Capítulo II: Desarrollo Experimental

En el presente capítulo se describe de forma general, la síntesis de los materiales estudiados en la presente tesis, no es necesaria una descripción minuciosa de la síntesis debido a que no es el objetivo principal de este trabajo. La labor que se realizó en cuanto a la preparación de los materiales y sustratos para obtener películas delgadas de polímero, la técnica usada para obtener películas de la calidad óptima, los equipos y la estrategia seguida para orientar las moléculas contenidas en las películas, la forma de obtener e interpretar los resultados, el cómo se puede estabilizar el material para que no sufra un decaimiento temporal o a consecuencia de un aumento de temperatura, se explicarán detalladamente en este capítulo, debido a que es del interés del autor y del equipo de trabajo el conocer las propiedades ópticas de estos materiales y su relación con diversos factores de construcción, como son: calidad de las películas obtenidas, forma de orientar las cadenas poliméricas, estabilidad temporal y termo-estabilidad.

Síntesis de los materiales

Se sintetizaron dos pares de isómeros estructurales, *para* y *meta* –benzoatos, así como, *para* y *meta* –cinamatos, esto es, cuatro diferentes polímeros. La síntesis de estos compuestos ya ha sido objeto de estudio en otros trabajos [9, 10, 11] anteriores del mismo equipo de colaboradores, motivo por el cual, sólo se presenta, brevemente, la síntesis que se realizó tomando en cuenta las rutas que se propusieron.

Para obtener los cuatro diferentes polímeros era necesario sintetizar primero el colorante, parte fundamental en el polímero, a grandes rasgos el trabajo que se hizo en el laboratorio, en cuanto a síntesis, es el siguiente:

- Síntesis del colorante (Rojo Disperso 19)
- Síntesis del monómero m-cin-RD19
- Síntesis del monómero p-cin-RD19
- Síntesis del monómero m-ben-RD19
- Síntesis del monómero p-ben-RD19
- Polimerización de los cuatro polímeros
- Fraccionamiento de los cuatro polímeros

A continuación se hace una breve explicación de la ruta de síntesis de cada uno de los compuestos a estudiar.

II.1 Síntesis y preparación de los polímeros

Colorante

4-N, N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-nitroazobenceno

Rojo Disperso 19 (RD19)

Síntesis

Para la obtención del colorante se disuelve la materia prima (P-nitroanilina, 20g, 0.145 moles) en una solución de ácido clorhídrico (35ml) y agua (150 ml) a temperatura por debajo de los 0°C, se agrega gota a gota una solución de nitrito de sodio (10g, 0.145 moles) en agua (10 ml), siempre a temperatura por debajo de 0°C, se deja reaccionar durante 20 minutos con agitación magnética (obteniéndose un color verde-amarillo), después de este tiempo se agrega gota a gota una solución de N,N-bis-(2-hidroxietyl) fenil amina (26.4g, 0.145 moles) en agua (100 ml) acidificada con ácido clorhídrico (15ml), la adición se realiza a una temperatura no máxima de 10°C, se deja reaccionar durante 12 h con agitación magnética a temperatura ambiente (color rojo), posteriormente se agrega gota a gota una solución básica de hidróxido de sodio (12 g, 0.29 moles) en agua (100 ml), el precipitado se filtra y se lava con agua hasta llegar a pH neutro, con vacío se lleva al colorante a sequedad total, se purifica con acetato de etilo, obteniendo el colorante Rojo Disperso 19 con un rendimiento del 80% (38.3g, 0.116 moles), con un punto de fusión (pf) en el intervalo de 201-203 °C.

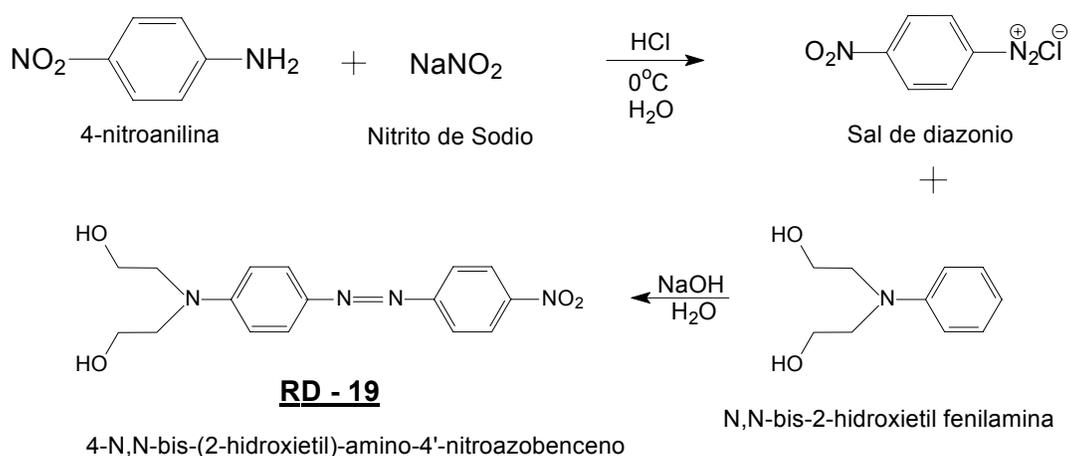


Figura II.1. Síntesis del colorante Rojo Disperso 19 (RD19)

II.1a Síntesis de los monómeros

m-cin-RD19

4-N, N-bis[(2-(m-propargiloxi cinamiloxi)-etil)-amino]-4'-nitrozobenceno

Ácido m-propargiloxicinámico: Se parte de ácido m-hidroxicinámico (41 g, 0.25 moles) y bromuro de propargilo (0.5 moles) a reflujo con metanol (600 ml) en presencia de carbonato de potasio (0.5 moles) por 120 h, al término de la reacción se obtiene un precipitado que se filtra y desecha recuperando la solución, se evapora hasta la sequedad total, después se disuelve en una solución básica de hidróxido de sodio (0.5 moles) y se precipita el producto final con una solución de agua acidificada con ácido clorhídrico, el precipitado es recuperado por filtración y lavado con agua hasta pH neutro, se obtiene el producto puro mediante cristalización con metanol. Se obtuvieron 0.2 moles de ácido m-propargiloxicinámico (80% de rendimiento), pf.: 157-158°C

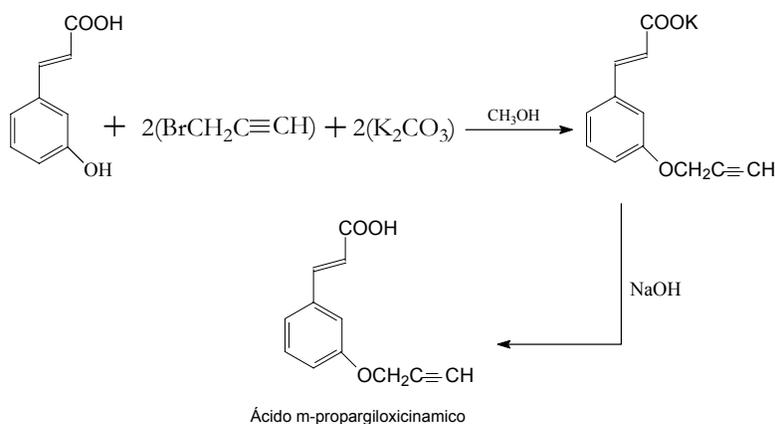


Figura II.2. Síntesis del ácido m-propargiloxicinámico

Cloruro m-propargiloxicinámico: ácido m-propargiloxicinámico (10 g, 50 mmoles) y cloruro de oxalilo (5 ml), en un exceso del 10%, se ponen a reaccionar en diclorometano (50 ml) a reflujo por 6 h, usando como catalizador una gota de N,N-dimetilformamina (DMF). Después por destilación a presión reducida se elimina el solvente y el exceso de cloruro de oxalilo, obteniendo como producto cloruro m-propargiloxicinámico (42 mmoles) con un rendimiento del 83%.

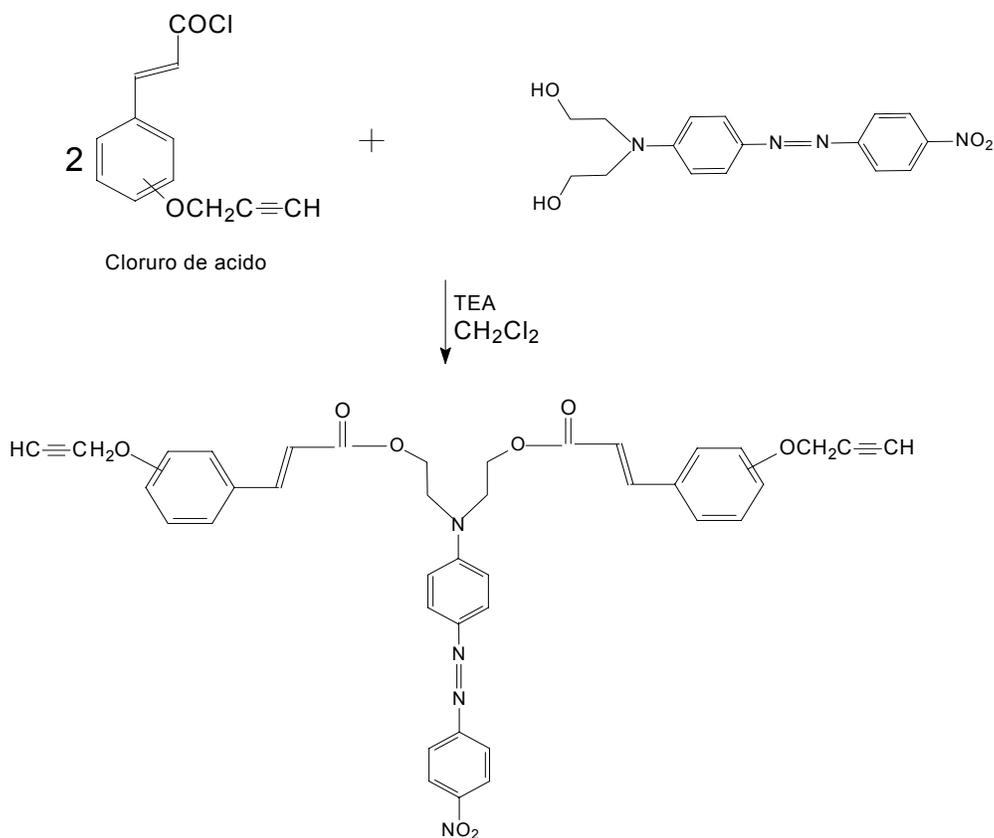


Figura II.4. Síntesis de los monómeros
 4-N, N-bis[(2-(m(p)-propargiloxi cinamiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno
 (p-cin-RD-19)

m-ben-RD19

4-N, N-bis[(2-(m-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno

Ácido m-propargiloxicinámico: Se parte de ácido m-hidroxibenzoico (25 g, 0.18 moles) y bromuro de propargilo (0.36 moles) a reflujo con etanol (200 ml) y metanol (50 ml) en presencia de hidróxido de potasio (0.36 moles) por 120 h, al término de la reacción se obtiene un precipitado que se filtra y se desecha, recuperando la solución se evapora hasta la sequedad total, después se disuelve en una solución básica de hidróxido de sodio (0.36 moles) para precipitar el producto final se hace uso de una solución de agua acidificada con ácido clorhídrico el precipitado es recuperado por filtración y lavado con agua hasta pH neutro, se obtiene el producto puro mediante cristalización con tolueno. Se obtuvieron 0.108 moles de ácido m-propargiloxicinámico (60% de rendimiento), pf.: 118-120 °C.

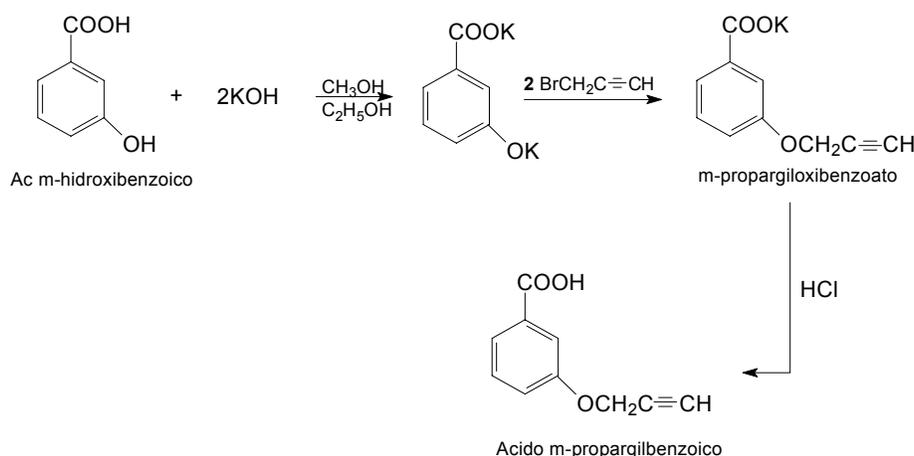


Figura II.5. Síntesis del ácido *m*-propargilbenzoico

Cloruro m-propargiloxibenzoico: ácido *m*-propargiloxibenzoico (10g, 57 mmoles) y cloruro de oxalilo (5.6 ml), con un exceso del 10%, se ponen a reaccionar en diclorometano (50 ml) a reflujo por 6 h, usando como catalizador una gota de DMF. Después por destilación a presión reducida se elimina el solvente y el exceso de cloruro de oxalilo, obteniendo como producto cloruro *m*-propargiloxibenzoico con un rendimiento del 80% (46 mmoles).

4-N, N-bis[(2-(m-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno (m-Ben-RD19): Cloruro *m*-propargiloxibenzoico (8.8g, 45 mmoles), en un 20% de exceso, se disuelven en diclorometano (100 ml) y es adicionado TEA (5 ml) y colorante Rojo Disperso 19 (5.9 g, 18 mmoles) se dejan reaccionar por 6 h a reflujo. Al concluir el periodo de la reacción por evaporación se lleva hasta la sequedad total, se lava el monómero con agua y posteriormente con tolueno, se evapora el solvente, el *m*-Ben-RD19 es obtenido con un rendimiento del 79% (14.22 mmoles), pf.: 70-72°C.

p-ben-RD19

4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno

Cloruro p-propargiloxibenzoico: ácido *p*-propargiloxibenzoico (10g, 57 mmoles) y cloruro de oxalilo (5.5 ml), con un exceso del 10%, se ponen a reaccionar en diclorometano (50 ml) a reflujo por 6 h, usando como catalizador una gota de DMF. Después por destilación a presión reducida se elimina el solvente y el exceso de cloruro de oxalilo,

obteniendo como producto 54 mmoles de cloruro p-propargiloxibenzoico con un rendimiento del 95%.

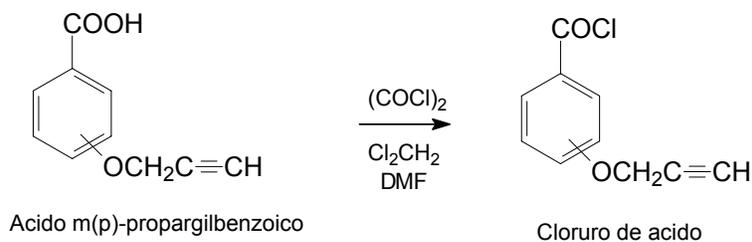


Figura II.6. Síntesis del ácido m-propargilbenzoico

4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno (p-Ben-RD19): Cloruro p-propargiloxibenzoico (10.6g, 55 mmoles), en un exceso del 20%, se disuelven en diclorometano (100 ml) y es adicionado TEA (6.2 ml) y colorante Rojo Disperso 19 (7.2g, 22 mmoles) se dejan reaccionar por 6 h a reflujo. Al concluir el periodo de la reacción por evaporación se lleva hasta la sequedad total, se lava el monómero con agua y posteriormente con cloroformo, se evapora el solvente, los 16.5 mmoles de p-Ben-RD19 es obtenido con un rendimiento del 75%, pf.:167-169°C.

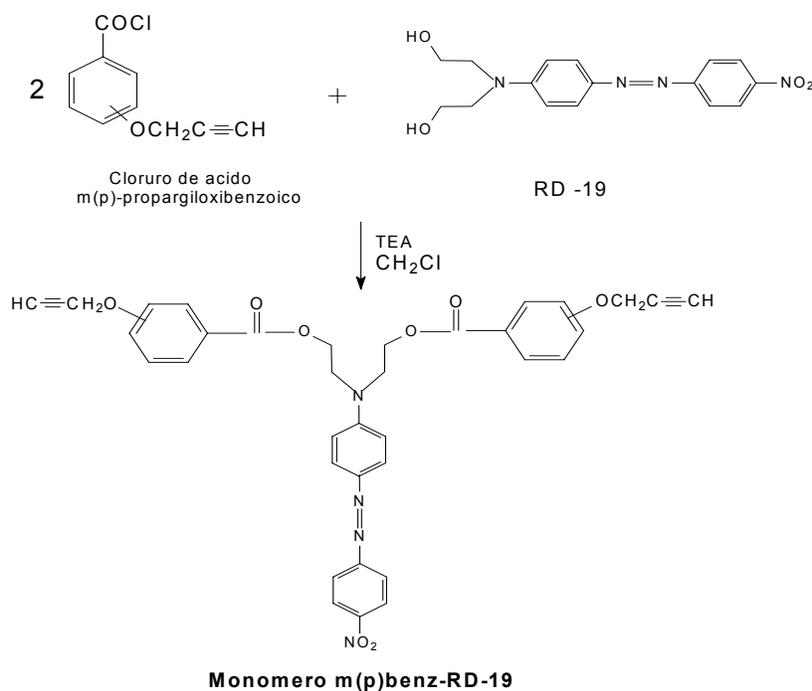


Figura II.8 . Síntesis del 4-N, N-bis[(2-(m(p)-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno (m(p)-Ben-RD19)

II.1b Polimerización

Las polimerizaciones de cada uno de los cuatro monómeros se hicieron de la misma forma, motivo por el cual, se describe de forma general la forma de obtener el polímero.

La reacción se llevó a cabo por medio de un acoplamiento oxidativo, el procedimiento general se describe a continuación. Se prepara una solución de monómero (cinamatos

(3.0g, 4.29×10^{-3} moles) o benzoatos (3.0g, 4.88×10^{-3} moles) en 10 ml de 1-Metil-2-pirrolidona (NMP), después se adicionan cantidades catalíticas de cloruro de cobre (I) y N,N,N',N'-Tetra-metil-etil-diamina (TMEDA), la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno burbujeado, con agitación y a temperatura ambiente por 16h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se precipita el polímero en metanol, la apariencia del precipitado debe ser necesariamente fibrosa, para posteriormente acidificar la solución con 1 gota de ácido clorhídrico, el precipitado se filtra a vacío y se lava con metanol limpio, después se deja secar totalmente el solvente, para purificar el polímero se vuelve a disolver en NMP y precipitar en metanol, esta vez sin acidificar, de nuevo se filtra y se deja secar totalmente. En la fig. II.9 se presenta la unidad repetitiva de los polímeros obtenidos.

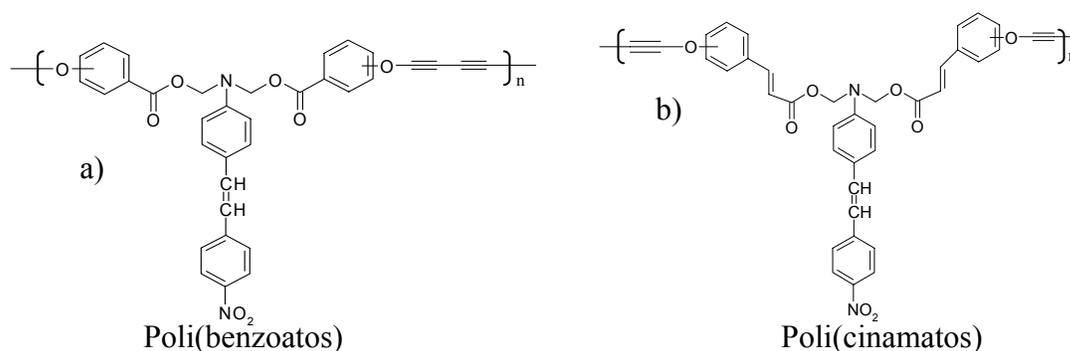


Figura II.9. Polímeros obtenidos para su estudio,

- a) Poli-{*m*(*p*)-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]} (poli-*m*(*p*)-benz-*RD19*),
 b) Poli-{4-N, N-bis[(2-(*m*(*p*)-propargiloxi cinamiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno} (poli-*m*(*p*)-benz-*RD19*)

Para el presente estudio es necesario obtener películas delgadas de los polímeros, para dicho fin, se requiere que estos polímeros tengan ciertos pesos moleculares, preferentemente bajos, por lo que a continuación se describe el proceso por el cual se hizo un fraccionamiento de pesos moleculares de los polímeros estudiados.

II.1c Fraccionamiento de los polímeros

El proceso es exactamente el mismo para los cuatro diferentes polímeros. Se disuelve totalmente el polímero en la menor cantidad de NMP, en caso de quedar partículas insolubles se debe de filtrar la solución con papel filtro del número 2, después se agrega gota a gota una pequeña cantidad de metanol con agitación constante hasta ver un pequeño precipitado que no solubilice, cuando esto suceda se debe de sacar el precipitado, depositándolo en otro recipiente y a la solución restante se le sigue agregando gota a gota pequeñas cantidades de metanol hasta obtener otro precipitado, este también se extrae y se deposita en otro recipiente, ahora se cuentan con tres recipientes con polímero, el paso siguiente es agregarle a cada uno aproximadamente 100 ml de metanol y dejar agitándolos por un periodo de 30 minutos, filtrar cada una de las fracciones por separar y secar con vacío hasta la sequedad total. De esta forma se separan en tres fracciones el polímero, la fracción de mayor peso molecular es el primer precipitado, el segundo precipitado es el de peso molecular medio y el tercer precipitado es el de más bajo peso molecular, de esta manera la distribución de los pesos moleculares es menor, normalmente se ocupa el peso molecular más pequeño (tercer precipitado).

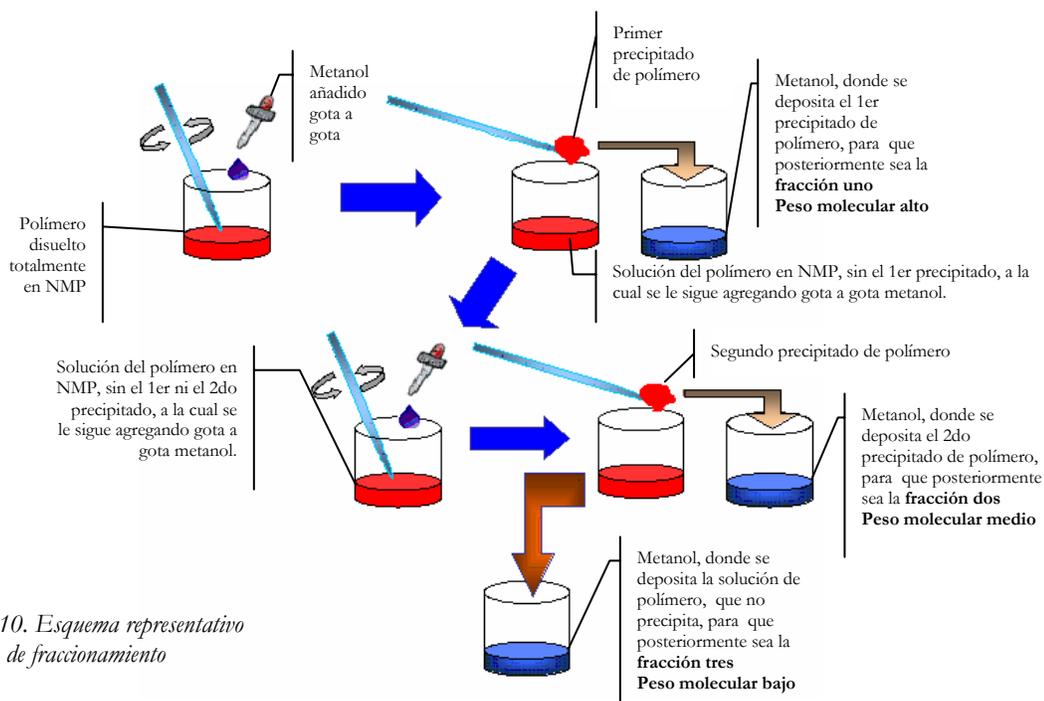


Figura II.10. Esquema representativo del proceso de fraccionamiento

II.2 Preparación de las películas

En el siguiente apartado se describe detalladamente las técnicas y métodos de los que se hicieron uso para obtener películas de alta calidad. La preparación de las películas requiere de diferentes pasos desde limpieza del sustrato hasta el depósito del polímero por el método de “spin-coating”. A continuación se enumeran los pasos que se hacen durante la preparación de las películas, para posteriormente hacer una explicación de la metodología seguida.

- Preparación del sustrato y limpieza del sustrato.
- Preparación de la solución del polímero.
- Preparación del sustrato para el depósito.
- Deposito del polímero.
- Secado de las películas.

II.2a Preparación y limpieza del sustrato

El sustrato es de vidrio con una capa de aproximadamente una micra, de ITO (*óxido doble de indio y estaño $In_2O_3:Sn$*), material conductor transparente que permite la aplicación de campos eléctricos, este tipo de sustrato se vende comercialmente. El oxido se encuentra en toda la superficie del vidrio, dado los estudios que se realizan se requiere que cierta superficie del sustrato se encuentre libre de ITO, se usa una solución de ácido clorhídrico 1:1 para eliminar el oxido no deseado en una región, se cubre con cinta adhesiva el área del sustrato que se desea dejar con ITO. La parte descubierta se deja reposar por 60 minutos y después se lava con abundante agua.

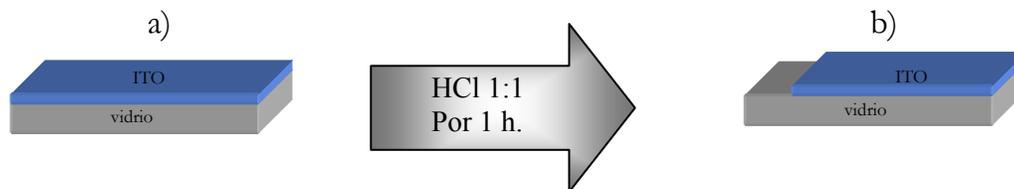


Figura: II.11 . El sustrato requiere un tratamiento ácido para retirar una porción de ITO de la superficie

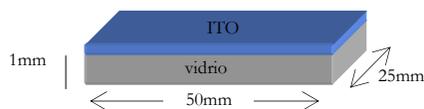


Figura II.12 .Medidas del sustrato:

El espesor del ITO se determinó por medio de espectroscopia elipsométrica y como ya se ha mencionado es de aproximadamente 1 [μm].

Una vez obtenido el sustrato de la forma indicada en la figura II.11/b, es necesario hacer una limpieza implementando un equipo de ultrasonido, esto se hace por periodos de 15 minutos a una temperatura de 27°C a 30°C y con 6 diferentes solventes, lo cuales se enlistan a continuación, en el orden que se tienen que aplicar:

- | | | |
|---|---|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. Tolueno2. Agua3. Agua con detergente4. Agua tridestilada5. Iso-propanol6. Acetona | } | Se aplican por 15 minutos cada uno de los solventes en el ultrasonido de 27-30 °C |
|---|---|---|

Al final de la limpieza de los sustratos se deben dejar dentro de acetona para evitar que se contaminen de nuevo, de aquí en adelante se deben manipular con pinzas y guantes, ya que, cualquier contaminación en ellos hará que la película a depositar no resulte de la calidad necesaria.

II.2b Preparación de la solución polimérica

El polímero se encuentra en estado sólido, su aspecto es rojizo arenoso, por lo general, el tamaño de grano es homogéneo, de no ser así, se debe hacer uso de un mortero de ágata para tritararlo. Para la elaboración de las películas es necesario la solución sea fluida (sin grumos) y de una consistencia homogénea, para tal fin se requiere usar un

solvente adecuado, en este caso se usó NMP, también resulta necesario hacer uso de una cierta dispersión de pesos moleculares, para estos casos sirven bien los pesos moleculares bajos, por lo que, se utilizó la fracción 3 de cada uno de los polímeros. Las soluciones son preparadas al 10% en peso del polímero. El procedimiento general para preparar 1 g de solución se presenta a continuación.

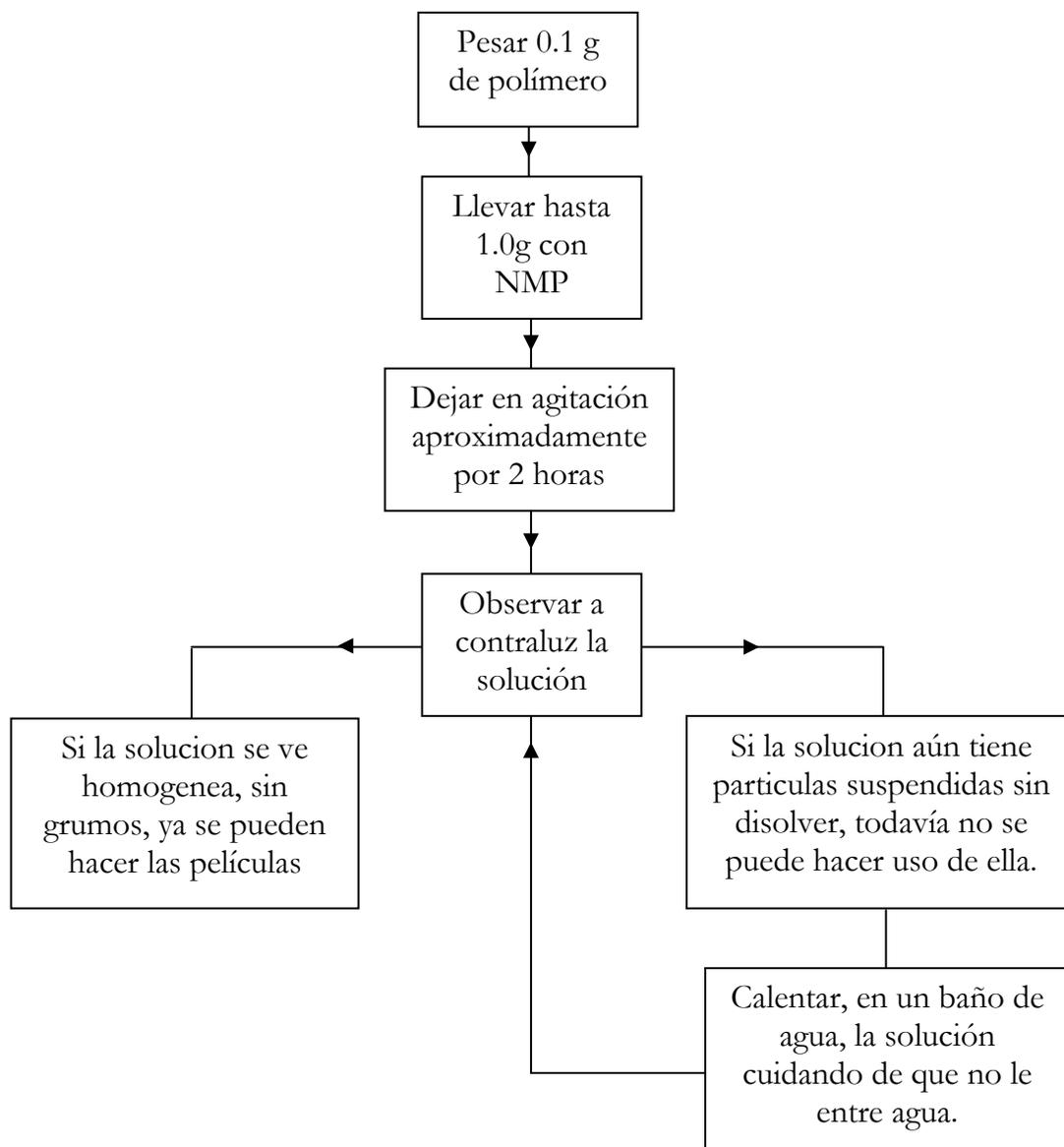


Figura II.13: Diagrama de flujo del procedimiento general para la preparación de las soluciones poliméricas

Para cada uno de los cuatro polímeros las condiciones en que se prepararon fueron de 125 mg por cada ml de NMP.

II.2c Preparación del sustrato, formación de la película y secado

Cuando ya se tiene el sustrato limpio y la solución polimérica, solo resta realizar el depósito de la película delgada, la técnica que se usa para el depósito, como ya se ha mencionado, como spin-coating. Debido a que la superficie del sustrato no es totalmente homogénea, estas imperfecciones pueden atrapar humedad (figura II.14).

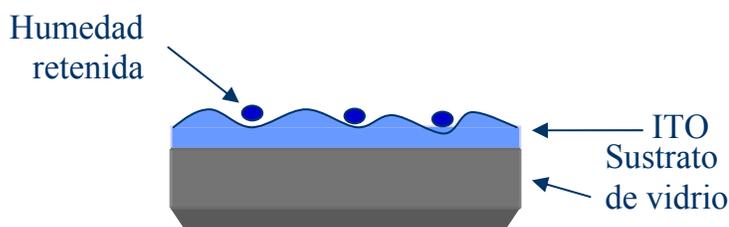


Figura II.14. Sustrato con humedad

Por esta razón, es necesario calentar por encima de los 100°C el sustrato antes de colocar la solución, de no calentar y depositar la película, ésta puede salir con pequeños horificios tipo cráter (ver figura II.15), los cuales se forman debido a la evaporación de la humedad que contiene el sustrato. No es necesario calentar por periodos prolongados, solo unos minutos, para posteriormente colocarlo en el equipo de depósito spin-coating.

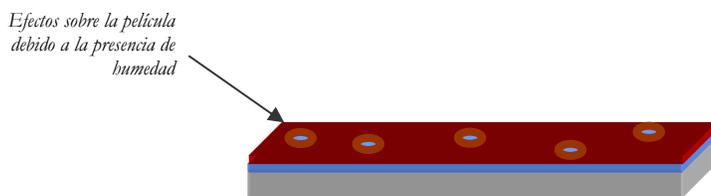
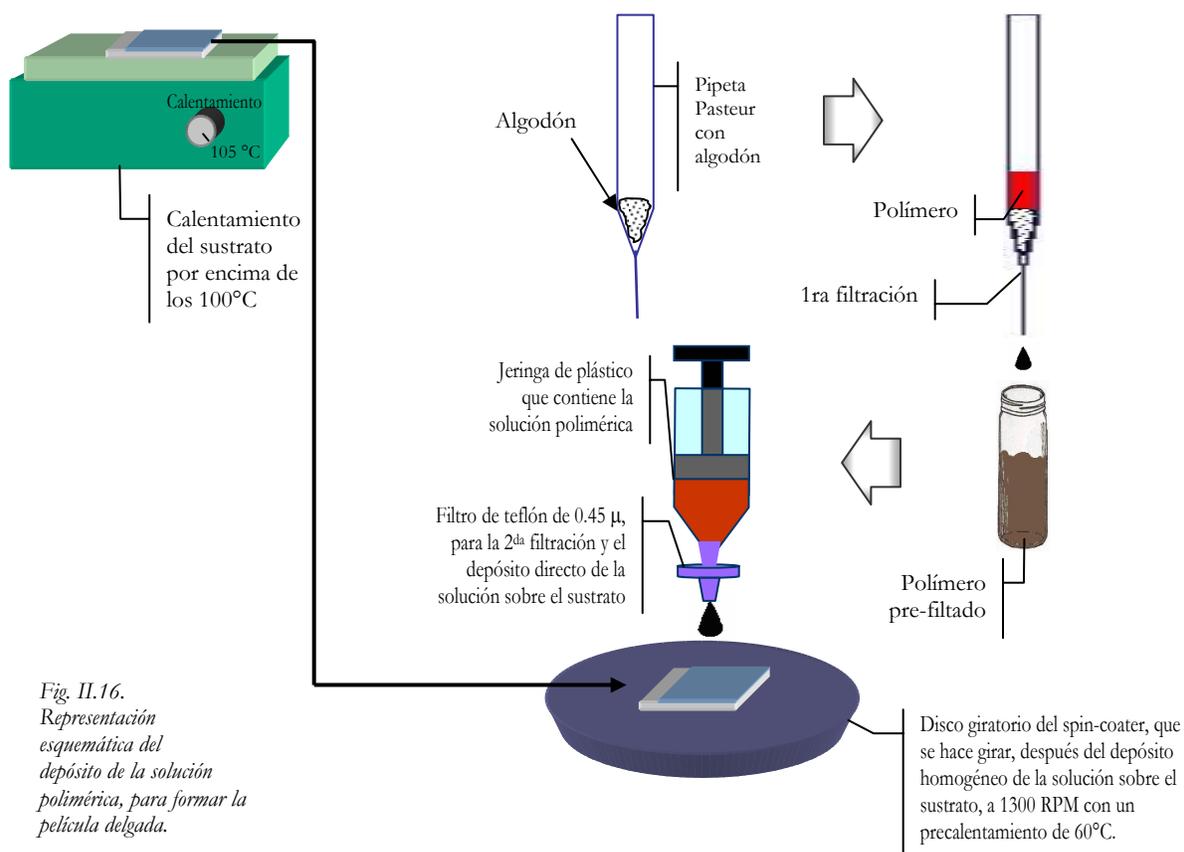


Figura II.15. Efectos de la humedad del sustrato en la película del polímero.

El equipo de spin coating también fue precalentado a 60°C. Este calentamiento se hace con el fin de eliminar la mayor parte del solvente, lo cual se logra satisfactoriamente a esta temperatura y aplicando la velocidad angular adecuada, la velocidad angular usada es

de 1300 rpm. por aproximadamente un minuto y se eleva a 1500 rpm los siguientes 20 segundos, enseguida se baja la velocidad a cero, ahora bien, antes de hacer girar el equipo es necesario depositar el polímero en solución. Una vez que se tiene la solución preparada es necesario filtrarla primero con una pequeña cantidad de celulosa (algodón) colocada en la punta de una pipeta Pasteur, después se filtra por segunda vez con filtros más especializados, para esta filtración es necesario colocar la solución en una jeringa y en su punta se coloca el filtro de teflón de 0.45μ , éste filtro apunta directamente al sustrato.



Después de la formación de la película delgada de polímero con la transparencia y la homogeneidad deseada, es necesario secar el solvente que pudiese quedar en la película, con este fin, se pone el sustrato con la película a secar con ligero calentamiento (de 70 a 80°C) a presión reducida (-25 mPa) en un horno por un periodo de 30 a 45 minutos. Finalmente el dispositivo queda como lo muestra la figura siguiente:

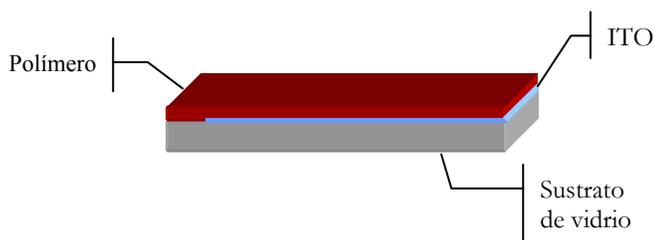


Figura II.17. Película delgada sobre sustrato de vidrio con una cubierta de ITO

Una vez obtenida la película se puede proceder a orientarla por medio de la técnica de descarga de corona, por lo que es necesario crear electrodos sobre la película, lo cual se logra retirando una pequeña cantidad de la película depositando pequeñas cantidades de plata, como se muestra en la siguiente figura II.18. La plata se usa para tener un mejor contacto, se adquiere de manera comercial en forma de solución. Se aplica una pequeña cantidad de plata y se espera un periodo corto de tiempo (aproximadamente 10 minutos) para que seque por completo.

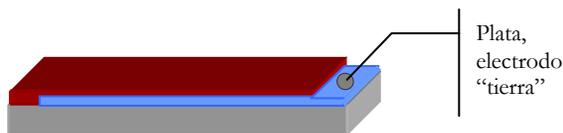


Figura II.18. Dispositivo terminado

El espesor de las películas se determinó mediante la técnica de perfilometría.

II.3 Orientación de los polímeros

La orientación molecular dentro de las películas se hace mediante la técnica de descarga corona, de esta manera se puede orientar los cromóforos homogéneamente, esta técnica ya ha sido extensamente utilizada para estos propósitos y ha demostrado gran utilidad. Lo que el presente trabajo intenta es encontrar, para el caso específico de nuestros cuatro polímeros, las condiciones óptimas para llevar a cada uno de ellos a la orientación máxima, lo cual se logra mediante la variación de ciertos parámetros como lo son:

1. La diferencia de potencial.
2. El tiempo de descarga (isoterma) .
3. La rapidez de calentamiento.
4. La distancia de la película y la aguja a lato potencial (~ 5 kV).

Otras variables se mantuvieron constantes, como lo son:

- La temperatura ambiente.
- Un determinado intervalo de espesores en las películas.

En este apartado se describe lo que es el desarrollo de la técnica en el laboratorio. Cabe mencionar que la forma de monitorear la orientación molecular es mediante espectroscopia UV-visible, con lo cual se obtiene el parámetro de ordenamiento (o parámetro de onda), de este parámetro se hablará más adelante en detalle.

II.3a Equipo

El sistema empleado para la orientación molecular de las películas creadas, por medio de descargas tipo corona, se muestra a continuación.

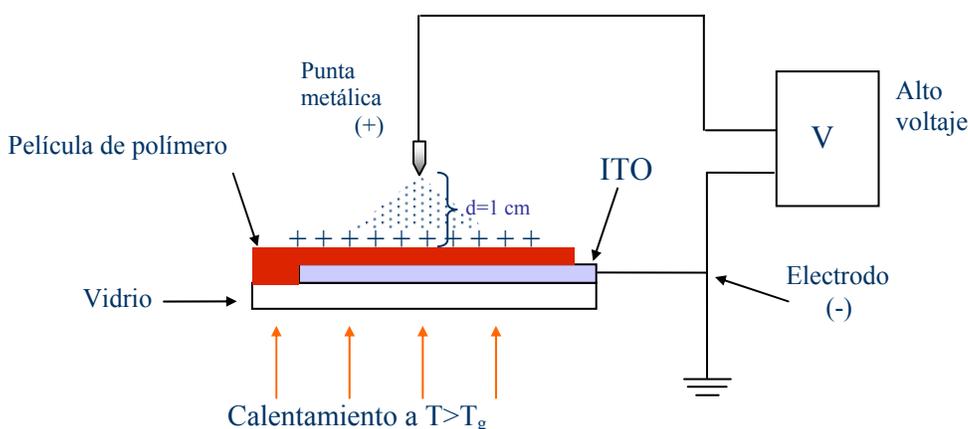


Figura II.19. "Poling", sistema para orientar molecularmente a las películas delgadas de polímero

Para un mejor descripción del sistema se detallaran cada una de las partes que lo componen. El alto voltaje se obtiene mediante una fuente de corriente directa de la

marca Bertan, serie 915, el voltaje que se aplica depende de cada uno de los polímeros; básicamente varía desde 4.5kV a 6.5kV, con un mínimo de amperaje, por debajo de la segunda cifra decimal. El electrodo negativo que sale de la fuente se conecta directamente en el ITO que contiene el sustrato (fig. II.20), mientras que el electrodo positivo tiene una terminal en punta de acero inoxidable que se coloca a una cierta distancia de la película de polímero, esta distancia siempre oscila al rededor de un centímetro, sin embargo en ocasiones los resultados de la orientación son mejores al colocar la punta a una mayor distancia, con el fin de que la descarga abarque un mayor diámetro sobre el polímero y la lectura del parámetro de orientación sea más clara. Como se ve en la figura II.21 dependiendo de la distancia entre la punta y la película, será el área que se orienta.

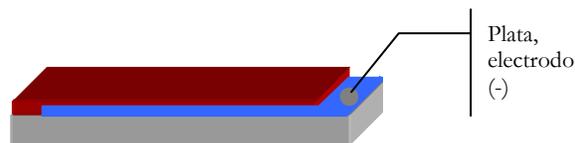


Figura II.20. Conexión del electrodo negativo a la película.

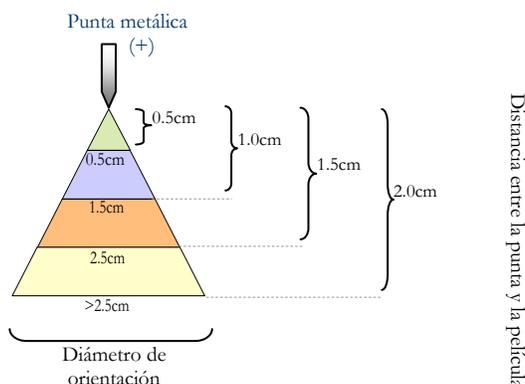


Figura II.21. Relación entre la distancia de punta y el diámetro de orientación.

Para alcanzar la orientación máxima es necesario calentar hasta llegar a la Tg del polímero, motivo por el cual, se hace uso de una parrilla de calentamiento programable de la marca DataPlate®, digital hot plate/stirrer, serie 730 (figura II.22), este tipo de calentamiento ofrece las ventajas de calentar uniformemente al hacer contacto directo con el sustrato. Al ser programable se pueden predeterminar los intervalos de calentamiento, la rapidez de calentamiento, en este caso para cada polímero se usaron tres diferentes valores de rapidez que fueron 60°C/hr, 90°C/hr y



Fig. II.22 Parrillade calentamiento DataPlate

120°C/hr. El programa de la parrilla de calentamiento tiene la siguiente secuencia:

- 1) Rapidez de calentamiento (60°C/hr, 90°C/hr y 120°C/hr).
- 2) Temperatura meta (temperatura T_g del polímero a estudiar).
- 3) Tiempo que estará en la temperatura meta (isoterma @ T_g +10°C).
- 4) Apagado de calentamiento.

II.3b Proceso de orientación

Con un diagrama de flujo es más fácil explicar el proceso de orientación.

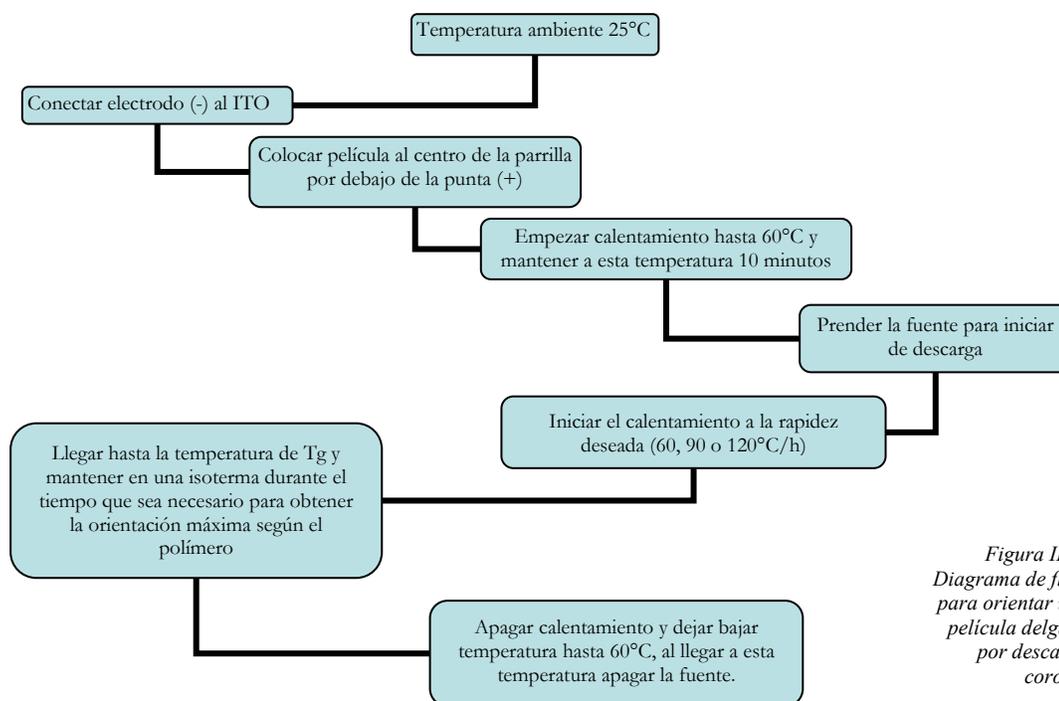


Figura II.23
Diagrama de flujo para orientar una película delgada por descarga corona.

En la figura II.24 se puede ver como es la tendencia de la temperatura y la diferencia de potencial durante el tiempo de orientación, primero ❶ inicialmente, la temperatura es la ambiente, durante el experimento se controló la temperatura ambiente a 25°C con un equipo de aire acondicionado seco, después ❷ se empieza a calentar hasta una temperatura de 60°C se enciende la fuente para hacer la descarga corona, el calentamiento debe de seguir hasta ❸ la T_g del polímero a una rapidez constantes (en este caso se trabajó con tres diferentes valores de rapidez 60, 90 y 120 °C/h), una vez que se ha llegado a la T_g se mantiene en una isoterma ❹, el tiempo en la isoterma depende de las propiedades del polímero bajo estudio, terminado este periodo se

empieza a bajar la ⑤ temperatura hasta los 60°C se apaga la fuente y se retira la película de la parrilla.

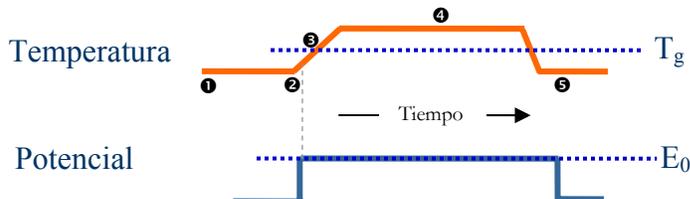
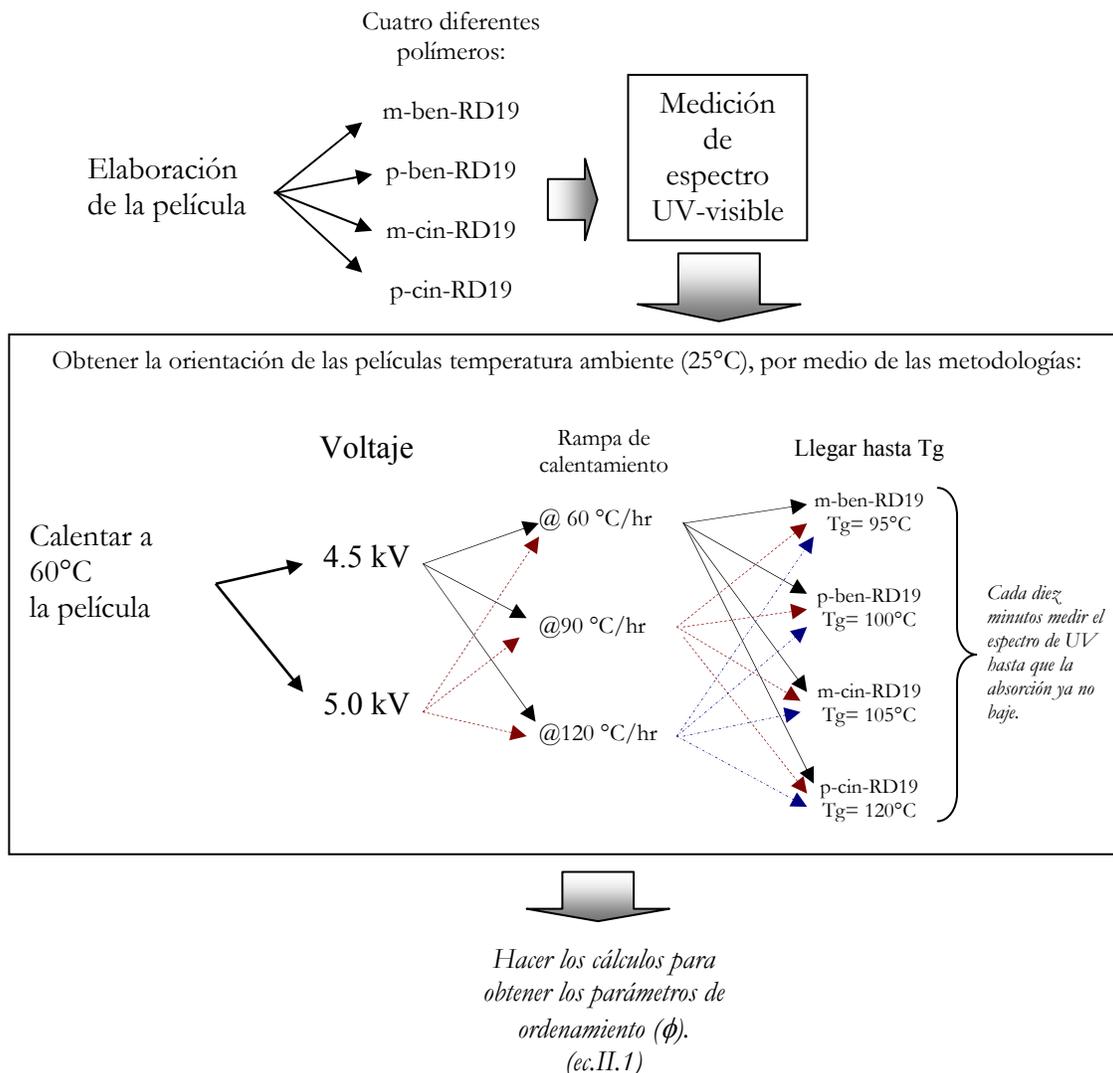


Figura II.24. Tendencia de la temperatura y el potencial durante el periodo de tiempo que dura la descarga corona

El proceso completo que se realizó con cada película fue el siguiente:



En éste estudio se requirió un aumento en el tiempo de descarga, esto involucraba el uso de numerosas películas de cada polímero, lo cual repercutiría tanto en un gasto excesivo de materia prima para elaborar el polímero como una inversión de tiempo bastante grande, tratando de evitar tales desventajas se ideó la forma de que en una misma película se pueda parar el efecto de la orientación para hacer un monitoreo con espectrofotometría UV-visible y regresar con la misma película y seguir orientando hasta ver en los espectros de UV un cambio negativo de la orientación. Para esto se llevo a cabo lo siguiente: una vez que la película fue llevada hasta la temperatura de T_g , al mismo tiempo que se aumentaba, se deja diez minutos en la isoterma, al cabo de este tiempo se corta la descarga corona y de inmediato se saca de la parilla la película y se coloca en una superficie lo suficientemente fría para enfriar rápidamente la película y no se desorienta el polímero. Posteriormente se toma el espectro UV-visible, para después regresar la película al sistema de orientación-calentamiento que se quedó a la temperatura de T_g y se hace otra descarga de 10 minutos más para luego volver a tomar el espectro de UV. Este procedimiento se repitió hasta que se vio un cambio negativo en el parámetro de orden (ϕ), ver ec.II.1.

$$\phi = 1 - \left(\frac{A_2(\lambda)}{A_1(\lambda)} \right) \quad \text{ec.II.1}$$

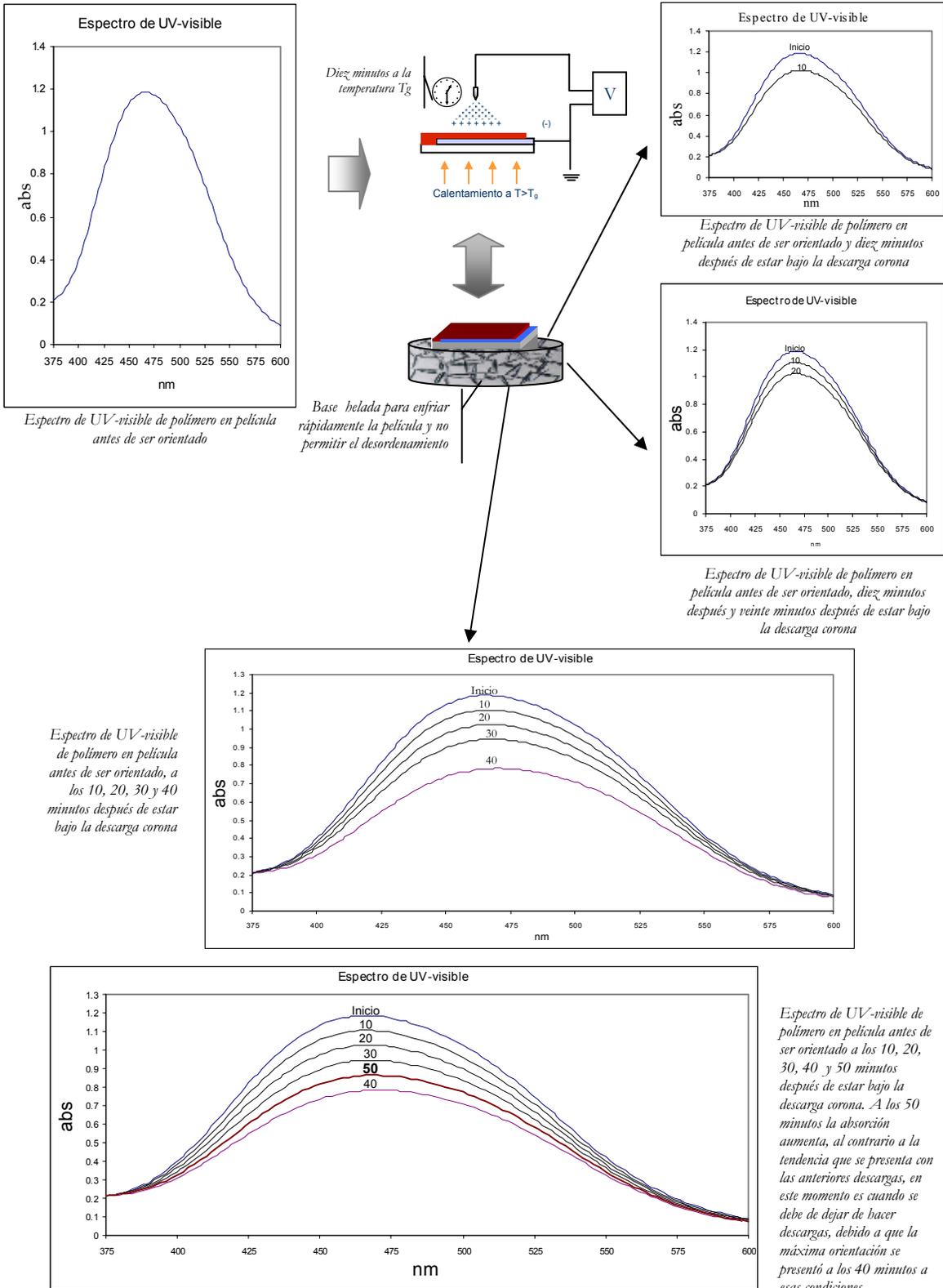
donde :

ϕ es el parámetro de ordenamiento

A_1 es el máximo de absorción del polímero antes de orientarlo

A_2 es el máximo de absorción del polímero después de orientarlo

El esquema siguiente muestra espectros de absorción para cada diez minutos del total del tiempo que se expuso la película en la descarga corona, en la parte de resultados solo se muestran sin embargo, los espectros obtenidos con las mejores condiciones de orientación.



II.4 Reticulación

Después de tener a las moléculas de los polímeros orientados, es necesario poder mantenerlo por un periodo largo de tiempo, pensando que este tipo de materiales se puede utilizar para dispositivos con aplicación en fotónica resulta indispensable el poder garantizar la estabilidad de estas moléculas. Una solución a este problema es hacer un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas (reticulación) aumentando, de esta manera, la Tg del polímero haciendo más resistente al polímero de la relajación tanto temporal como térmica.

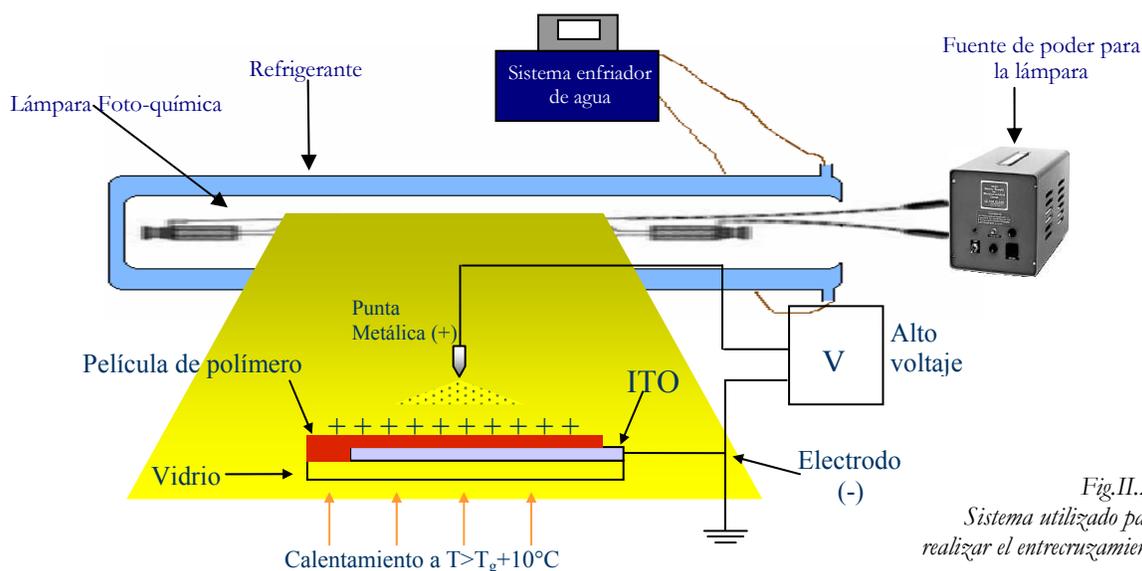
El entrecruzamiento de las películas poliméricas, en este caso, se hace mediante la ayuda de irradiación de luz UV, pero es claro que si se hace un entrecruzamiento se creara un polímero más rígido, el cual será resistente al efecto de orientación dando una respuesta muy pobre para ONL, viendo estas desventajas se ideó la forma de poder tener las bondades de la estabilidad de un polímero entrecruzado, pero con beneficios para la ONL que se pueden obtener al orientar los cromóforos que contienen la cadena polimérica, de esta forma la técnica utilizada para obtener estos requerimientos fue la siguiente:

Después de tener la película del polímero orientada (parte II.3 de este capítulo) se toma la muestra y se le mide la absorbancia, en este caso es importante mencionar que el tiempo de descarga corona fue distinto para cada polímero según las condiciones ideales que se encontraron, esto se podrá ver en el siguiente capítulo de resultados, la orientación de los grupos cromóforos se hace con las mejores condiciones, pero el enfriamiento no se hace a temperatura ambiente como normalmente se reporta [22] en este caso se hace drásticamente, colocando la muestra sobre una superficie helada (aprox. 1°C) para no permitir el relajamiento, ni exponer demasiado tiempo la muestra a la descarga corona, ya que un tiempo excesivo de descarga provoca que la película sufra daños como rompimiento o quemaduras, después del enfriamiento se toma el espectro de UV. Una vez obtenida la muestra de esta forma se coloca sobre la parrilla de calentamiento a la temperatura de Tg más 10°C, con el objetivo de que no se relaje la película se continúa en este momento con la descarga corona sobre la muestra y al mismo tiempo se irradia con luz UV, en estudios previos, que también se presentan en

la parte de resultados (ver siguiente capítulo), se encontró que el entrecruzamiento se lleva de una forma más eficiente a la temperatura T_g del polímero que a temperatura ambiente, por este motivo se hizo la irradiación-UV con calentamiento, durante 20 minutos para luego volver a medir la absorbancia de la muestra.

II.4a Sistema y Equipo

El equipo usado para entrecruzar (fig. II.26) los polímeros es básicamente el mismo que se utiliza para orientar; pero además se debe usar un equipo de foto-química, que consta de una lámpara de UV que tiene una fuente y un sistema de enfriamiento, la lámpara usada es de presión media de cuarzo y vapor de mercurio de 450W.



El sistema de enfriamiento es necesario debido a que la lámpara sufre un sobrecalentamiento al trabajar y al llegar por arriba de los 35°C puede quemarse. Debido a que se usa irradiación UV se deben contemplar ciertas medidas de seguridad, en este caso se tuvo el cuidado de tener una circulación del aire alrededor del sistema mediante un equipo de extracción, ya que la irradiación UV hace que el oxígeno que se encuentra en el aire sufra una reacción y se produzca ozono (O_3), compuesto sumamente tóxico para el ser humano.

La orientación y el entrecruzamiento se llevan a cabo controlando la temperatura exterior con un sistema de aire acondicionado (25°C).

II.5 Estabilidad temporal y térmica

El tiempo de decaimiento en los sistemas poliméricos es un factor muy importante a cuidar, debido a que, si se piensan usar en dispositivos con aplicación en fotónica lo ideal es que su tiempo de vida fuese lo más largo posible, manteniendo sus propiedades de ONL, con el objetivo de averiguar si los materiales que se investigan en este trabajo sufren de un decaimiento de sus propiedades se hicieron los siguientes estudios.

1. Estabilidad temporal.
2. Estabilidad térmica.

1.5a Estabilidad Temporal

Tras elaborar las películas, secarlas y orientarlas se obtiene el espectro de UV y se mantienen guardadas por un lapso de tiempo, después de ese periodo se vuelve a tomar un segundo espectro y se compara con el primero, de esta manera se puede ver si hay un decaimiento en la orientación de los grupos cromóforos de cada uno de los polímeros. Ya que hay una relación directamente proporcional entre la absorbancia y el parámetro de orden (ec. II.1) se puede saber mediante esta sencilla secuencia de pasos experimentales si es que el material esta sufriendo una pérdida de orientación a condiciones de presión y temperatura ambientales.

II.5b Estabilidad Térmica

El proceso experimental de decaimiento térmico es más rápido de conocer, debido a que es un proceso forzado. Este estudio se pudo realizar tanto para las películas orientadas como para las entrecruzadas, así se puede hacer un análisis más completo de los resultados. Es necesario contar con los espectros UV anteriores, de cada uno de los polímeros, para poder hacer una comparación.

Lo que se hizo experimentalmente fue obtener varios espectros UV de la siguiente forma:

1. Inicial, es el espectro que corresponde a la película sin orientar.
2. Orientado, espectro de la película una vez orientada.
3. UV, en su caso, la película orientada e irradiada con luz UV.

Estos son los espectros que se deben tener antes de empezar el proceso de relajación térmica. La experimentación es sencilla en general, para lo cual que se hace es lo siguiente:

Se introduce la película (orientada o irradiada) a un horno de calentamiento, donde se puede establecer una isoterma de trabajo, en este caso la isoterma es de 80°C, el horno debe encontrarse en la temperatura “meta”, se determinan diferentes tiempos de calentamiento y entre cada intervalo de tiempo se debe tomar un espectro UV, para ir monitoreando el decaimiento de el parámetro de orden.

Capítulo III: Resultados y Discusión

El objetivo principal del presente trabajo es obtener las condiciones óptimas de orientación de las películas de los cuatro diferentes polímeros, mediante la técnica descarga tipo corona (*corona-Poling*). Para poder cumplir tal propósito es necesario establecer la rutina de trabajo, descrita en el capítulo anterior, concerniente a la orientación de las películas. En éste capítulo se mostraran los resultados obtenidos, los cuales están constituidos por espectros de UV-visible y los parámetros de orden ϕ obtenidos para cada espectro. Adicionalmente se hicieron estudios de entrecruzamiento y relajación. En el presente capítulo se dan también resultados y se presentan un estudio comparativo entre la orientación con descarga tipo corona y la orientación con entrecruzamiento, mediante espectros de UV-visible se monitorea la relajación que sufre cada uno de los tipos de orientación.

III.1 Espesor de las películas

Una vez obtenidas las películas sin solvente sobre los sustratos de vidrio recubiertas con ITO, se midió el espesor por medio de la técnica antes mencionada “perfilometría”.

El espesor de las películas depende de la velocidad y tiempo de giro del sistema de depósito (spin-coating). Para cada película varía el espesor, en la práctica es difícil reproducir los resultados experimentales; pero se pueden obtener películas de espesores muy similares usando siempre las mismas revoluciones por minuto (RPM) y los mismos tiempos de giro, también es un factor importante el considerar que para el espesor de las películas, la concentración de la solución del polímero es un parámetro muy importante a ser controlado.

Las películas hechas por esta metodología se hicieron a dos diferentes tiempos con velocidades distintas. A continuación se presentan las condiciones en que se realizaron las películas:

1er tiempo: 1400 RPM por 30 segundos
2do tiempo: 5000 RPM por 30 segundos
Concentración de la solución: 10% peso de polímero en NMP.

Con estas condiciones los espesores promedios obtenidos para los cuatro polímeros es de entre 4000 Å a 6000Å (de 400nm a 600nm)

III.2 Condiciones óptimas para la técnica de “poling”

La orientación de cromóforos es el factor más importante para respuestas de HG, y si estos no se orientan adecuadamente, no habrá la respuesta óptica no lineal.

Para localizar las condiciones óptimas de orientación de las películas hechas con los cuatro diferentes polímeros es necesario que se les tome a cada una el espectro de UV-visible, usando como referencia al sustrato de vidrio con ITO. Los espectros de UV-visible iniciales para cada uno de los polímeros (fig. III.1) son los siguientes:

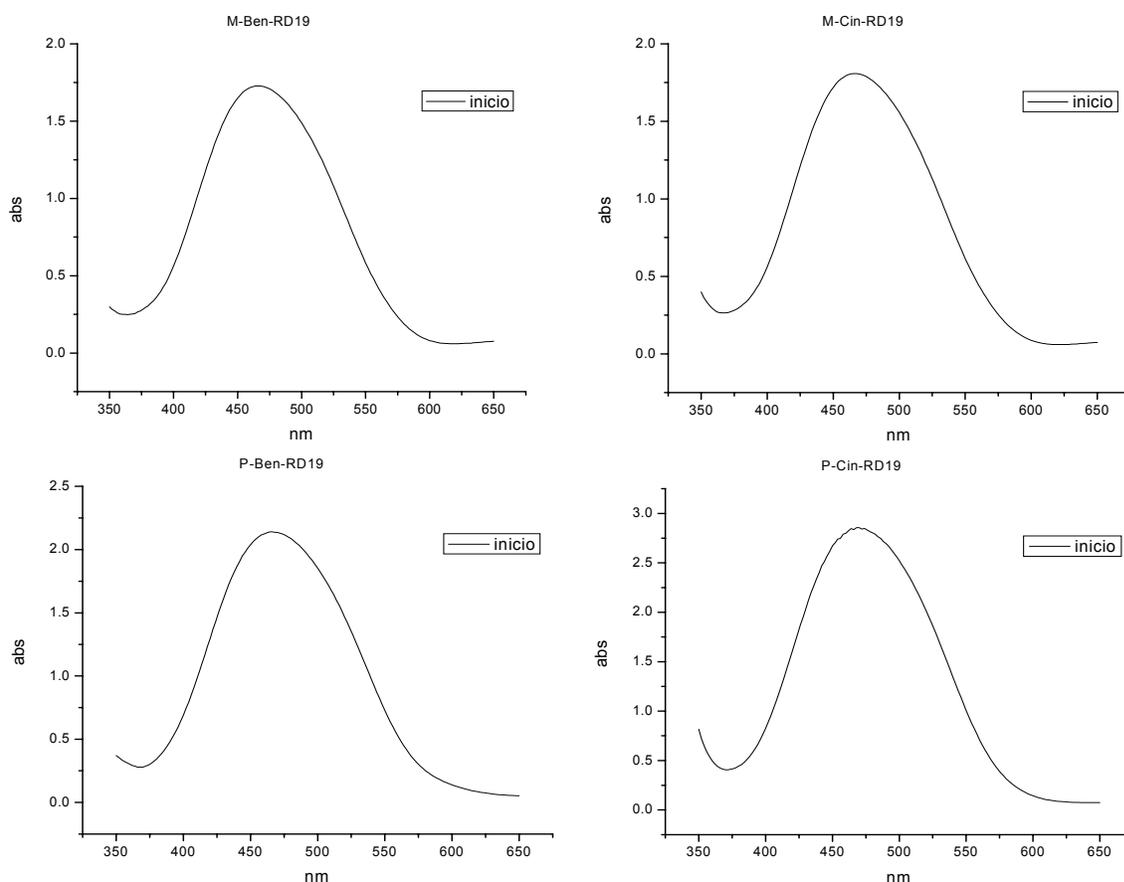


Fig.III.1 Espectro visible de los cuatro polímeros. Espesor de las películas $\sim 4500\text{\AA}$

En la tabla III.I se pueden observar las absorbancias máximas relativas (nm^{-1}) con sus correspondientes longitudes de onda para cada uno de los cuatro polímeros:

Tabla III.I Longitudes de onda máximas (λ_{max}) [nm] y absorbancia [nm^{-1}] para cada uno de los polímeros estudiados

Nombre del Polímero	Longitudes de onda λ_{max} (nm)	Absorbancia relativa* (nm^{-1})
M-Ben-RD19	470	4.48×10^{-3}
P-Ben-RD19	468	5.09×10^{-3}
M-Cin-RD19	470	3.69×10^{-3}
P-Cin-RD19	468	4.45×10^{-3}

*Abs/espesor (nm^{-1})

No se observa diferencia significativa en λ_{max} entre las cuatro películas, como era de esperarse la absorción está altamente influenciada por el grupo DR19, la λ_{max} reportada para este grupo es de 495nm según catálogo de Aldrich.

Por el color de las películas naranja y la longitud de onda en la que absorbe se deduce que absorben en el azul y se observa su color complementario, el naranja, según la tabla III.II [28,29]

Tabla III.II Colores absorbidos a diferentes λ en el espectro visible.

Color	λ (nm)	Frecuencia (10^{-2} Hz)
Rojo	780-622	384-482
Naranja	622-597	482-503
Amarillo	597-577	503-520
Verde	577-492	520-610
Azul	492-455	610-659
Violeta	455-390	659-769

Mientras más conjugada sea una molécula, mayor será su longitud de onda de absorción, debido a que la conjugación produce una disminución de la brecha energética entre el HOMO y el LUMO ($\lambda \propto 1/E$), el acercamiento entre estos dos niveles de energía da como resultado una disminución en la brecha energética y por tanto un aumento en la longitud de onda de absorción. Si bien la longitud de onda del color azul, absorbido por las películas, no representa el más alto grado de conjugación si representa un grado considerable de conjugación, mostrando como color complementario el color naranja.

Después de tener los espectros iniciales de UV-visible de cada uno de los polímeros, se inicio la búsqueda de las mejores condiciones para la orientación molecular, las variables a establecer para cada uno de los polímeros son las siguientes:

1. Pendiente de calentamiento
2. Tiempo de descarga
3. Intensidad de descarga
4. Distancia de la punta y la película.

La temperatura exterior fue controlada con un sistema de aire acondicionado seco (25 °C). La metodología usada es la que se describe detalladamente en el capítulo II.

Como ya se dijo, anteriormente, para cada película se obtuvo una serie de valores de absorbancia, con el objeto de conocer a que condiciones se encuentra la máxima orientación del cromóforo, existe una relación directamente proporcional entre el cambio de la absorbancia y el parámetro de orden ϕ (ec.III.1) que relaciona la absorbancia inicial A_1 (absorbancia máxima del polímero antes de orientarlo) con la absorbancia final A_2 (absorbancia máxima del polímero después de orientarlo).

$$\phi = 1 - \left(\frac{A_2}{A_1} \right) \quad \text{ec. III. 1}$$

Como ejemplo se muestra el cálculo de ϕ para el p-cin-RD19 como ejemplo.

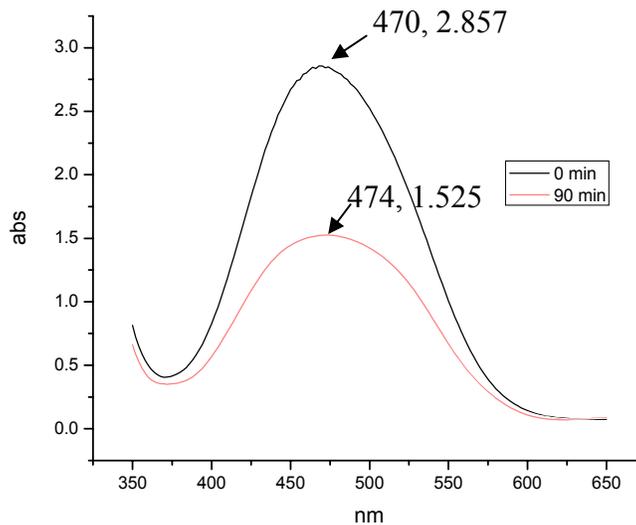


Fig III.2 Espectro de absorción visible de p-cin-RD19

En este caso A_1 es 2.857 y A_2 es de 1.525, por lo tanto

$$\phi = 1 - \frac{1.525}{2.857} = 0.466$$

De esta forma se determinó el parámetro de orden ϕ en cada experimento.

En las siguientes tablas (III.III-III.VI) se describen las variables encontradas para cada polímero sometido a diferentes condiciones de calentamiento y descarga eléctrica, para

obtener el mejor parámetro de orden ϕ , los recuadros remarcados en cada tabla señalan las mejores condiciones obtenidas:

Polímero M-Ben-RD19

Tabla III.III. Parámetros de orden obtenidos a diferentes condiciones de poling para el polímero m-ben-RD19

Rampa de calentamiento (°C/h)	a 4.5 kV	a 5.0 kV
60	$t_{\text{isot}} = 20 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.217$	$t_{\text{isot}} = 10 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.241$
90	$t_{\text{isot}} = 40 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.339$	$t_{\text{isot}} = 20 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.326$
120	$t_{\text{isot}} = 30 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.364$	$t_{\text{isot}} = 10 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.323$

Polímero M-Cin-RD19

Tabla III.IV. Parámetros de orden obtenidos a diferentes condiciones de poling para el polímero m-cin-RD19

Rampa de calentamiento (°C/h)	a 4.5 kV	a 5.0 kV
60	$t_{\text{isot}} = 10 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.180$	$t_{\text{isot}} = 20 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.340$
90	$t_{\text{isot}} = 30 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.290$	$t_{\text{isot}} = 10 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.338$
120	$t_{\text{isot}} = 30 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.140$	$t_{\text{isot}} = 10 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.270$

Polímero P-Ben-RD19

Tabla III.V. Parámetros de orden obtenidos a diferentes condiciones de poling para el polímero p-ben-RD19

Rampa de calentamiento (°C/h)	a 4.5 kV	a 5.0 kV
60	$t_{\text{isot}} = 50 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.199$	$t_{\text{isot}} = 40 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.130$
90	$t_{\text{isot}} = 30 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.373$	$t_{\text{isot}} = 30 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.330$
120	$t_{\text{isot}} = 20 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.139$	$t_{\text{isot}} = 50 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 0.158$

Polímero P-Cin-RD19

Tabla III.VI. Parámetros de orden obtenidos a diferentes condiciones de *poling* para el polímero p-cin-RD19

Rampa de calentamiento (°C/h)	a 4.5 kV	a 5.0 kV
60	$t_{isot} = 60 \text{ min}$ $\phi_{max} = 0.370$	$t_{isot} = 30 \text{ min}$ $\phi_{max} = 0.375$
90	$t_{isot} = 60 \text{ min}$ $\phi_{max} = 0.363$	$t_{isot} = 20 \text{ min}$ $\phi_{max} = 0.360$
120	$t_{isot} = 90 \text{ min}$ $\phi_{max} = 0.466$	$t_{isot} = 50 \text{ min}$ $\phi_{max} = 0.322$

Es preciso mencionar que el tiempo en la isoterma es la suma de los tiempos que estuvo la película bajo la descarga corona (*poling*) a la temperatura de la $T_g + 10^\circ\text{C}$; como ya ha sido mencionado, se hicieron descargas por lapsos de 10 minutos tomando un espectro de UV-visible entre cada descarga, así pues, si se describe un tiempo en la isoterma de 30 minutos, quiere decir que se hicieron 3 descargas de 10 minutos. Por lo tanto el parámetro de orden que se presentó en las tablas anteriores (III.III-III.VI), es el que corresponde al tiempo que da un mayor parámetro de orden. Para esquematizar lo antes dicho, se usan los resultados obtenidos para el *m-ben-RD19*, con una rampa de calentamiento de 120°C/h con una descarga de 4.5 kV. El primer espectro es el que corresponde a la película del polímero sin orientar (fig III.3),

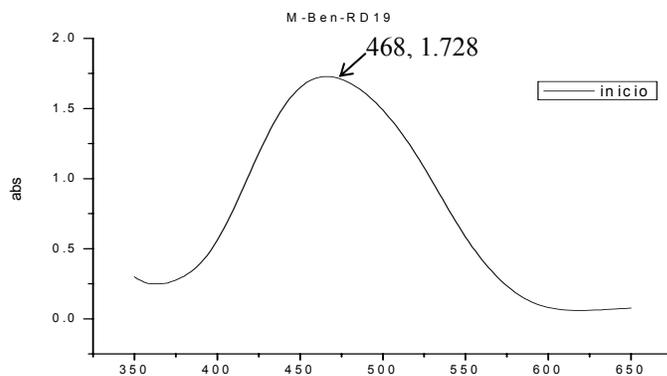


Fig. III.3 Espectro UV-visible para el *m-ben-RD19* sin orientar

Después se pone la película, se empieza el calentamiento a partir de 60°C con una rampa de calentamiento de 120°C/h , es decir, elevará la temperatura 2°C cada minuto, y con la descarga de 4.5 kV, cuando llegue a la temperatura $T_g + 10^\circ\text{C}$ se mantendrá la

temperatura constante (isoterma), $T_g = 100^\circ\text{C}$, después de 10 minutos en la isoterma se enfría súbitamente la película y se toma el segundo espectro de UV-visible (fig III.4),

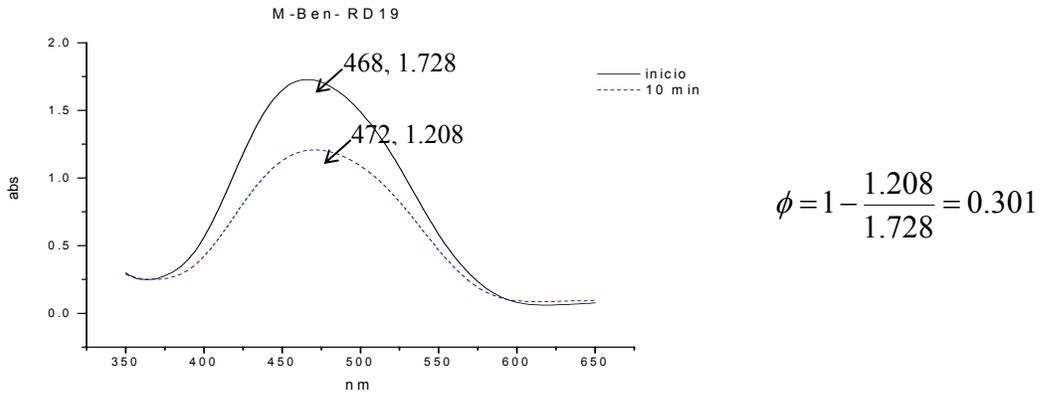


Fig III.4 Espectros de UV-visible del *m-ben-RD19* antes y después de 10 minutos de descarga, con su parámetro de orden ϕ correspondiente.

El tercer espectro corresponde a los segundos 10 minutos de descarga,

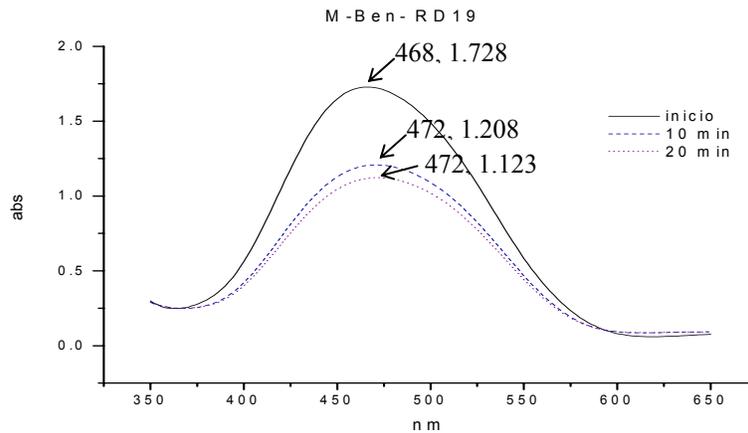


Fig III.5 Espectros de UV-visible del *m-ben-RD19* antes y después de 20 minutos de descarga, con su parámetro de orden ϕ correspondiente.

El cuarto espectro corresponde a los siguientes 10 minutos (fig III.6), que sumados a los anteriores son 30 minutos.

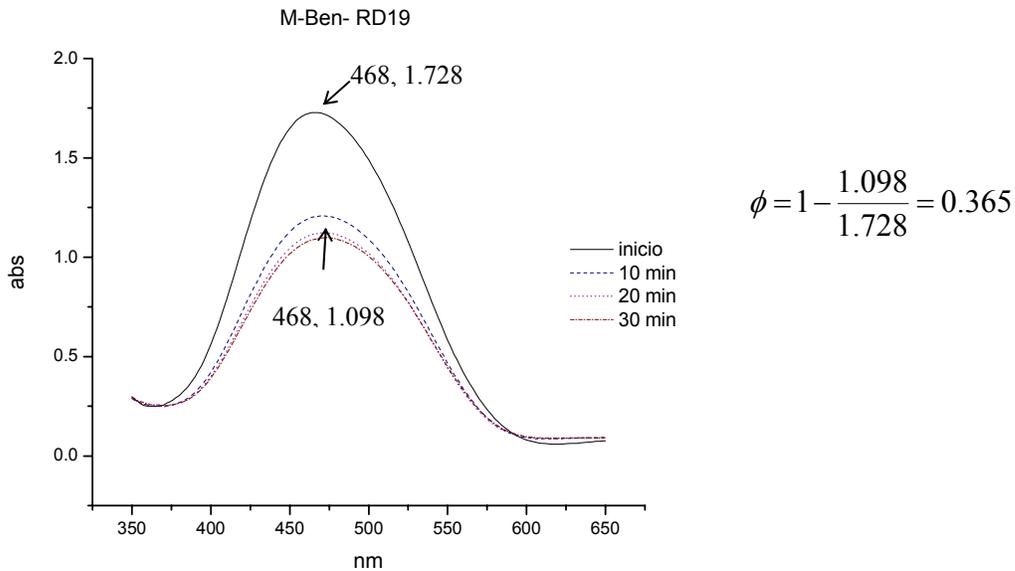


Fig III.6 Espectros de UV-visible del *m*-ben-RD19 antes y después de 30 minutos de descarga con su parámetro de orden ϕ correspondiente.

El cambio entre los parámetros de orden de los 20 minutos y los 30 no es muy grande (fig III.6), pero aún así se decidió hacer una cuarta descarga para observar lo que sucede

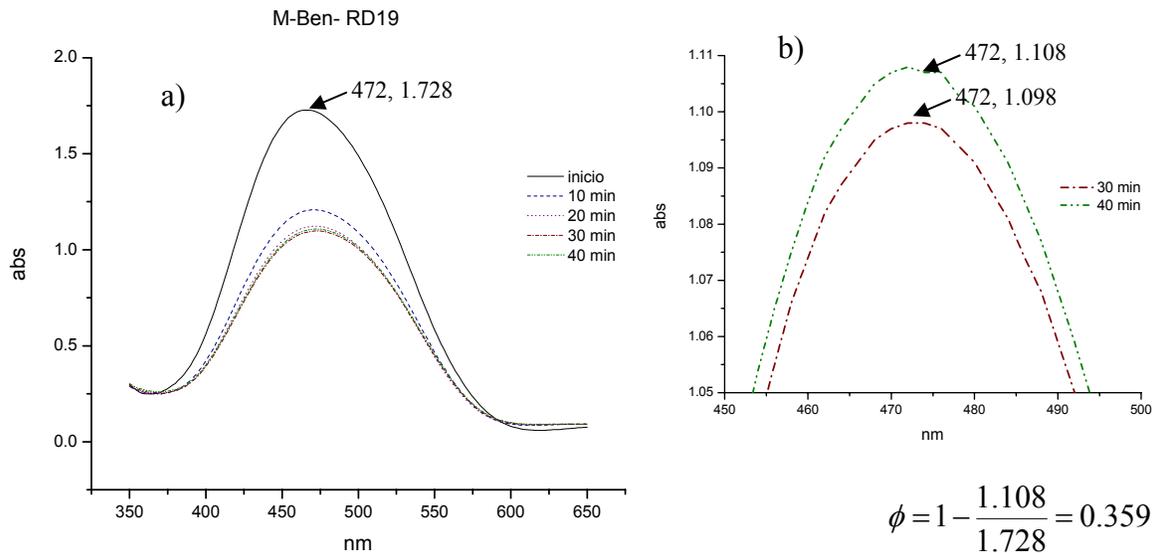


Fig III.7 a) Espectros de UV-visible del *m*-ben-RD19 antes y después de 40 minutos de descarga, con su parámetro de orden ϕ correspondiente. b) Ampliación del espectro a) donde se ve claramente como la absorbancia es mayor a los 40 minutos de descarga que a los 30 minutos.

Como se puede observar para el caso de los 40 minutos de descarga (fig III.7), en el espectro se obtiene un incremento de la absorbancia (fig III.7-b), siendo que se esperaba una disminución, en todas las películas sucede algo similar, se llega a un punto donde aumenta la absorbancia y en este momento se detiene el experimento y se determinaba como mejor condición, de ese experimento, la última descarga donde se observó un aumento en la absorbancia y por tanto una disminución en el parámetro de orden.

Otra variable que se tomo en cuenta fue la distancia entre la punta de la descarga y la película, aunque este parámetro se trato de mantener a 10 mm de distancia, en algunas películas fue necesario cambiarlo debido a la descarga tan grande usada llegaba a dañar la superficie de las películas.

A continuación se presentan (tabla III.VII) las mejores condiciones del proceso de orientación para cada uno de los polímeros.

Tabla III.VII Mejores condiciones de poling para cada uno de los cuatro polímeros.

POLIMERO	T _g (°C)	Tiempo de secado a 80°C y -25 kPa	Pendiente de calentamiento (°C/h)	Descarga (kV)	Tiempo en la isoterma (min)	Distancia * (mm)
P-CIN-RD19**	120	30	120	4.5	90	10.0
M-CIN-RD19**	105	30	60	5.0	20	12.0
P-BEN-RD19**	100	30	90	4.5	30	14.0
M-BEN-RD19**	100	30	120	4.5	30	13.0

*Se refiere a la distancia vertical entre la punta de la descarga y la película

**Todos los procesos de orientación se llevaron a cabo con una temperatura ambiente controlada de 25°C

Se usó una parrilla de calentamiento programable (DATAPLATE® Digital hot plate/stirrer, serie 730)

Parámetros de orden

Tabla III.VIII Parámetros de orden obtenidos con las mejores condiciones de poling para cada uno de los cuatro polímeros.

POLIMERO	A ₀	A ₁	$\bar{\lambda}_{\max}$ (nm)	parámetro de orden (ϕ)
P-CIN-RD19	2.857	1.525	470	0.466
M-CIN-RD19	1.808	1.129	470	0.376
P-BEN-RD19	2.141	1.343	470	0.373
M-BEN-RD19	1.728	1.098	470	0.364

Los espectros correspondientes para cada polímero después de ser orientados con las mejores condiciones son:

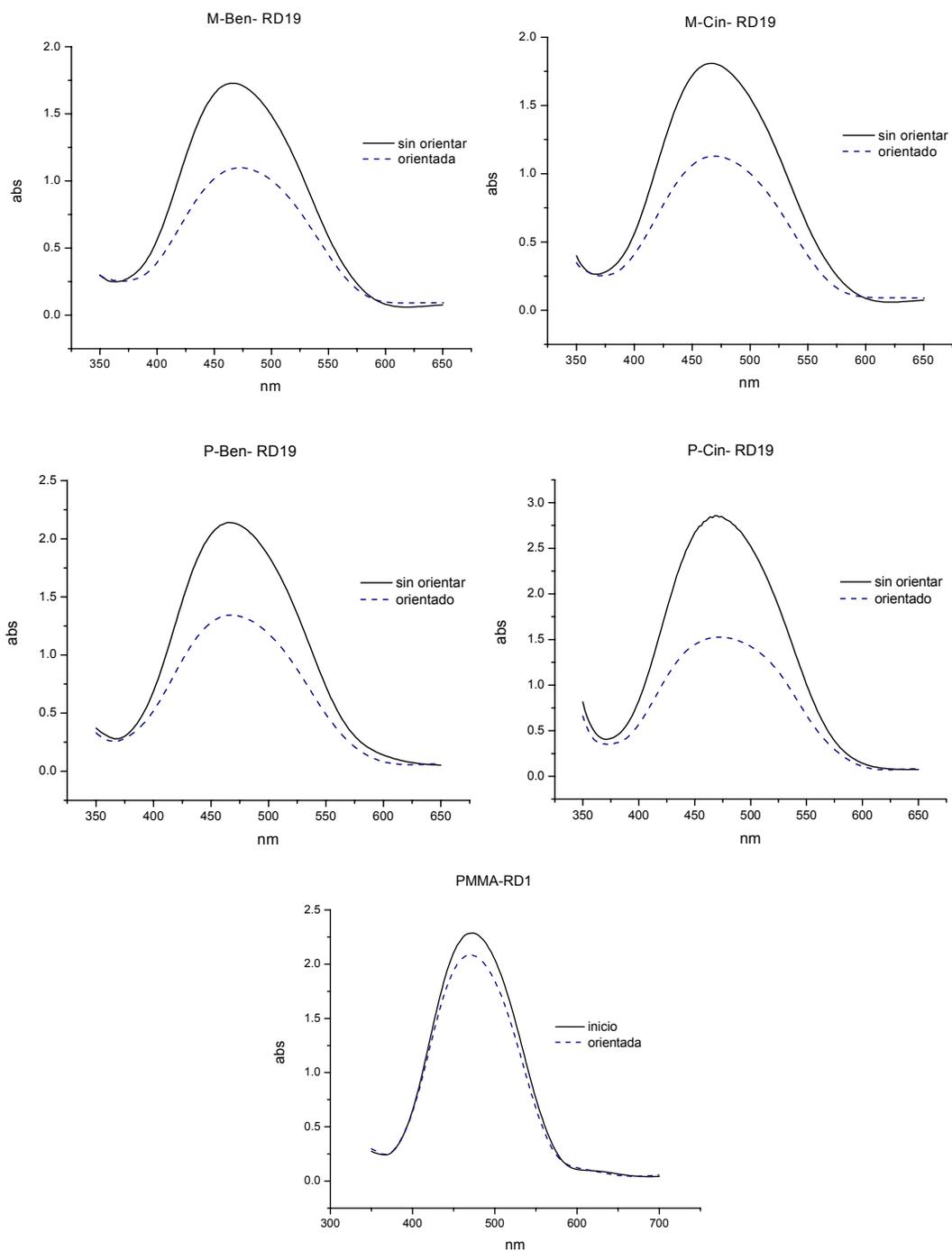


Fig III.8 Espectros UV-visible obtenidos con las mejores condiciones de poling para cada uno de los cuatro polímeros y del PMMA-RD1

Los parámetros de orden ϕ estudiados por un gran número de investigadores anteriormente, en metacrilatos que contienen cromóforos han dado valores de alrededor de 0.2 [61], por lo que nuestros polímeros resultan con valores mucho más altos (tabla III.VIII). Debido a estos excelentes parámetros obtenidos de los polímeros del presente estudio, se han observado coeficientes ONL con valores de alrededor de 7.0 la relación d_{33}/d_{31} ⁽¹²⁾. Esto significa que nuestros polímeros tienen estructuras químicas favorables para la orientación y para aplicaciones en ONL.

Como se puede observar la estructura química del *p-cin-RD19* (fig III.10) presenta una tendencia a estar mejor orientado y por este motivo es que presenta un mayor parámetro de orden. Las demás estructuras también presentan cierto alineamiento previo a la orientación inducida por el poling. Aquí se puede ver la ventaja de usar este tipo de polímeros con estructuras químicas con tendencia al alineamiento, en cambio los acrilatos presentan estructuras muy complejas (fig III.9) que difícilmente tenderán a orientarse hacia un mismo sentido.

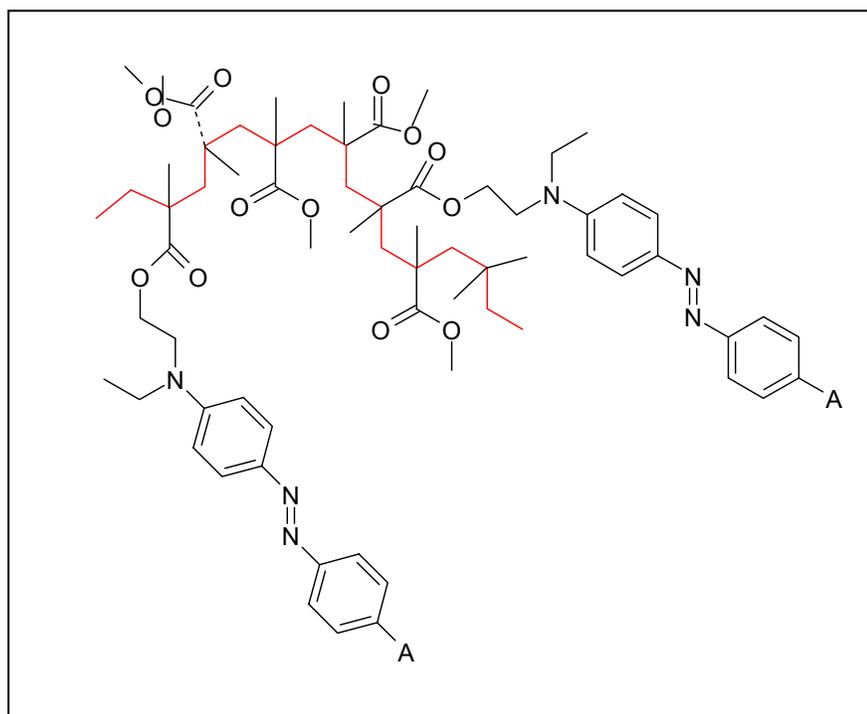


Fig III.9 Estructura típica de un metacrilato

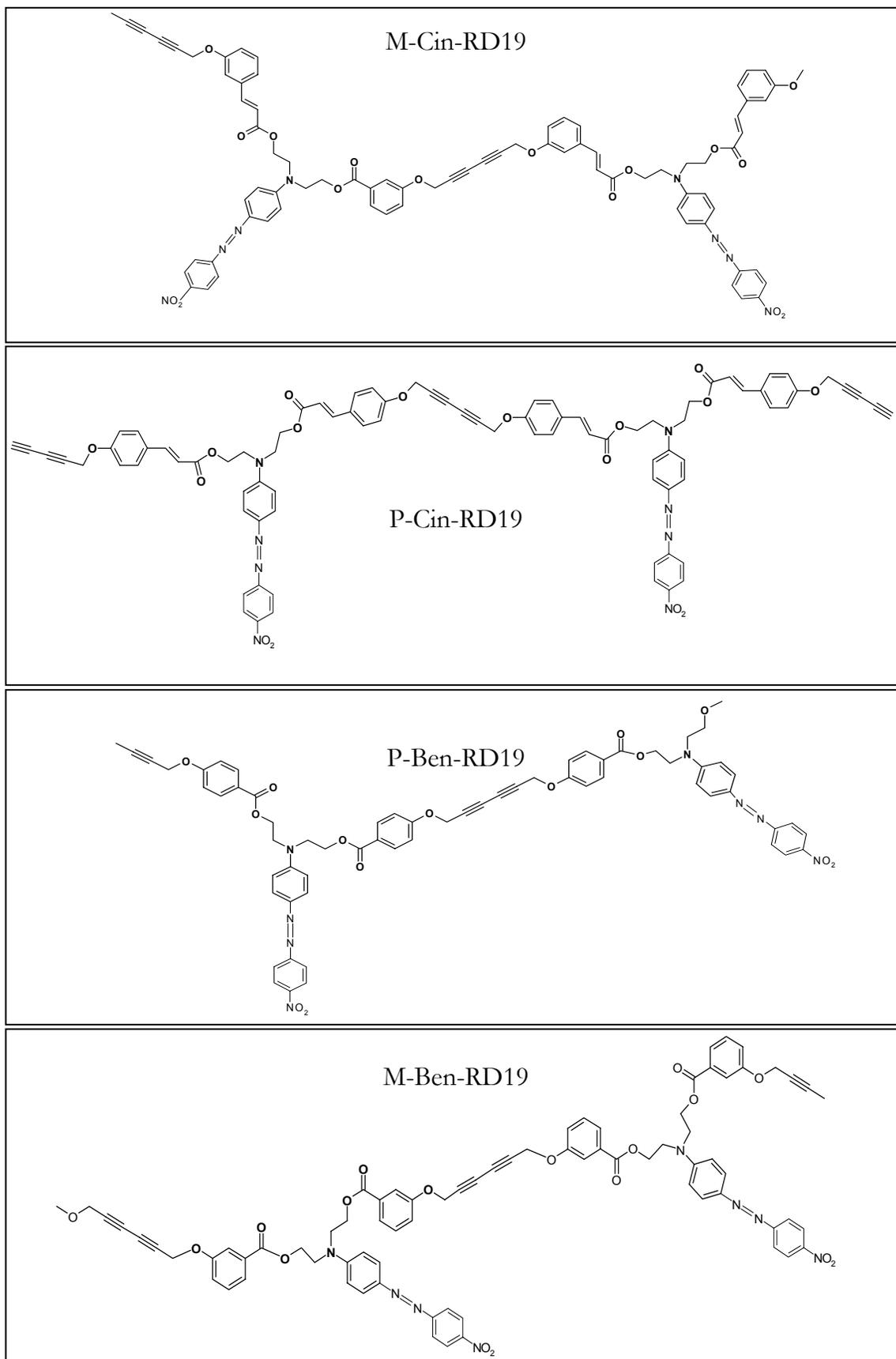


Fig III.10 Estructuras químicas de los cuatro diferentes polímeros

Los cambios hipocrómicos en la absorbancia en el espectro UV-visible se deben a diferentes factores:

1. Por cambio en el espesor
2. Por cambio entre isómeros
3. Cambio de un material isotrópico a uno anisotrópico (orientación de los cromóforos)

Todos estos cambios son físicos, existen químicos; pero para el objeto del presente estudio sólo hay un interés en los provocados por aspectos físicos.

1. Cambio del espesor

La absorbancia es un parámetro arbitrario que tiene la siguiente relación con el espesor

$$A^* = \frac{A}{d} \quad \text{ec III.2}$$

donde

A^* es la absorbancia relativa [nm^{-1}]

A es la intensidad de la absorbancia de la película obtenida directamente del espectrofotómetro UV-vis

d es el espesor de la película [nm]

A^* es un valor que depende solamente del material, pues para un cambio en el espesor se espera un cambio en la absorbancia y por tanto la absorbancia relativa es una constante del material.

En uno de los polímeros estudiados se hicieron pruebas de espesor antes y después de hacer el “poling” para saber si es que el espesor estaba cambiando por algún tipo de degradación que pueda sufrir el material por el alto voltaje y por este motivo exista una disminución en el espesor y por tanto sea el motivo del cambio en la intensidad de la absorbancia (tabla III.IX).

Tabla III.IX. Cambio de la absorbancia con el poling

Etapa	Espesor (nm)	λ_{\max}	Abs	A* (nm ⁻¹)
Inicio	502.3	470	2.111	4.2x10 ⁻³
Orientado	492.3	472	1.455	2.9x10 ⁻³

Como se puede apreciar (tabla III.IX) la A* no se mantiene constante y el cambio en el espesor no es significativo, así que por los resultados obtenidos se puede afirmar que los polímeros estudiados no están sufriendo un cambio hipocrómico como consecuencia al cambio del espesor.

2. Cambio entre isómeros

La espectroscopia ultravioleta es muy sensible a los cambios en la estructura del cromóforo (distorsiones), como consecuencia de estas torsiones se crean repulsiones estéricas las cuales se oponen al carácter plano del sistema π conjugado, es fácil de detectar estos cambios por medio de espectros UV-vis.

Se ha encontrado experimentalmente [63] que los isómeros geométricos derivados del azobenceno (fig.III.11) se dan por irradiación UV. En la tabla III.X se muestran los valores de las absorbancias molares (ec III.3) para ambos isómeros.

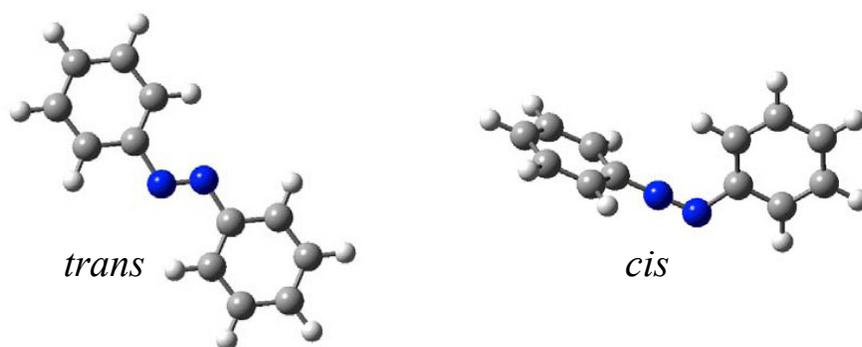


Fig III.11. Isómeros geométricos del azobenceno.^[63]

Donde los átomos azules (negras) representan a los nitrógenos, los grises carbonos y los blancos hidrógenos

Tabla III.X. Valores de la absorción molar (ϵ) a la longitud de máxima (λ_{\max}) de los isómeros geométricos del azobenceno [62]

Isómero del azobenceno	λ_{\max}	ϵ_{\max}
<i>rans</i>	320	21300
<i>Cis</i>	281	281

La absorción molar esta dada por:

$$A = \epsilon cl \quad \text{ec.III.3}$$

donde

A es la intensidad de la absorción

ϵ es la absorción molar

c es la concentración de la solución en (*moles/litro*)

l es la longitud de trayectoria (cm)

Si la concentración y la longitud de trayectoria son constantes, para ambos isómeros, entonces la intensidad de absorción y la concentración molar son proporcionales, por lo que se puede apreciar claramente (tabla III.X) que hay un cambio hipocrómico y otro hipsocrómico, pero el cambio más fuerte es el hipocrómico, que es lo que sucede con los polímeros estudiados. Según estudios teóricos [63] el isómero *trans* es el más estable a condiciones ambientales y el cambio de *trans* a *cis* requiere de muy alta energía de alrededor de 50 kcal/mol, por lo que la isomerización no ocurre a condiciones ambientales y normalmente se realiza dicha isomerización por irradiación de luz UV a 360nm, y el proceso contrario de *cis* a *trans* ocurre con más facilidad, pues la forma más estable es la *trans*.

Por lo antes descrito los polímeros estudiados en el presente trabajo no pueden presentar isomerización *trans-cis* puesto que no se le suministra la energía necesaria para que esto ocurra durante el “poling”.

3. Cambio por orientación en los cromóforos.

Como ya se ha mencionado la espectroscopia ultravioleta es muy sensible a los cambios que presenten los del cromóforo, los cromóforos se caracterizan por tener un grupo donador y otro aceptor de e^- , por lo que al someterlo a una diferencia de potencial grande el cromóforo tenderá a alinearse con este, dentro de las posibilidades que le permita su estructura, dependiendo del alineamiento de los grupos cromóforos será la variación en la intensidad de la absorción, al estar más alineado con respecto a la dirección de la descarga será menor la absorción, pues dejara pasar más luz. Por muchos años se ha estudiado este tipo de ordenamiento, ya que es el principio con el que trabajan los cristales líquidos. El cambio en la intensidad de la absorción por el “poling” (hipocromismo) es un indicador del alineamiento de del dipolo [64]. Se reporta que en algunos polímeros se ve el cambio de coloración debido a la alineación [66], esto es debido de que además de sufrir un hipocromismo (donde en ocasiones se vuelven transparentes) hay presencia de batocromismo o hipsocromismo. La orientación es un procedimiento como resultado de la interacción del campo con el dipolo eléctrico de la molécula.

Para la ONL-2 (óptica no lineal de segundo orden) es indispensable tener sistema anisotrópico, esto es que, dependiendo del lado que se “vea” el material sus propiedades serán diferentes. Se puede comprobar, por medio de la ONL-2 si la película esta orientada, se realizan mediciones de ONL-2 (huellas de Maker [65]) antes y después de orientar el polímero y se observa que no se presenta una respuesta no lineal antes del “poling” [66], haciendo una segunda medición con la película orientada y se busca encontrar una diferencia sustancial entre ambas mediciones, obteniendo una respuesta de ONL-2 en la segunda medición. Este tipo de mediciones se pretenden hacer como trabajos posteriores, ya que es claro, dadas las condiciones de nuestros polímeros, que estos deben presentar propiedades de ONL.

III.3 Entrecruzamiento

Los diacetilenos abren sus triples enlaces a temperaturas mayores de 180°C dando como resultado materiales altamente conjugados insolubles e infusibles. Algunos diacetilenos cuando se irradian con luz UV, polimerizan en estado cristalino dando poli-diacetilenos, se considera que se forman di-radicales por irradiación que se unen entre si aumentando peso molecular. Esto sucede en estado cristalino donde las moléculas de diacetilenos están situados adecuadamente para que sus di-radicales puedan unirse entre si. En el caso de sistemas amorfos, como en el caso de este trabajo, los diacetilenos están separados, la energía necesaria para poder formar estos di-radicales sería extremadamente grande, si se calienta el polímeros a una temperatura donde exista movimiento molecular, por coincidencia se llega a un momento donde hay un acercamiento entre las cadenas que contienen los múltiples enlaces y si en este momento se irradian con luz UV, esta agrega la energía necesaria para que puedan unirse formando diradicales diméricos (fig.III.12).

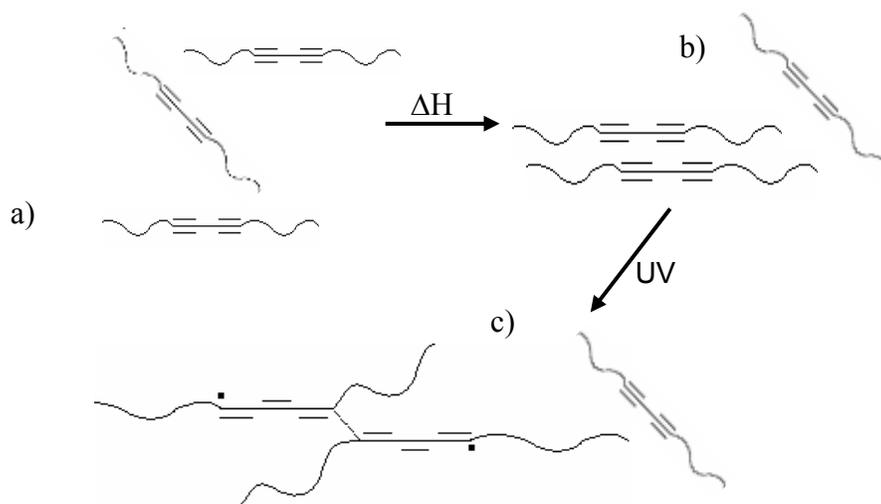


Fig.III.12 Esquematisación del entrecruzamiento de diacetilenos amorfos, a) las cadenas diacetilénicas a condiciones normales, b) cuando es aplicada cierta energía (ΔH , como calor) se provoca movimiento y por tanto un acercamiento entre las cadenas, funcionando el calentamiento como un "catalizador", c) la irradiación con luz UV da la energía necesaria para que se unan las cadenas formando di-radicales.

En sistemas entrecruzados el grado de decaimiento es significativamente menor. Los polímeros entrecruzados rinden propiedades térmicas superiores debido a la inmovilización del grupo cromóforo y la disminución del espacio libre alrededor de éste. Por tales motivos era de gran interés lograr la reticulación de los polímeros, la metodología y el equipo usado se presentaron en capítulo II.

Antes de empezar el entrecruzamiento los polímeros era necesario conocer las condiciones en las que se tenía que hacer la irradiación con luz UV, por lo que se irradiaron películas con calentamiento a temperatura ambiente para posteriormente hacerles pruebas de solubilidad y tomarles el espectro UV (fig III.13 y 14).

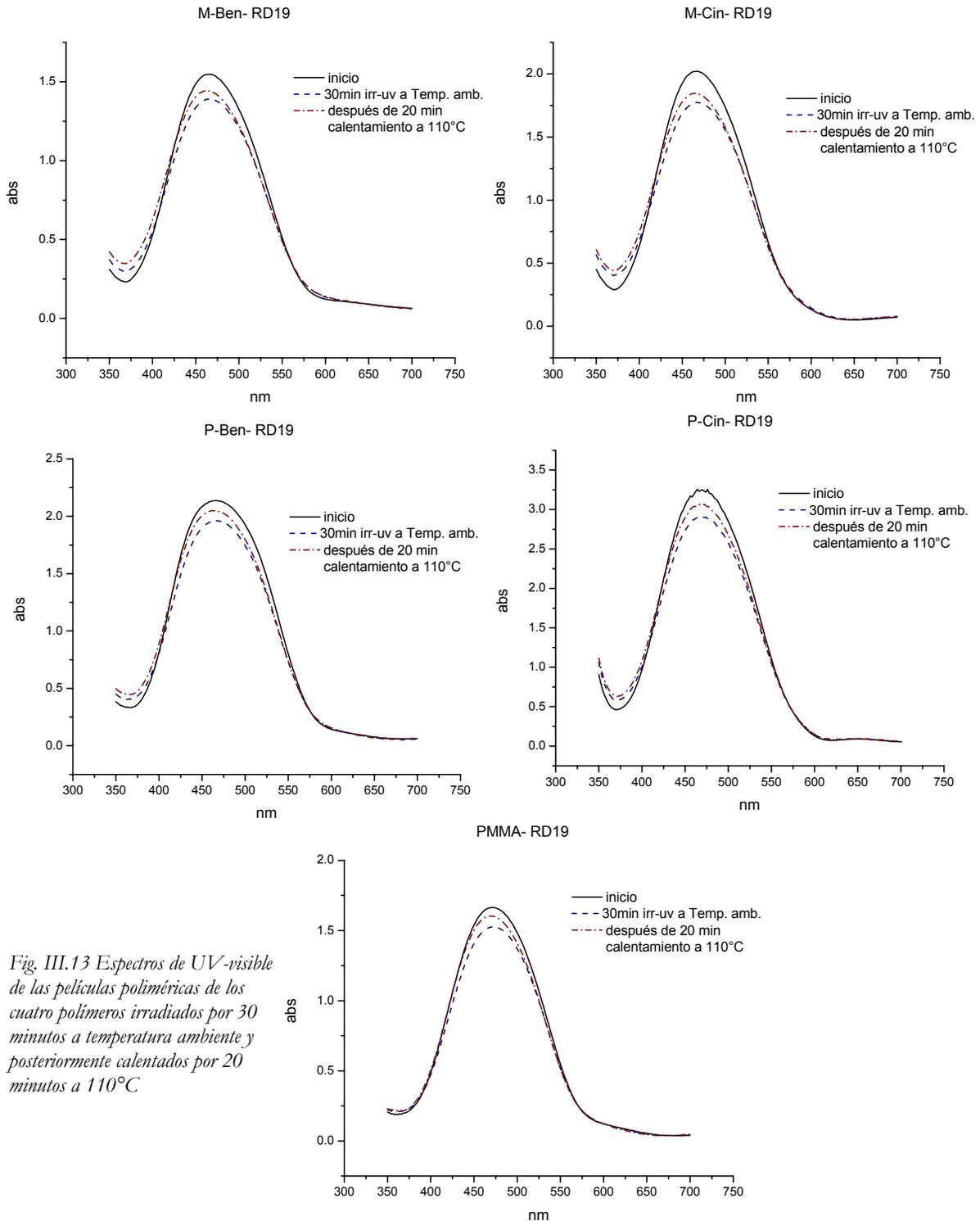


Fig. III.13 Espectros de UV-visible de las películas poliméricas de los cuatro polímeros irradiados por 30 minutos a temperatura ambiente y posteriormente calentados por 20 minutos a 110°C

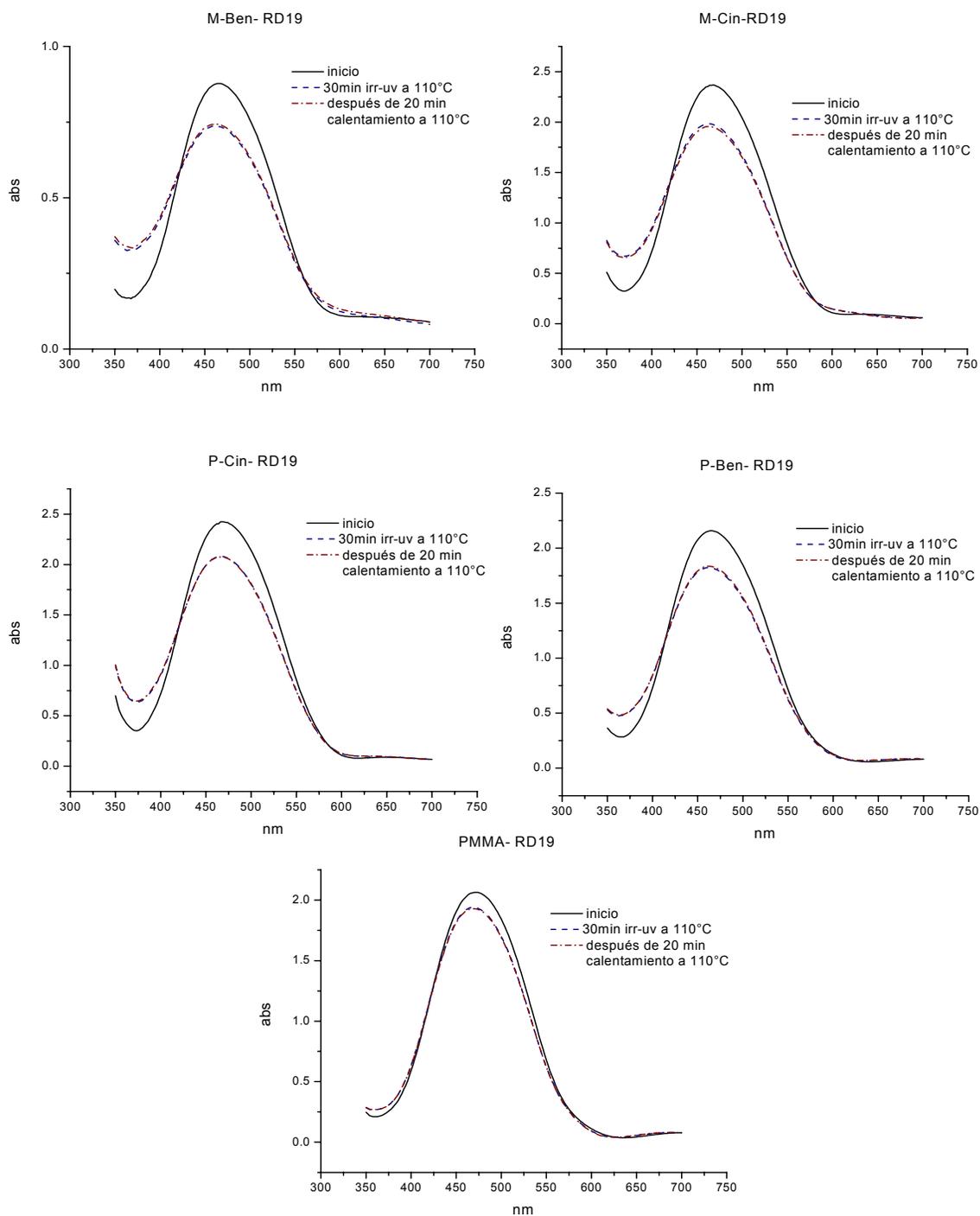


Fig. III.14 Espectros de UV-visible de las películas poliméricas de los cuatro polímeros irradiados por 30 minutos a 110°C y posteriormente calentados por 20 minutos a 110°C

Los resultados obtenidos indican que las películas de los polímeros irradiadas con calentamiento son mucho menos insolubles que las que se hicieron a temperatura ambiente, lo que significa que sufren un entrecruzamiento cuando se irradia cerca de la T_g , por la movilidad misma que tiene la molécula a esta temperatura. Así que la irradiación era preciso hacerla con calentamiento, pero surgió el problema que al calentar la película después de ser orientada se relajaban los grupos cromóforos y esto repercutía en una menor respuesta en ONL. De esta forma se ideó un método para poder entrecruzar los polímeros una vez orientados, sin que sufriera relajación térmica, la técnica usada consistió en realizar el “poling” en condiciones óptimas para después, sin quitar el campo externo, realiza irradiación de luz UV simultáneamente. De esta forma, se obtuvo un entrecruzamiento de la cadena principal y con los grupos cromóforos alineados según el campo que induce tal orientación. Los resultados obtenidos se presentan en seguida.

Para conocer que es lo que sucedía entre cada paso se realizó una adquisición de espectros de UV-visible, se obtuvieron para cada polímero tres espectros de UV-visible que son (ver fig, III.15):

1. Película polimérica sin orientar.
2. Película polimérica orientada.
3. Película polimérica orientada y entrecruzada (orientado+UV).

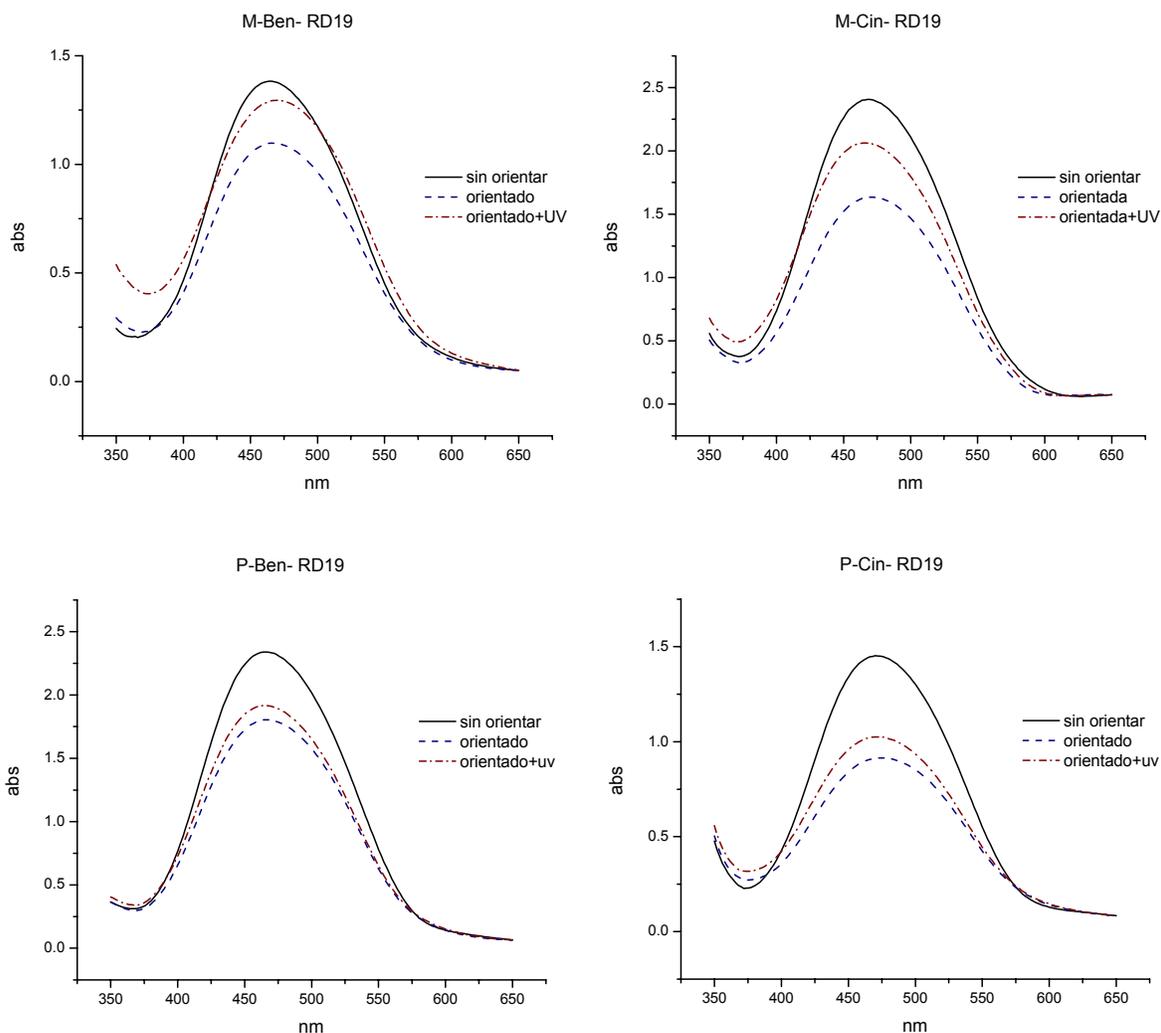


Fig. III.15 Espectros de UV-visible de los cuatro polímeros orientados e irradiados con luz UV.

Tabla III.XI Parámetros de orden de los cuatro polímeros obtenidos después de ser irradiados.

POLIMERO	Parámetro de orden (ϕ)		% de orientación que permanece
	Orientado	Orientado + UV	
M-BEN-RD19	0.206	0.064	31.1
P-BEN-RD19	0.229	0.180	78.6
M-CIN-RD19	0.321	0.143	44.6
P-CIN-RD19	0.364	0.295	81.0

Como se puede observar en las gráficas anteriores siempre que se hace la orientación con irradiación UV sufre una desorientación el polímero, debido en parte a que se hace con calentamiento y hay una relajación térmica de las moléculas, sin embargo se observa un fenómeno muy interesante, los polímeros que tienen en posición *meta*-sufren una relajación más severa que las que se encuentran en posición *para*-, como se puede observar en la tabla (tabla III.XI), se reporta el por ciento de orientación, esto hace referencia a que porcentaje con relación a la orientación inicial sigue orientado, es decir, en el caso del *m-ben-RD19* ha sufrido una relajación del 68.9% con relación a la orientación inicial, en el *m-cin-RD19* se ha relajado un 55.5%, en el *p-ben-RD19* se ha relajado un 21.4% y en el caso del *p-cin-RD19* sufrió un relajamiento del 19.0%.

Ahora bien, ¿Cómo saber si el entrecruzar las moléculas mejora o alarga su estabilidad? Para saber la respuesta se hizo un estudio de relajación térmica molecular, el cual se describe en la siguiente sección.

III.4 Relajación

Se hicieron dos tipos de estudio, uno en el que se le toma espectro de UV a una película polimérica que se orientó hace ya algún tiempo (*relajación temporal*) y otro donde se somete a la película, por tiempos definidos, a calentamiento (*relajación térmica*), pero para reconocer si existen mejoras al entrecruzar los polímeros se realizó un estudio comparativo entre las películas orientadas y las películas orientadas-entrecruzadas.

III.4a Relajación temporal

Para este estudio es necesario orientar las películas, tomarles un espectro de UV y guardarlas para que después de cierto tiempo se les vuelva a medir la absorbancia. Los espectros obtenidos se presentan a continuación (ver figura III.16), este tipo de estudio se realizó para las películas orientadas, pues se requiere de mucho tiempo para ver cambios.

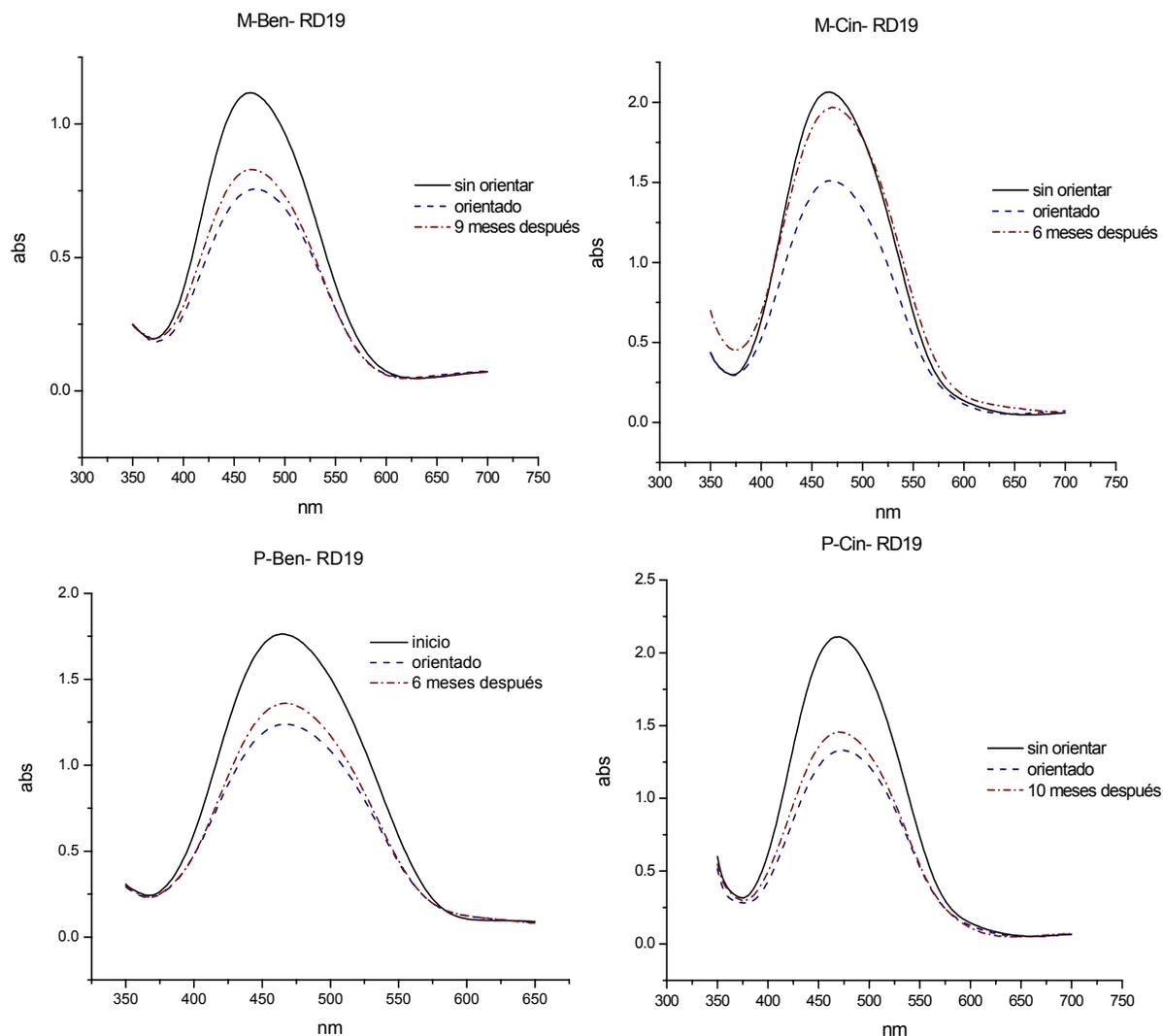


Fig. III.16 Espectros de UV-visible comparativos para observar la desorientación después de un cierto tiempo, en cada uno de los cuatro polímeros estudiados.

Tabla III.XII Parámetros de orden de los cuatro polímeros orientados y después de cierto tiempo, para ver el relajamiento temporal.

POLIMERO	Parámetro de orden (ϕ)		% de orientación
	Orientado	Orientación tiempo después	
M-BEN-RD19	0.323	0.257	79.6
P-BEN-RD19	0.297	0.230	77.5
M-CIN-RD19	0.268	0.047	17.5
P-CIN-RD19	0.370	0.312	84.3

Según la tabla III.XII, con excepción del *m-cin-RD19* todos los polímeros mantienen su orientación aún después de un periodo de tiempo relativamente largo, lo que da una idea de la estabilidad de estos polímeros a condiciones ambientales, después de por lo menos 6 meses siguen manteniendo su orientación, pues el parámetro de orden se ve ligeramente afectado con un decaimiento de solo el 20% con respecto a la orientación inicial. Se ve claramente que el *m-cin-RD19* no tiende a mantener el ordenamiento de moléculas, esto puede ser debido a su estructura molecular.

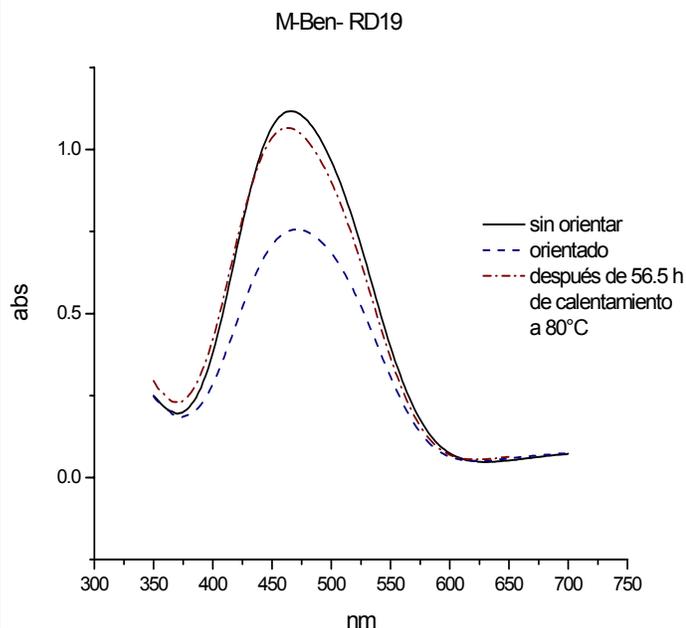
III.4b Relajación térmica

La relajación térmica consistió en someter a temperaturas de 80°C, por tiempos definidos a las películas poliméricas, por medio de espectros de la obtención de UV-visible se monitoreo los cambios en la magnitud de la absorbancia y los cambios en el parámetro de orden. Éste estudio se llevo a cabo tanto para películas poliméricas orientadas como para películas orientadas-entrecruzadas. Los resultados obtenidos son gráficas de absorbancia obtenidas a diferentes tiempos de calentamiento, de donde se tomaron los máximos de absorbancia para calcular el parámetro de orden. A continuación se presentan tablas que describen para cada polímero, la variación de la absorbancia con respecto al tiempo de calentamiento, así como gráficas que esquematizan el cambio en el parámetro de orden mientras transcurre el tiempo de calentamiento.

M-Ben-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado

Tabla III.XIII Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto del tiempo de calentamiento del m-ben-RD19 alineado con poling

Tiempo de calentamiento (h)	Abs	ϕ
inicio	1.117	0.000
orientado	0.830	0.257
0.5	0.858	0.232
1.5	0.923	0.174
2.5	0.964	0.137
3.5	0.975	0.127
4.5	0.979	0.124
5.5	0.986	0.117
6.5	0.998	0.107
7.5	1.000	0.105
8.5	1.010	0.096
10.5	1.075	0.038
26.5	1.072	0.040
32.5	1.056	0.055
56.5	1.066	0.046



M-Ben-RD19

variación del ϕ con el tiempo de calentamiento a 80°C

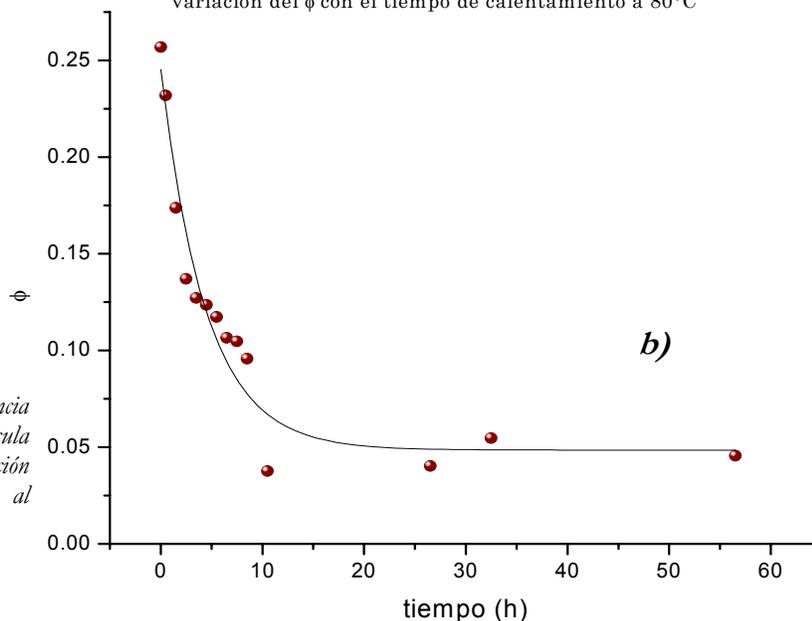


Fig. III.17 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de m-ben-RD19, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

M-Cin-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado

Tabla III.XIV Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto del tiempo de calentamiento del m-cin-RD19 alineado con poling

Tiempo de Calentamiento (h)	Abs	ϕ
inicio	2.064	0.000
orientado	1.511	0.268
0.5	1.975	0.043
1.5	1.835	0.111
2.5	1.868	0.095
3.5	1.922	0.069
4.5	1.892	0.083
5.5	1.947	0.057
6.5	1.842	0.108
7.5	1.868	0.095
8.5	1.991	0.035
10.5	2.063	0.000
26.5	2.064	0.000
32.5	2.064	0.000
56.5	2.059	0.002

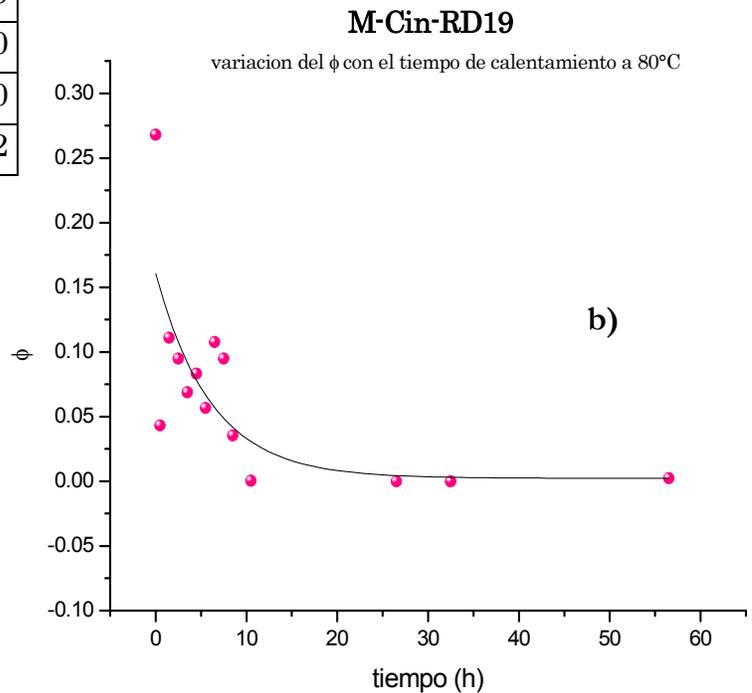
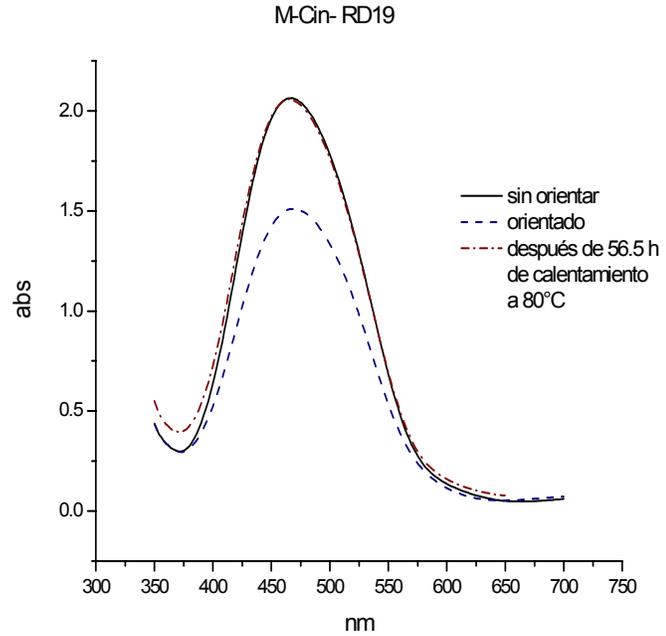


Fig. III.18 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de m-cinRD19, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

P-Ben-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado

Tabla III.XV Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto del tiempo de calentamiento del p-ben-RD19 alineado con poling

tiempo de calentamiento (h)	Abs	ϕ
inicio	2.311	0.000
orientado	1.918	0.170
0.5	1.909	0.174
1.5	1.922	0.168
2.5	1.939	0.161
3.5	1.944	0.159
4.5	1.943	0.159
5.5	1.931	0.164
6.5	1.947	0.158
7.5	1.957	0.153
8.5	1.944	0.159
10.5	1.996	0.159
26.5	1.994	0.136
32.5	1.997	0.137
56.5	2.006	0.132

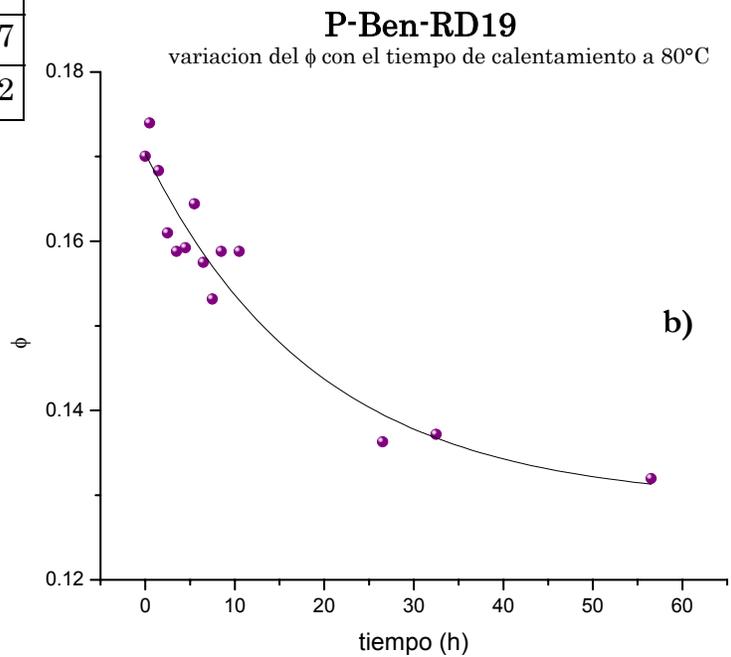
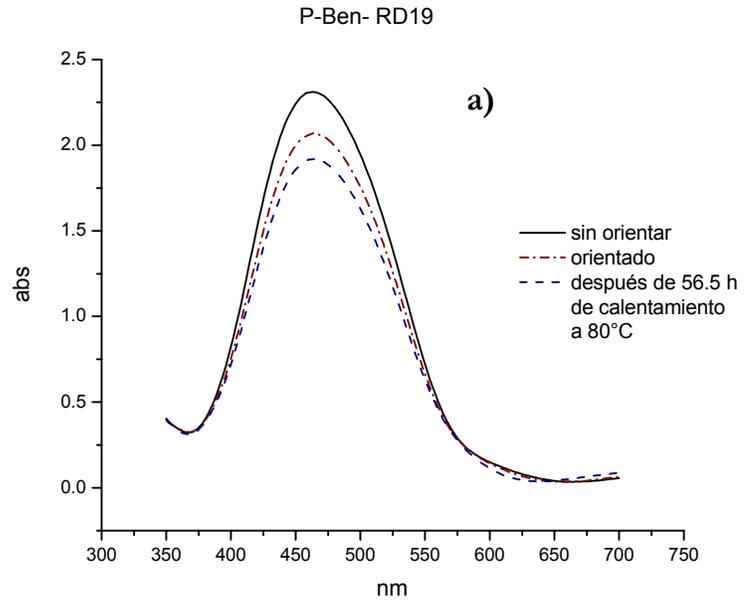


Fig. III.19 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de p-ben-RD19, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

P-Cin-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado

Tabla III.XVI Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto al tiempo de calentamiento del p-cin-RD19 alineado con poling

Tiempo de Calentamiento (h)	Abs	ϕ
inicio	2.111	0.000
orientado	1.455	0.311
0.5	1.563	0.260
1.5	1.570	0.256
2.5	1.584	0.250
3.5	1.582	0.251
4.5	1.567	0.258
5.5	1.587	0.248
6.5	1.590	0.247
7.5	1.593	0.245
8.5	1.597	0.243
10.5	1.674	0.207
26.5	1.686	0.201
32.5	1.684	0.202
56.5	1.693	0.198

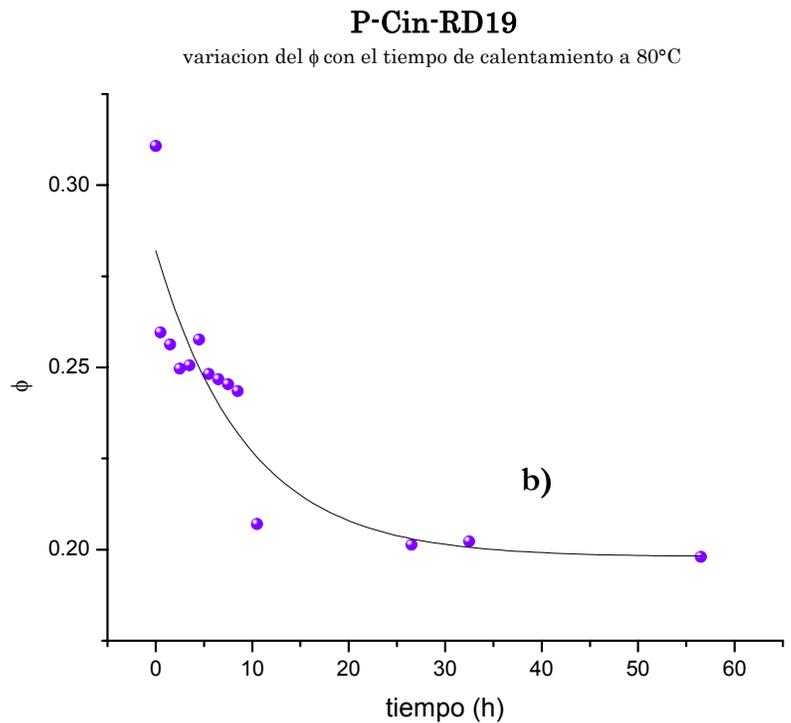
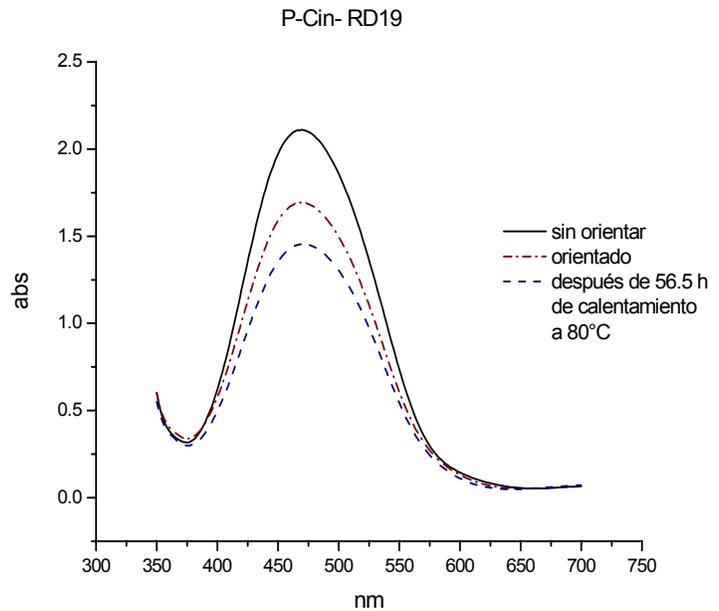


Fig. III.20 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de p-cinRD19, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

Tabla III.XVII Parámetro de orden de los cuatro polímeros orientados y después de 56.5 horas de calentamiento

POLIMERO	Parámetro de orden (ϕ)		% de orientación que permanece
	Orientado	Orientación de 56.5 h de calentamiento a 80°C	
M-BEN-RD19	0.257	0.046	18.0
P-BEN-RD19	0.170	0.132	77.7
M-CIN-RD19	0.268	0.002	0.8
P-CIN-RD19	0.317	0.198	62.3

Se puede observar en la tabla III.XVII que las moléculas sufren una desorientación más fuerte para los polímeros que contienen a los grupos cromóforos en posición *meta*-. Los que los contienen en la posición *para*- mantienen una estabilidad mejor tanto temporal como térmica. Para saber si lo que ofrecen estos polímeros es mejor que lo que se ha estudiado previamente en la literatura se hicieron estudios comparativos con poli-metilmeta-acrilato (PMMA) [61] que contiene al colorante rojo disperso 19 (RD19).

PMMA-RD1
Calentamiento @ 80°C

Tabla III.XVIII Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto al tiempo de calentamiento del PMMA-RD1 alineado con *poling*

Tiempo de calentamiento (h)	abs	ϕ
inicio	2.287	0.000
orientado	2.085	0.088
0.5	2.111	0.077
1.5	2.128	0.070
2.5	2.127	0.070
3.5	2.126	0.070
4.5	2.121	0.073
5.5	2.137	0.066
6.5	2.132	0.068
7.5	2.132	0.068
8.5	2.155	0.058
10.5	2.155	0.058
26.5	2.157	0.057
32.5	2.159	0.056
56.5	2.252	0.015

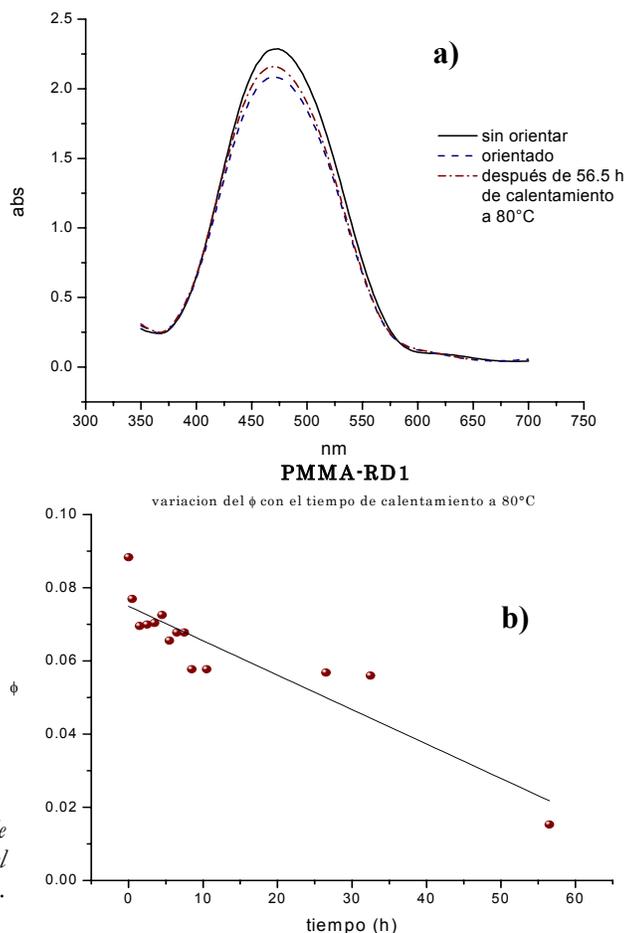


Fig. III.21 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de PMMA-RD1, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

El PMMA-RD1 muestra (tabla III.XVIII) una orientación muy baja en comparación a lo obtenido con los cuatro polímeros anteriores, presenta un parámetro de orden de 0.088 mientras que en los otros polímeros se obtienen superiores de 0.360, al proceso de relajación por medio de calentamientos mostró una desorientación muy notoria al término de las 56.5 hrs. de calentamiento a 80°C (fig III.21-b), su parámetro de orden había decaído en un 83%, por lo que mantiene un 17% de su orientación inicial. Los cuatro polímeros, motivo de este estudio, que contienen a los grupos cromóforos en posición *meta*- presentan un relajamiento similar al del PMMA-RD1, mientras que los que están en posición *para*- mantienen su ordenamiento alrededor de un 70% con respecto al inicial (tabla III.XVII). En gran parte este comportamiento lo atribuimos a la estructura química de cada uno de los polímeros (ver fig. III.9), hay una tendencia al alineamiento de los grupos cromóforos en la molécula. Haciendo un cálculo burdo para obtener las líneas de tendencia de las variaciones del ϕ con respecto al tiempo de calentamiento se puede ver lo siguiente:

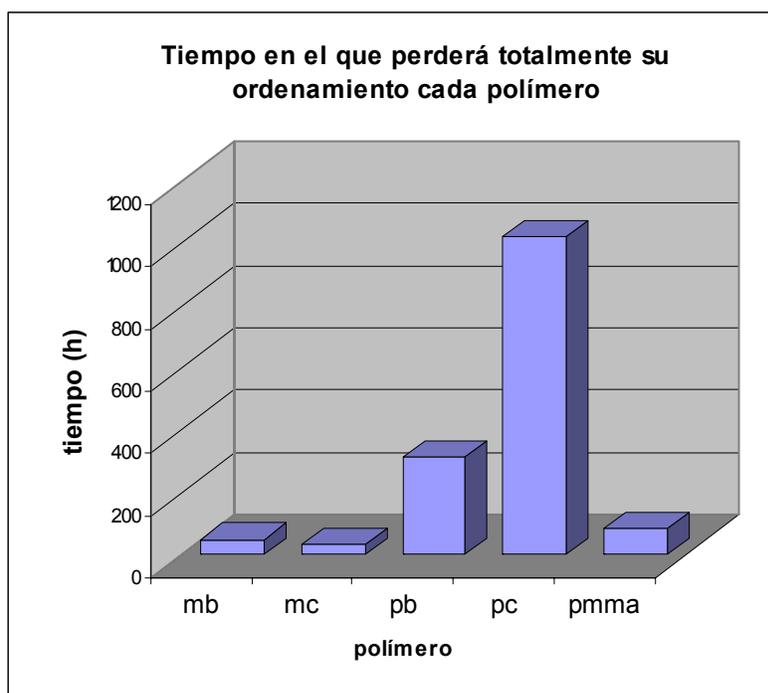


Fig. III.22 Gráfico que muestra después de cuanto tiempo se perderá totalmente el alineamiento de los grupos cromóforos a un calentamiento de 80°C para cada uno de los cuatro polímeros estudiados y el PMMA, según la tendencia obtenida experimentalmente.

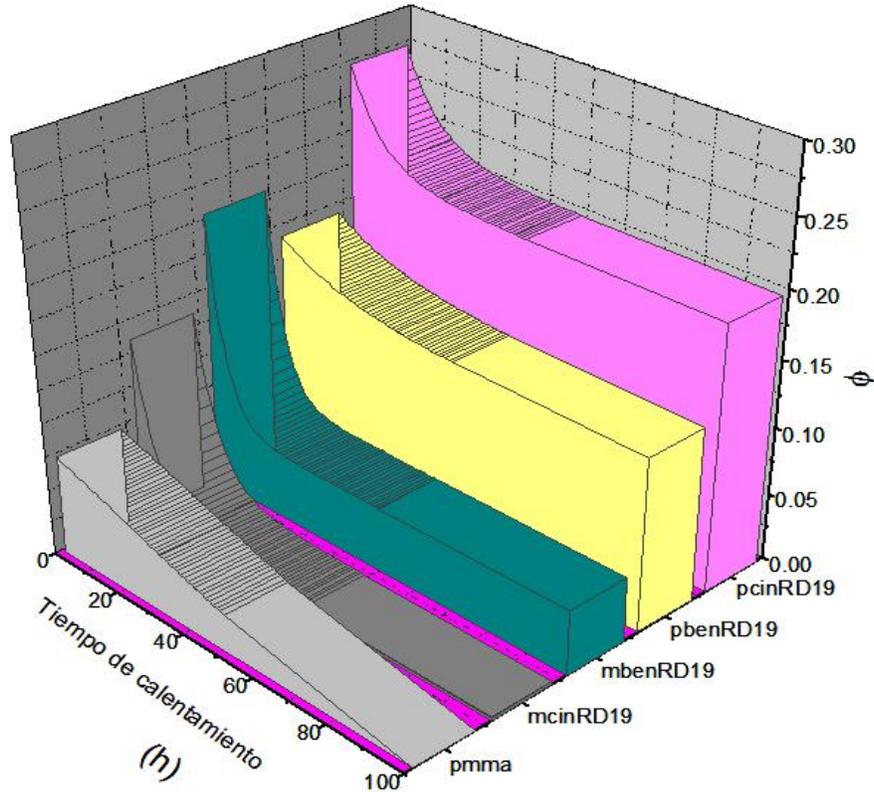


Fig III.23 Comparación del decaimiento en la orientación entre los diferentes polímeros.

Siguiendo la tendencia experimental trazada por el decaimiento del parámetro de orden en los polímeros estudiados, se observa también (fig. III.23) que en las primeras veinte horas de calentamiento han llegado a la pérdida máxima de orientación para después tener un decaimiento muy tenue y de forma casi lineal. En la gráfica anterior se observa una diferencia clara entre los cuatro polímeros y el PMMA-RD1, mientras nuestros polímeros sufren una relajación que se puede interpretar como decaimiento exponencial el PMMA lo sufre de forma lineal, llegando a perder totalmente el alineamiento de sus moléculas. Es notorio también es notorio que el p-cin-RD19 tiende a presentar un orden superior a los demás polímeros, esto debido a su tendencia a alinear sus grupos cromóforos. El hecho de que sufran una relajación repentina en las primeras horas de calentamiento se puede deber a una generación de electrostática que se crea en la superficie de la película al momento de hacer el “poling” y que conforme transcurre el tiempo de calentamiento se va perdiendo quedando solo la orientación real que sufre el polímero.

III. 4c Relajamiento en películas orientadas y entrecruzadas

Para comparar las resistencia que presentaban las películas poliméricas orientadas-entrecruzadas con las orientadas era necesario realizar el mismo estudio que se realizó en la sección b, las películas se sometieron un total de 60.5 horas de calentamiento a 80°C.

M-Ben-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado + irradiado

Tabla III.XIX Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto al tiempo de calentamiento del m-ben-RD19 orientado y entrecruzado.

Tiempo de calentamiento (h)	Abs	ϕ
Inicial	1.383	0.000
Orientado	1.098	0.206
orientado +uv	1.295	0.064
0.5	1.251	0.095
1.5	1.263	0.087
2.5	1.270	0.082
3.5	1.277	0.077
4.5	1.292	0.066
5.5	1.294	0.064
6.5	1.284	0.072
7.5	1.335	0.035
8.5	1.317	0.048
9.5	1.322	0.044
10.5	1.330	0.038
11.5	1.323	0.043
14.5	1.32	0.046
30.5	1.323	0.043
36.5	1.313	0.051
60.5	1.318	0.047

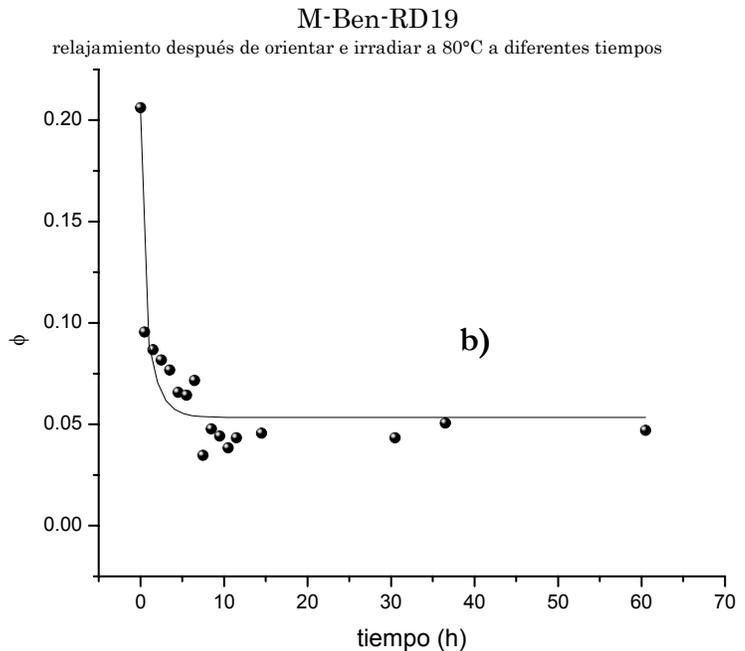
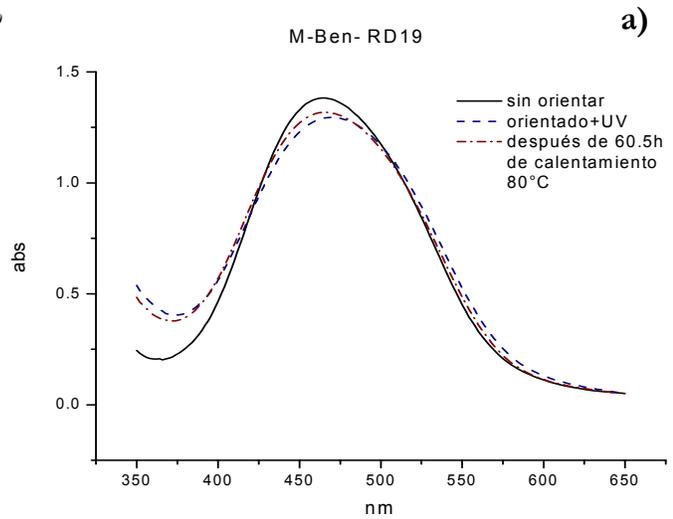


Fig. III.24 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de m-ben-RD19 orientada y entrecruzada, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

M-Cin-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado + irradiado

Tabla III.XX Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto al tiempo de calentamiento del *m*-cin-RD19 orientado y entrecruzado.

Tiempo de calentamiento (h)	Abs	ϕ
Inicial	2.407	0.000
Orientado	1.635	0.321
orientado +uv	2.062	0.143
0.5	2.138	0.112
1.5	2.062	0.143
2.5	2.079	0.136
3.5	2.149	0.107
4.5	2.131	0.115
5.5	2.106	0.125
6.5	2.126	0.117
7.5	2.103	0.126
8.5	2.073	0.139
9.5	2.077	0.137
10.5	2.136	0.113
11.5	2.117	0.120
14.5	2.167	0.100
30.5	2.119	0.120
36.5	2.061	0.144
60.5	2.136	0.113

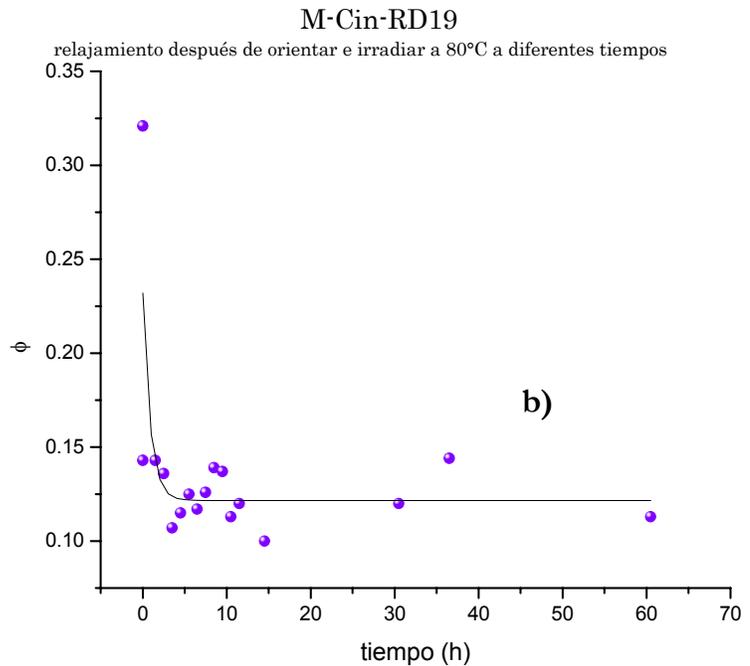
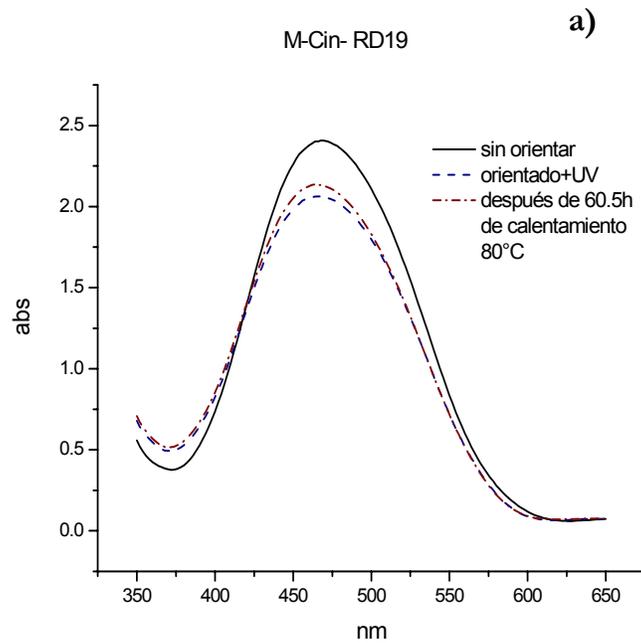


Fig. III.25 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de *m*-cin-RD19 orientada y entrecruzada, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

P-Ben-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado + irradiado

Tabla III.XXI Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto al tiempo de calentamiento del p-ben-RD19 orientado y entrecruzado.

Tiempo de calentamiento (h)	Abs	ϕ
Inicial	2.339	0.000
Orientado	1.804	0.229
orientado+uv	1.918	0.180
0.5	1.943	0.169
1.5	1.943	0.169
2.5	1.961	0.162
3.5	1.962	0.161
4.5	1.949	0.167
5.5	1.957	0.163
6.5	1.958	0.163
7.5	1.959	0.162
8.5	1.965	0.160
9.5	1.967	0.159
10.5	1.976	0.155
11.5	1.953	0.165
14.5	1.981	0.153
30.5	1.992	0.148
36.5	1.985	0.151
60.5	2.000	0.145

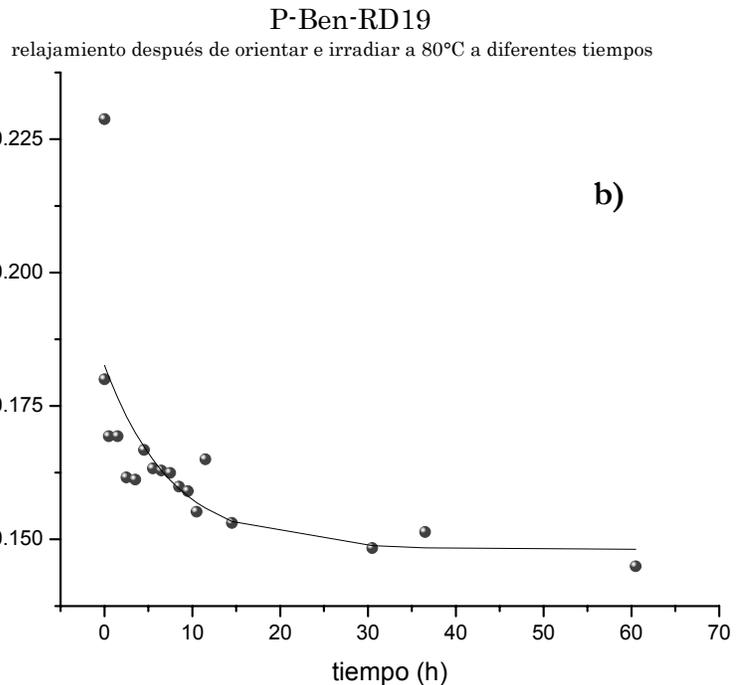
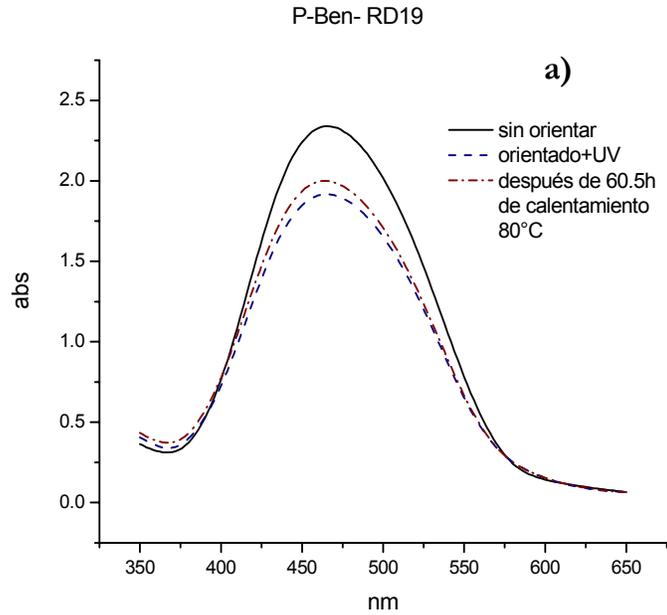


Fig. III.26 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de p-ben-RD19 orientada y entrecruzada, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

P-Cin-RD19
Calentamiento @ 80°C
Orientado + irradiado

Tabla III.XXII Variación de la absorbancia y el parámetro de orden con respecto al tiempo de calentamiento del p-cin-RD19 orientado y entrecruzado.

Tiempo de calentamiento (h)	Abs	ϕ
Inicial	1.452	0.013
Orientado	0.924	0.372
orientado+uv	1.024	0.304
0.5	1.138	0.226
1.5	1.129	0.232
2.5	1.080	0.266
3.5	1.085	0.262
4.5	1.065	0.276
5.5	1.067	0.275
6.5	1.060	0.279
8.5	1.061	0.279
9.5	1.082	0.264
10.5	1.071	0.272
11.5	1.077	0.268
14.5	1.06	0.279
30.5	1.078	0.267
36.5	1.073	0.271
60.5	1.067	0.275

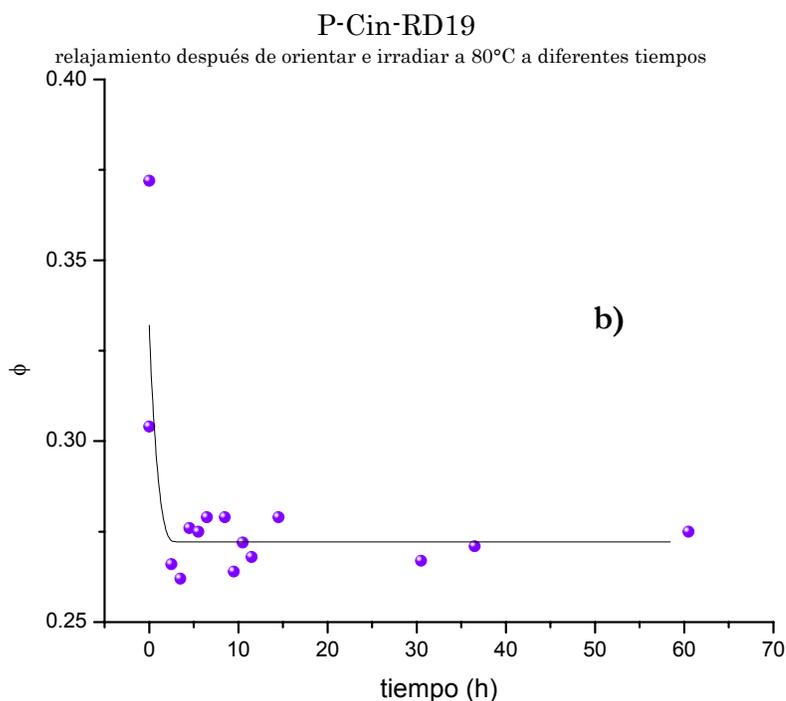
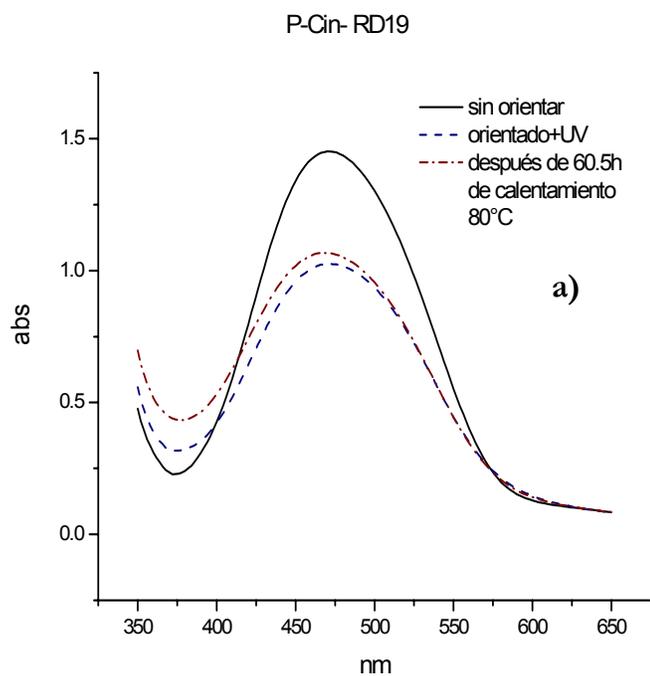


Fig. III.27 a) Cambio en la absorbancia por el calentamiento de la película polimérica de p-cin-RD19 orientada y entrecruzada, b) Variación del parámetro de orden con respecto al tiempo del calentamiento.

Tabla III.XXIII Parámetro de orden de los cuatro polímeros Orientado-entrecruzado y después de 60.5 horas de calentamiento a 80°C.

POLIMERO	parámetro de orden (ϕ)		% de orientación que permanece
	Orientado+UV	Orientación después de 60.5 h de calentamiento a 80°C	
M-BEN-RD19	0.206	0.047	22.8
P-BEN-RD19	0.229	0.145	63.3
M-CIN-RD19	0.321	0.113	35.2
P-CIN-RD19	0.372	0.275	73.9

Como se observa en la tabla III.XXIII comparada con las películas solamente orientadas (tabla III.XVII) la estabilidad térmica del polímero mejora cuando se irradia con UV, solo para el caso del *p-ben-RD19* se ve una pequeña disminución del % de orientación que permanece después del calentamiento, sin embargo haciendo el mismo cálculo burdo para ver la tendencia de la relajación del polímero con irradiación UV y sin irradiación se puede ver (Fig III.28) que para todos lo polímeros la tendencia es aumentar el tiempo en que aun tendrán orientación las moléculas.

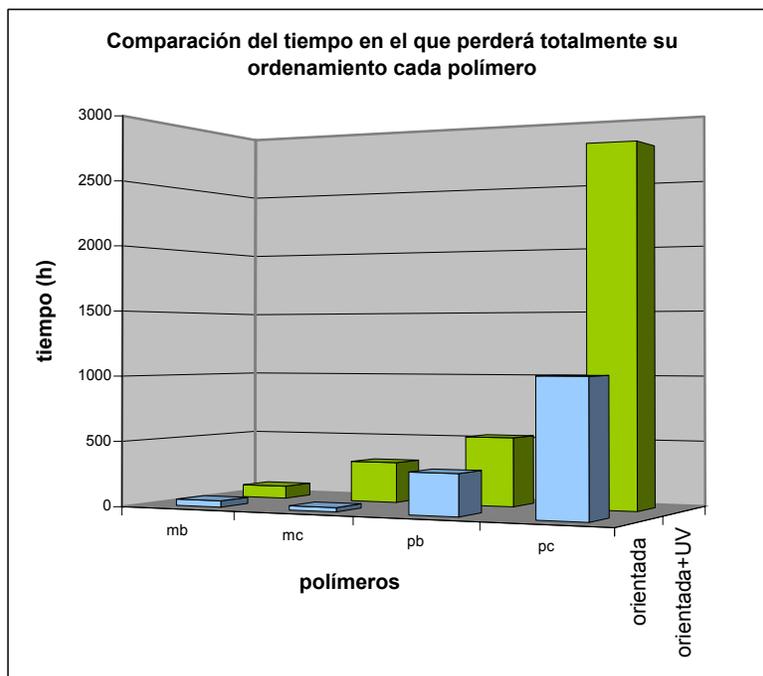


Fig. III.28 Gráfico comparativo que muestra después de cuanto tiempo perderá totalmente el alineamiento de sus grupos cromóforos a un calentamiento de 80°C de cada uno de los cuatro polímeros estudiados de películas orientadas y películas orientadas-entrecruzadas, según la tendencia obtenida experimentalmente.

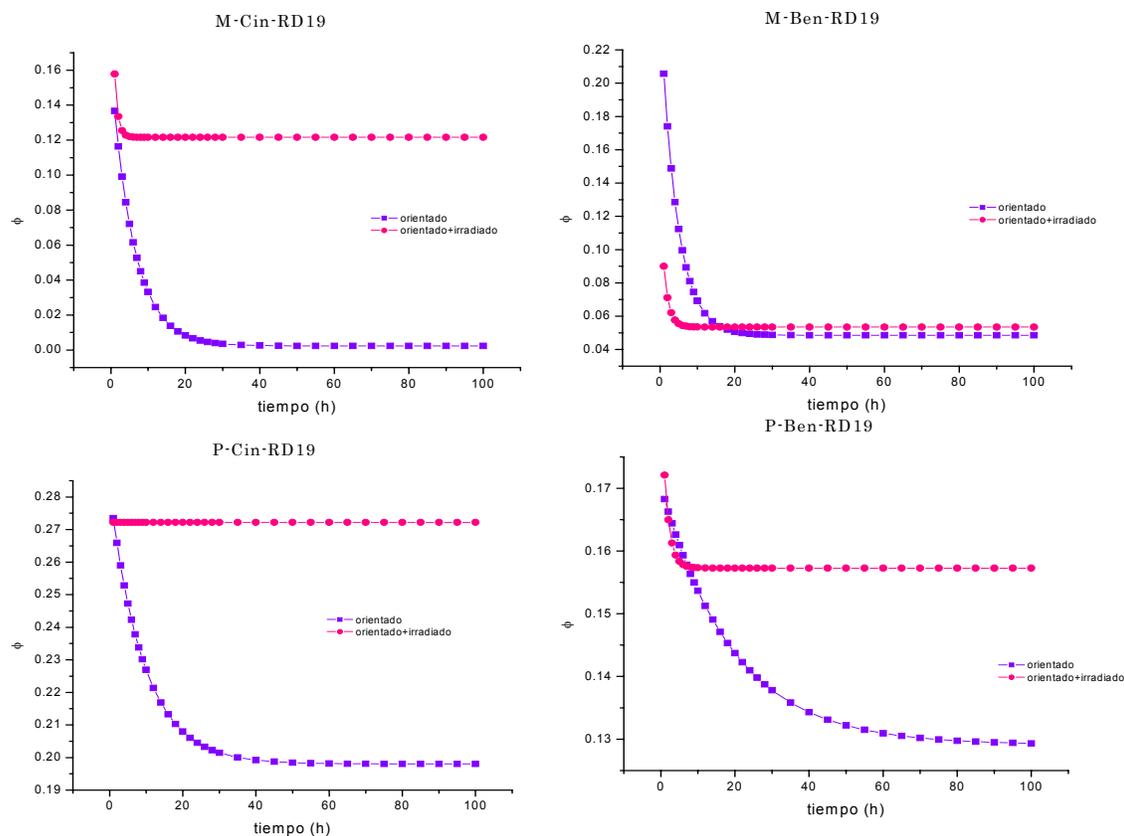


Fig III.29 Comparación del decaimiento de la orientación por calentamiento entre los diferentes polímeros, para películas solamente orientadas y películas orientadas e irradiadas con luz UV.

Siguiendo la tendencia obtenida experimentalmente del decaimiento del parámetro de orden de los polímeros estudiados, se observa (fig. III.29) que, al igual que en el caso de la figura III.23, en las primeras veinte horas de calentamiento han llegado a la pérdida máxima de orientación para después tener un decaimiento muy tenue y de forma casi lineal. Solo que en esta ocasión se puede ver la diferencia de la relajación sufrida en una película polimérica orientada y en una orientada-entrecruzada. En todos los casos, con excepción del *m-ben-RD19* se ve una notable mejora al entrecruzar las películas y obtener un decaimiento menor de ϕ . Al entrecruzar la cadena principal del polímero se obliga a que ya no tenga movimiento y con el “poling” se orientan a los grupos cromóforos hacia un mismo sentido. Con estos resultados se espera tener mejoras notables al medir el SHG, las expectativas más grandes van guiadas hacia el polímero *p-cin-RD19* ya que ha resultado dar muy buena respuesta a la orientación.

Capítulo IV: Conclusiones

- Se sintetizaron dos pares de isómeros así como el colorante RD19, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de alineamiento de los cromóforos, la ruta seguida de síntesis fue la encontrada anteriormente por el grupo del Dr. Takeshi Ogawa Murata, en el departamento de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, mismo lugar donde se desarrolló el presente trabajo.
- Se establecieron las condiciones necesarias para obtener el espesor necesario de las películas poliméricas que debe encontrarse entre 4000 Å y 6000 Å, elaboradas mediante la técnica depósito por giro (spin-coating), con buena transparencia y homogeneidad.
- Se obtuvieron las condiciones óptimas para conseguir que cada uno de los cuatro polímeros logran un alineamiento máximo de sus grupos cromóforos mediante la técnica de descarga tipo corona (poling), logrando así un parámetro de orden (ϕ) muy elevado comparado a los reportados previamente, nuestros polímeros alcanzaron un ϕ de alrededor de 0.4.
- Se pudo llegar a la conclusión de que la estructura de la cadena principal de los polímeros usados para ONL es sumamente importante para obtener un buen alineamiento de los cromóforos en la molécula, que en futuros estudios repercutirá en la obtención de mejores respuestas para ONL, la conformación de la cadena principal de los polímeros que contienen un alineamiento sin torsión molecular tenderán a dar un parámetro ϕ mucho mayor y por tanto se espera una respuesta alta del SHG.
- Del punto anterior se puede explicar el por qué los polímeros que contienen a los colorantes en posición *para*- muestran una mejor orientación que los que los contienen en posición *meta*-.

- Los polímeros con tendencia al ordenamiento es observada una vez orientados, ya que tienden mucho menos a una desorientación transcurrido cierto tiempo a condiciones ambientales.
- La irradiación UV de diacetenos amorfos, a la temperatura T_g , crea polímeros entrecruzados estables.
- Se realizó la orientación de los polímeros, con el objetivo de tener compuestos más estables, para lo cual se irradiaron con luz UV al mismo tiempo que se hacía la descarga corona, logrando de esta forma una cadena principal, del polímero, entrecruzada con los grupos del colorante orientados según lo inducía la descarga.
- En la orientación con entrecruzamiento de los polímeros se observó que la estructura molecular es un factor muy importante para obtener una alineación mayor, el *p-cin-RD19* presenta una tendencia a la orientación de sus cromóforos, según su estructura sin torsiones moleculares, esto ayuda considerablemente a obtener un ordenamiento mucho mejor al de los otros polímeros.
- Al someter las películas poliméricas, orientadas y orientadas-entrecruzadas, a condiciones drásticas, de temperatura (80°C) y presión ambiental, por periodos prolongados de tiempo, las películas orientadas-entrecruzadas muestran una estabilidad mayor, esto es, el entrecruzamiento les da la posibilidad de mantener sus cromóforos alineados por periodos de tiempo mucho mayores, aún con calentamiento.
- En general se pudo observar, tras elaborar todos los experimentos, que el polímero *p-cin-RD19* tiende a funcionar mejor, es decir, se orienta considerablemente más que los otros polímeros tanto bajo la influencia del poling como cuando se orientó y se entrecruzó, debido a la tendencia de orientar a sus cromóforos por su estructura preferencial para esta aplicación.
- Se recomienda hacer los estudios de caracterización de SHG para confirmar que un mayor grado de alineamiento resultara dando una mayor respuesta de SHG.

Bibliografía y Referencias

- Ye and T.j. Marks, *Macromolecules* 20, 2322 (1987)
- K.D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schiling, *Appl. Phys. Lett.* 53, 1800, (1988)
- Página de Física de la UAM. <http://www.fisicahoy.com>
- Revista Tendencias Científicas
<http://www.tendencias21.net>
- Federico Alonso Cruz Soto, *Instituto Tecnológico de Costa Rica*
http://www.itcr.ac.cr/departamentos_escuelas/fisica/Boletin/Archivos/A2N5/Articulo1/ArticuloP1.htm
- S. Hernandez, M. F. Beristain and T. Ogawa; *Designed Monomers and Polymers*, 5, No. 1, 125 (2002)
- Q. Ho-Kim; N. Kumar; C-S Lam; *"Invitation to Contemporary Physics"* 2nd Edition, World Scientific, USA (2004)
- Denney, R. Sinclair, R.; *"Visible and Ultraviolet spectroscopy"*; John Wiley and Sons; Great Britain (1987)
- H. S. Nalwa; S. Miyata; *"Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers"* 1st Edition, CRC Press, USA (1997).
- W. Herbst; K. Hunger; *"Industrial Organic Pigments"* 2nd Edition, VCH, Germany (1997).
- H. Miura and T Ogawa, *Polym. Bull.*, **2002**, 49, 103.
- Hernández López Susana, *"Síntesis y caracterización de compuestos orgánicos y polímeros, para aplicación en fotónica"*, Tesis Doctoral, Posgrado de Ciencias Químicas, UNAM (2003)
- Gómez Sosa Gustavo, *"Síntesis y caracterización de tolanos polares"*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM (2002).
- Davydov, B. L., Derkacheva, L. D., Dunina, V. V., Zhabotinskii, M. E., Kreneva, L. G., and Samokhina, M. A., *"Connection between charge transfer and lase second harmonic generation"*. *JEPT Lett.*, 12, 16, 1970.
- Einstein y el efecto fotoeléctrico.
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/19/htm/sec_12.htm
- Makoto Nakanishi, Okihiro Sugihara, Naomichi Okamoto, And Kazuo Hirota; *"Ultraviolet Photobleaching Process Of Azo Dye Doped Polymer And Silica Films For Fabrication Of Nonlinear Optical Waveguides"*; *Applied Optics*, Vol. 37, No. 6 (1998)
- Manual técnico de CEE, "Spin Coat Theory"
<http://www.brewerscience.com/cee/technical/spintheory.html>.
- Applications of Spin Coating
<http://www.msc.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/AppAreas.htm>
- Hecht, E; "Optics"; 3er ed, Addison-Wesley; USA (1998).
- W. Flack, D. Soong, A. Bell, and D. Hess, *"A mathematical model for spin coating polymer resists."* *J. Appl. Phys.*, 56, 1199 (1984).
- S. Middleman and A.K. Hochberg, *"Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication"*, McGraw-Hill, p. 313 (1993)
- F. Kajzar and J.D. Swalen, *"Organic thin films for waveguiding nonlinear optics"*, Ed. Gordon and Breach Publishers (1996).
- J.C. Salamone and Judy s. Riffle, *Polymer science*, vol 7, Plenum Press, NY (1992)
- D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper and J. D. Gresser, *"Electrical and Optical Polymer Systems"*, Marcel Dekker, Inc. USA (1998)
- Malcolm P. Steven, *"Polymer Chemistry"*, Oxford University press, Inc., 2nd Ed , NY, (1990)
- Joseph Zyss, *"Molecular Nonlinear Optics"*, Academic Press, Inc., USA, (1994)
- Peter Günter (Ed), *"Nonlinear Optical Effects and Materials"*, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- Harris, D. *"Quantitative Chemical Analysis"*. 5th ed. Freeman and Company. N.Y., 1999.
- Pretsch, Clerc, Seibl, Simon. *"Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds"*. 2nd ed. Springer-Verlag. Berlin, 1989.
- Virtual Textbook of Organic Chemistry
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro1.htm>
- Pine, S.H. *"Organic Chemistry"*. 5th ed. McGraw-Hill. USA, 1987.
- Masao Kato, Toku Hirayama; *"Photocrosslinkable azo-dye polymers for second-order nonlinear optics"*; *Macromol. Rapid Commun.* 15, 741-750 (1994).
- D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D. Swalen; *"Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical crosslinking under electric field"*; *Appl. Phys Lett.*, vol 56, No. 26, 25 (1990).

34. Manfred Eich, Bernd Reck, Do Y. Yoon, C. Grant Willson, and Gary C. Bjorklund; "Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field"; *J. Appl. Phys.* 66 (7), (1989).
35. Joonwon Park and Tobin J. Marks; "Chromophore-Functionalized Polymeric Thin-Film Nonlinear Optical Material. Effects of in Situ Cross-Linking on Second Harmonic Generation Temporal Characteristics"; *Chem. Mater.* 2, 229-239 (1990).
36. Braja K. Mandal, Yong M. Chen, Jun Y. Lee, Jayana Kumar, and Sukant Tripathy; "Cross-linked stable second-order nonlinear optical polymer by photochemical reaction"; *Appl. Phys. Lett.* 58 (22), (1991).
37. Victor M. Churikov, Chia-Chen Hsu; "Dynamics of photoinduced second order nonlinearity in dimethylamino-nitrostilbene polymer thin films"; *Optics Communications*; 190, 367-371, (2001).
38. S. Yilmaz, W. Wirges, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and R. Gerhard-Multhaupt; "Dielectric, pyroelectric, and electro-optic monitoring of the cross-linking process and photoinduced poling of Red Acid Magly"; *Appl. Phys. Lett.* 70 (5), (1997).
39. G. Xu, X. Liu, J. Si, P. Ye, Z. Li, Y. Shen; "Optical poling in a crosslinkable polymer system"; *Appl. Phys. B* 68, 693-696 (1999)
40. Jiongxin Lu, Jie Yin; "Synthesis And Characterization Of Photocrosslinkable, Side-Chain, Second-Order Nonlinear Optical Poly(Ester Imide) With Great Film-Forming Ability And Long-Term Dipole Orientation Stability"; *Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 303-312 (2003).
41. Susan Hernandez, Takshi Ogawa, Toshiyuki Watanabe and Seizo Miyata; "Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Optical Properties"; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol.374, 503-512 (2002).
42. Jacques A. Delaire and Keitaro Nakatani; "Linear Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials"; *Chem. Rev.*; 100, 1817-1845, (2000)
43. Daming Zhang, Jingzhi Sun, A. L. Hou, Jiacong Shen, Maobin Yi; "Synthesis and application of a stable nonlinear optical polymer"; *Materials Letters* 45, 149-153, (2000).
44. D. Jungbauer, I. Teraoka, D. Y. Yoon, B Reck, J. D. Swalen, R. Twieg; "Second-order nonlinear optical properties and relaxation characteristics of poled linear epoxy polymers with tolane chromophores"; *J. Appl. Phys.*; 69 (12), (1991).
45. J. E. Sohn, K. D. Siger, M. G. Kuzyk and W. R. Holland; "Materials for nonlinear optical-orientationally ordered polymer films"; *Polymer Engineering and science*; 29, (17), (1989).
46. Warren W. Flack, David S. Soong, Alexis T. Bell and Dennis W. Hess; "A mathematical model for spin coating of polymer resists"; *J. Appl. Phys.* 56 (4), (1984).
47. J. Gu, M. D. Bullwinkel and G. A. Campbell; "Measurement and Modeling of Solvent Removal for Spin Coating"; *Polymer Engineering and science*; 36, (7), (1996).
48. Weill and E. Dechenaux; "The Spin-Coating Process Mechanism Related to Polymer Solution Properties"; *Polymer Engineering and science*; 28, (15), (1988).
49. T. Chen; "Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin thin films"; *Polymer Engineering and science*; 23, (7), (1983).
50. M. Houé and P. D Townsend; "An Introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation"; *J. Phys D: Appl. Phys.*; 28, 1747-1763, (1995).
51. Michael Wegener; "Electrical Poling of Polymers; University of Potsdam. Institute of Physics"; *Advanced lab experiments*, (2002).
52. P. M. Blanchard and G. R. Mitchell; "Localized room temperature photo-induced poling of azo-dye-doped polymer films for second-order nonlinear optical phenomena"; *J. Phys D: Appl. Phys.*; 26, 500-503, (1993).
53. S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges and R. Gerhard-Multhaupt; "Pyroelectrical investigation of the dipole orientation in nonlinear optical polymers during and after photoinduced poling"; *J. Appl. Phys.*; 76 (5), (1994).
54. P. R. Srikanth Sharma, P. Zhou, H. L. Frisch, E. A. Van Wagenen and G. M. Korenowski; "Characterization Of A Side Chain Polymer For Second-Order Nonlinear Optical Properties"; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, 1245-1254 (1999).
55. Zouheir Sekkat, Jonathan Wood, Wolfgang Knoll; Willi Volksen Robert D. Miller and Andre Knoesen; "Light-induced orientation in azo-polyimide polymers 325 °C below the glass transition temperature"; *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 14, No. 4 (1997).
56. Yomen Atassi, Jerome Chauvin, Jacques A. Delaire, Jean-Francois Delouis, Isabelle Fanton-Maltey and Keitaro Nakatani; "Photoinduced manipulations of photochromes in polymers: Anisotropy, modulation of the NLO properties and creation of surface gratings"; *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 70, No. 11, 2157-2166, (1998).
57. Akiyoshi Suzuki and Yoshihiko Matsuoka; "Relaxation processes in poled nonlinear polymer films"; *J. Appl. Phys.*; 77 (3), (1995).
58. K. D. Singer; "Relaxation phenomena in poled nonlinear polymer films"; *J. Appl. Phys.*; 70 (6), (1991).

59. Takashi Sugihara, Hiroshi Haga, And Sadahiko Yamamoto; "Electrically Tunable Guided-Wave Optical Frequency Converter Using Dye-Doped Polymers"; *Journal Of Lightwave Technology*, Vol. 16, No. 2, (1998).
60. M. Jäger and G. I. Stegeman, S. Yilmaz, W. Wirges, W. Brinker, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, M. Ahlheim, M. Stähelin, B. Zysset, F. Lehr, M. Diemeer and M. C. Flipse; "Poling and characterization of polymer waveguides for modal dispersion phase-matched second-harmonic generation"; *J. Opt. Soc. Am. B*; Vol. 15, No. 2, (1998).
61. J. Messier, F. Kajar, P. Prasnd (eds); "Organic Molecules for NLO and Photonics" NATO ASI Series E: Applied Sciences, vol. 194, Klumer Academic Publishers, Dordrecht, 403-432.
62. Jag Mohan, "Organic Spectroscopy"; Ed. CRC press LLC; N. Y. (2000)
63. Vudhichai Parasuk, "Photoisomerization of Azobenzene", Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayathai, Thailand. http://atc.atccu.chula.ac.th/7thANSCSE/fullpaper_ex.pdf
64. Ju-Yeon Lee, Han-Bae Bang, Chang Suk Baek, Eun-Ju Park, Bum Ku Rhee, and Seung Mook Lee; "Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Novel T-Type Polyimide with Exceptional High Thermal Stability of Second Harmonic Generation"; *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol. 25, No. 5 605; (2004).
65. Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Pretre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, P. Günter; "Organic Nonlinear Optical Materials"; Gordon and Breach Publishers, Amsterdam (1995).
66. R. H. Page, M.c. Jurich, B. Reck, A. Sen, R.J. Twieg, J.D. Swalen, G. C. Bjorklund, and C.G. Willson; "Electrochromic and optical waveguide studies of corona- poled electro-optic polymer films" *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 7, No. 7, (1990)