



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“EFECTO DE LANTÁNIDOS Y ELEMENTOS DE  
TRANSICIÓN SOBRE POLIDIACETILENOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**M- en C. JAVIER ALEJANDRO DÍAZ PONCE**

**TUTORES:**

**DR. TAKESHI OGAWA MURATA (PRINCIPAL)**

**DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES**

**DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA**



**México, D. F.,**

**2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## RECONOCIMIENTOS.

Es esencial reconocer que en el transcurso del doctorado estuve acompañado por los consejos de mis tutores: Dr. Takeshi Ogawa Murata (IIM), Dra. Martha Elena Sosa Torres (Facultad de Química, UNAM), Dr. José Manuel Hernández Alcántara (IF) y Dra. Silvia Castillo Blum (Facultad de Química, UNAM), consejos sin los cuales el doctorado no se hubiera concluido. Es importante mencionar que la cooperación de los investigadores responsables de los equipos de caracterización fue esencial para profundizar en esta investigación. De esta manera, reconozco el apoyo muy en especial al Dr. Omar Morales Saavedra (CCADET) por la determinación experimental de óptica no lineal por THG, resultados que fueron fundamentales en esta tesis. Reconozco el apoyo incondicional del M. en C. Miguel Ángel Canseco (IIM) en los análisis de DSC e IR. Reconozco también el apoyo del Dr. José Ocotlán Flores (CCADET) en IR. Asimismo a través de esta tesis estuve acompañado del asesoramiento y apoyo en software del M. en C. Gerardo Cedillo (IIM) para el análisis de RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^1\text{H}$  y GPC, con lo que pude profundizar en la caracterización. Por otro lado, el Dr. Roberto Sato (CCADET) también me apoyo con software y con un uso completo de Raman a 532 nm por lo que pude obtener resultados más completos de esta técnica de caracterización. Asimismo he de reconocer la dedicación y entrega que tuvieron el Dr. Manuel Quintana García y el M. en C. José Luis Pérez Mazariego (Facultad de Ciencias, UNAM) para poder comparar los resultados de Raman a 532 nm con Raman de 1064 nm. En el transcurso de esta tesis cuando necesite de la caracterización por XPS, el M. en C. a Lázaro Huerta (IIM) me apoyo con su entrega, dedicación y asesoría para analizar los resultados. He también de reconocer el profesionalismo de la M. en C. Leticia Baños (IIM) en el análisis de Rayos X en donde los resultados siempre estuvieron a la hora indicada. De la Dra. Montserrat Pizarro (IIM) he de reconocer su dedicación, aunque no fuera su trabajo, de obtener los resultados por Perfilometría. A la M. en C. Cristina Flores le agradezco todo el positivismo y espíritu de cooperación para poder usar con libertad el equipo de Fotoluminiscencia. Al mismo tiempo agradezco a su esposo el Dr. Héctor Murrieta (IF) por sus comentarios en la realización de los experimentos con esta última técnica. Reconozco también el trabajo de equipo que tuve con el Dr. Rafael Martínez y con el M. en C. Zoilo Ramírez, de los cuales siempre me

sensibilice de su espíritu de dedicación a lo que consideran es lo más importante en su vida profesional: su vocación hacia la Ciencia.

En las etapas terminales de la tesis, he de reconocer el profesionalismo de los miembros del jurado: La Dra. Pilar Carreón Castro, por estar en el mismo campo de conocimientos, me aportó de ideas y comentarios que enriquecieron esta tesis. De la Dra. Larissa Alexandrova sus cuestionamientos profundos me permitieron definir con mayor claridad los conceptos de que se basa esta investigación. Del Dr. Emilio Bucio, además de que también me ayudó a caracterizar por IR, valoró mi trabajo y actuó de manera consecuente. De la Dra. Silvia Castillo he de reconocer su espíritu de cooperación para que aprendiese la parte que más me gusta: La Química. En esta parte final de mi tesis, creo que es conveniente reconocer a todos los que trabajan en el Instituto de Investigaciones de Materiales, pues en ellos siempre encontré la mejor cooperación para cualquier actividad que emprendiera. En principio, he de reconocer el espíritu de liderazgo del Director del IIM, el Dr. Roberto Sansores, lo cual influyó en gran medida en el excelente ambiente de trabajo. Asimismo el Dr. Ricardo Vera, como coordinador de Posgrado, me dio un total apoyo para realizar mis actividades académicas. Considero que esta labor tendrá una buena continuidad en el Dr. Ricardo Vera como Director del IIM y el Dr. Tatsuo Akachi como coordinador de Posgrado.

Si pusiera la lista de integrantes que de manera particular reconozco su profesionalismo, la lista sería muy grande, por lo que como botón solo pondré a: Cecilia, Juan (Formación Académica); Rafael (Compras); Sara (muy en especial por su apoyo incondicional), de Carmen también lo mismo, Roberto, Teresa, Angélica, Olga, Miguel, Guadalupe e Ivonne (Biblioteca); Carmen (Apoyo Académico); Jesús, Clementina, Rosa (Vigilancia); Rivera, Sergio, (Taller); Víctor, Caín, Ramón (Cómputo).

He de agradecer la beca que me otorgó CONACYT. Asimismo agradezco a la Coordinación de Posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales por los apoyos académicos y económicos otorgados. Ante todo lo anterior, he de reconocer el alto nivel internacional del mi Tutor, el Dr. Takeshi Ogawa Murata, lo cual me permitió profundizar en un tema de vanguardia mundial y conocer parte de la metodología japonesa en investigación química.

# AGRADECIMIENTOS

POR SIEMPRE A DIOS.

AGRADEZCO A MI GRAN FAMILIA POR TODO SU APOYO,

AGRADEZCO ESPECIALMENTE A MI HERMANO

**JOSÉ LUIS**

(POR SU ESPÍRITU DE SACRIFICIO

Y DE DAR TODO SIN PEDIR NADA A CAMBIO)

AGRADEZCO A MIS PADRES CAMILO Y MARÍA DEL ROSARIO

POR TODO SU SENSIBILIDAD, APOYO Y ALIENTO.

AGRADEZCO ADEMÁS A MI SOBRINA JÉSSICA

Y A MIS HERMANAS MARÍA ELENA Y PATY

POR CONSIDERAR QUE MI OBJETIVO ERA TAMBIÉN DE ELLAS

Agradezco también a una persona muy especial en el Instituto de Investigaciones en Materiales, Miguel Ángel Canseco por su gran humanidad y respeto a las personas. También la amabilidad de la señora Sarita y Carmen me permitieron tener un ambiente agradable en el Instituto. También agradezco a los compañeros del Laboratorio del Dr. Takeshi Ogawa por su respeto y amabilidad como lo fueron Miriam, Sandra, Gus, Ana, Mari Fer, María Elena, Adriana, Erika, Jaime, Alexandra y Alejandra. Asimismo a mis amigos que siempre estuvieron a mi lado en el Instituto como fueron Jairo, Manuel, Hugo y Gloria. También me es agradable mencionar que siempre la solidaridad y ejemplo de vida de mis amigos Armando, Roberto, Gustavo, José Luis Osorio y Gerardo me motivó a concluir este doctorado. Asimismo he de reconocer que encontré una gran cantidad de compañeros muy amistosos entre los cuales mencionaré a Zoilo, Rafael, Manuel, Mohamed, Preiser, Paulina, Omar, Fermín, Carla, Julio, Oscar, Ulises, Sandro, Juan, Olga, Jéssica, Javier, Ever, Hugo, Roberto, Bárbara y otros que en estos momentos no me salen a la memoria.

## RESULTADOS DE LA TESIS:

De este proyecto de investigación se publicó un artículo y se asistió a dos congresos internacionales:

1. ***“Effect of Metal Salts in the Optical Properties of Polydiacetylenes”***, *Journal of Luminescence*, 128, 1431 -1444, (2008).
2. 8th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM) realizado en Cancún, México del 22 al 28 de Abril del 2005 presentando el Poster *“Effect of Metallic Compounds over the Luminescence of Polydiacetylene – Containing Polyesters”*, J. A. Díaz-Ponce, J. M. Hernández-Alcántara, C. Flores-Jiménez, M. F. Beristáin-Manterola, H. Murrieta-Sánchez and T. Ogawa.
3. International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMEX 2006 realizado en Huatulco, México del 5 al 9 de Noviembre del 2006 presentado dos Posters:
  - A. *“Effect of Metal salts in the Optical Properties of Polydiacetylenes I. Orange Polymers”*, O. G. Morales-Saavedra, J. A. Díaz-Ponce, A. A. Rodríguez-Rosales, M. F. Beristáin, C. Flores-Jiménez, J. M. Hernández-Alcántara, R. Ortega-Martínez and T. Ogawa.
  - B. *“Effect of Metal salts in the Optical Properties of Polydiacetylenes II. Blue Polymers”*, J. A. Díaz-Ponce, O. G. Morales-Saavedra, M. Quintana-García, R. Y. Sato-Berrú, J. L. Pérez-Mazariego, R. W. Gómez-González, M. F. Beristáin and T. Ogawa.

## ÍNDICE DE ABREVIACIONES, UNIDADES, SÍMBOLOS GRIEGOS Y DE COMPUESTOS QUÍMICOS.

### ABREVIACIONES.

<b>A</b>	Absorbancia
<b>asim</b>	Vibración asimétrica
<b>DAs</b>	Diacetilenos
<b>DFWM</b>	Mezclado de Cuatro Ondas Degeneradas
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<i>e</i>	Campo Eléctrico Efectivo en la Molécula
<b>E</b>	Campo eléctrico local
<b>E<sub>NL</sub></b>	Campo eléctrico local No Lineal
<b>E<sup>ext</sup></b>	Campo eléctrico externo incidente
$E_0^{3\omega}$	Amplitud del campo eléctrico externo del triple de frecuencia.
<b>I<sub>3<math>\omega</math></sub></b>	Intensidad del haz de luz emitido del triple de frecuencia del haz incidente.
<b>E<sub>c</sub></b>	Energía Cinética
<b>E<sub>ex</sub></b>	Energía de enlace del excitón
<b>EA</b>	Espectroscopía de Electroabsorción
<b>EFISH</b>	Generación del Segundo Armónico Generado por un Campo Eléctrico
<b>E<sub>g</sub></b>	Brecha óptica
<b>esu</b>	Unidades de Carga Electrostática
<b>f<sub>ij</sub></b>	Factor Local de Campo
<b>FWHM</b>	Anchura de la Banda a la mitad del máximo
<b>g</b>	Estado Basal
<b>GPC</b>	Cromatografía de Permeación en Gel
<b>H'</b>	Hamiltoniano de Perturbación

<b>HETCOR</b>	Correlación Heteronuclear
<b>HOMO</b>	Orbital molecular más alto Ocupado
<b>HR</b>	Alta Resolución.
<b>I<sub>o</sub></b>	Intensidad de la Luz Incidente
<b>I</b>	Intensidad de la Luz Transmitida
<b>I<sub>c</sub></b>	Longitud de coherencia.
<b>IR</b>	Espectroscopía de Infrarrojo.
<b>ip</b>	Vibración en el plano.
<b>IP</b>	Índice de Polidispersidad.
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>k</b>	Vector de onda
<b>L</b>	Longitud de la partícula
<b>LR</b>	Baja Resolución
<b>LUMO</b>	Orbital molecular más bajo no ocupado
<b>M<sub>n</sub></b>	Peso Molecular número promedio
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso Molecular Peso Promedio
<b>m</b>	Estado m
<b>n<sub>o</sub></b>	Índice de refracción en el aire.
<b>n</b>	Estado n ó Índice de refracción del material
<b>n<sub>eff</sub></b>	Número de unidades conjugadas en PDA
<b>N</b>	Número de Partículas por unidad de Volumen.
<b>ONL</b>	Óptica No Lineal
<b>ONL-3</b>	Óptica No Lineal de Tercer Orden
<b>oop</b>	Vibración fuera del plano
<b>p</b>	Vector de Polarización en la Molécula
<b>p<sup>(n)</sup></b>	Vector de Polarizabilidad de Orden n
<b>PAs</b>	Poliacetilenos
<b>PDA<sub>s</sub></b>	Polidiacetilenos
<b>PM</b>	Peso Molecular
<b>Q</b>	Coordenada configuracional

<b>r</b>	Distancia Dipolar
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de Próton
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
<b>sim</b>	Vibración simétrica
<b>SOS</b>	Técnica de Sumatoria sobre Estados
<b>st</b>	Vibración de estiramiento
<b>Tg</b>	Temperatura de Transición Vítrea
<b>THG</b>	Generación del Tercer Armónico
<b>UV</b>	Ultravioleta-Visible
<b>x</b>	Dirección en x
<b>Xn</b>	Grado de Polimerización Promedio
<b>XPS</b>	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X
<b>y</b>	Dirección en y
<b>z</b>	Dirección en z
<b>1Bu</b>	Estado Excitado B con Simetría Ungerade
<b>1Ag</b>	Estado excitado A con Simetría Gerade

#### UNIDADES Y CONSTANTES FÍSICAS.

<b>Å</b>	Angstrom
<b>°C</b>	Grados Centígrados
<b>cm<sup>-1</sup></b>	Número de Onda
<b>e</b>	Carga del electrón
<b>eV</b>	Electrón volt
<b>g</b>	gramo
<b>ħ</b>	Constante de Planck
<b>h</b>	hora

<b>hz</b>	hertz
<b>J</b>	Joule
<b>L</b>	litros
<b>mL</b>	mililitro
<b>mmol</b>	milimol
<b>mm Hg</b>	milímetros de mercurio
<b>mV</b>	milivolt
<b>μm</b>	micrómetro
<b>nm</b>	nanómetro
<b>ns</b>	nanosegundos.
<b>M</b>	concentración Molar
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>ppm</b>	partes por millón
<b>rpm</b>	revoluciones por minuto
<b>rps</b>	revoluciones por segundo.
<b>s</b>	segundo
<b>w, W</b>	watt

**SÍMBOLOS  
GRIEGOS.**

	<b>Significado</b>
$\alpha$	Coeficiente de absorción
$\alpha_{ij}$	Tensor de Polarizabilidad
$\beta$	Tensor de Primera Hiperpolarizabilidad
$\delta$	Desplazamiento Químico
$\delta$	Vibración de deformación $\delta$
$\varepsilon$	Permitividad dieléctrica
$\gamma$	Tensor de Segunda Hiperpolarizabilidad
$\chi^{(1)}$	Susceptibilidad Óptica Lineal de Primer orden

$\chi^{(2)}$	Susceptibilidad Óptica No Lineal de Segundo orden
$\chi^{(3)}$	Susceptibilidad Óptica No Lineal de Tercer orden
$\lambda$	Longitud de onda
$\lambda^{(1)}$	Primer Momento de la Distribución de Absorbancia
$\nu$	Frecuencia del Rayo de Luz
$\omega$	Frecuencia angular del Rayo de Luz
$\pi$	Enlace pi
$\theta$	Mitad del ángulo de desviación de los Rayos X difractados con respecto de los Rayos X incidentes
$\Sigma$	Sumatoria

### COMPUESTOS QUÍMICOS.

<b>Ag</b>	Plata
<b>Ag(NO<sub>3</sub>)</b>	Nitrato de plata
<b>ABO</b>	Azelato de bis(butin-3-ilo)
<b>AHO</b>	Azelato de bis(hexin-4-ilo)
<b>Al</b>	Aluminio
<b>APEO</b>	Azelato de bis(pentin-4-ilo)
<b>APO</b>	Azelato de bis(propin-2-ilo)
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Diclorometano
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo Deuterado.
<b>HC≡</b>	Acetileno Terminal
<b>C=C</b>	Grupos alqueno
<b>C≡C</b>	Grupos alquino

<b>CH</b>	Unión C e H
<b>CH<sub>2</sub></b>	Grupo metileno
<b>CH<sub>3</sub></b>	Grupo metilo
<b>C-O</b>	Unión de C y O en alcohol ó éster
<b>C=O</b>	Grupo Carbonilo
<b>C-OH</b>	Grupo Alcohol
<b>OC=O</b>	Grupo Éster
<b>COOH</b>	Grupo Ácido
<b>COO<sup>-</sup></b>	Anión Carboxilato
<b>Cu</b>	Cobre
<b>CuCl (I)</b>	Cloruro Cuproso
<b>DCDH</b>	2,4 - hexadiino -1,6 – bis (3,6 – palmitoilo – N - carbazoilo)
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMAc</b>	Dimetilacetamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>EtNH<sub>2</sub></b>	Etilamina
<b>EuCl<sub>3</sub></b>	Cloruro de Europio
<b>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	Nitrato de Europio
<b>ϕ</b>	Grupo fenilo
<b>Gd(Ac)<sub>3</sub></b>	Acetato de Gadolínio
<b>GdCl<sub>3</sub></b>	Cloruro de Gadolínio
<b>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	Nitrato de Gadolínio
<b>HCl</b>	Ácido Clorhídrico
<b>KBr</b>	Bromuro de Potasio
<b>Ln</b>	Lantánido
<b>Mg</b>	Magnesio
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>NH<sub>2</sub></b>	Grupo Amina

<b>NO<sub>2</sub></b>	Grupo Nitro
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Hidróxido de Amonio
<b>NMP</b>	N-Metilpirrolidona
<b>ODCB</b>	Ortodiclorobenceno
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>OH</b>	Grupo Hidroxilo
<b>PCDAz</b>	Poli(4,6 – decadiino–1,10 azelato)
<b>PDDAz</b>	Poli(5,7 – decadiino–1,12 azelato)
<b>PHDAz</b>	Poli(2,4 – hexadiino - 1,6 azelato)
<b>PODAz</b>	Poli(3,5 – octadiino - 1,8 azelato)
<b>PTEFE</b>	Politetrafluoroetileno
<b>PTS</b>	2, 4 - hexadiino – 1,6 diol bis (p- tolueno sulfonato)
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMEDA</b>	N,N,N',N' tetrametiletilendiamina
<b>VA</b>	Grupo vinilacetato
<b>YbCl<sub>3</sub></b>	Cloruro de Yterbio
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de Zinc
<b>3BCMU</b>	4,6 – dodecadiino - 1,10 – diol bis (n - butoxicarbonilmetiluretano)
<b>4BCMU</b>	5,7 – dodecadiino - 1,12 – diol bis (n – butoxicarbonilmetiluretano)

## **ESQUEMAS, FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES.**

### **ESQUEMAS.**

- Esquema 1. Acoplamiento oxidativo de Gláser (p. 5).
- Esquema 2. Acoplamiento oxidativo de Hay (p. 5).
- Esquema 3. Acoplamiento oxidativo de Eglinton (p. 6).
- Esquema 4. Acoplamiento oxidativo de Cadiot-Chodkiewicz (p. 7).
- Esquema 5. Obtención de polímeros de diacetilenos por reacciones de condensación

(p. 7).

- Esquema 6. Estructura de enino de los PDAs (p. 8).
- Esquema 7. Polimerización Topoquímica de Diacetilenos DAs (p. 9).
- Esquema 8. Obtención de PDAs de poliéster considerando de manera ideal que todos los grupos DAs reaccionan. (p.9).
- Esquema 9. Estados de polarización de los PDAs por efecto de la luz láser (p. 24).
- Polarización por la presencia de defectos en la conjugación (neutros y con separación de carga) separados por  $m$  unidades monoméricas.
  - Polarización por la presencia de excitones por transferencia de carga, presentes en la misma unidad monomérica.
- Esquema 10. Compositos de PDAs de poliamidas aromáticas con  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$  en Dimetilformamida (p. 29).
- Esquema 11. Estructuras de Poliimida, Acetato de Europio y DMAc que sirvieron para preparar la película correspondiente (p. 33).
- Esquema 12. Microaglomerados de polivinilamina rodeando al  $\text{Eu}^{3+}$  a través del átomo de N de la amina, teniendo como disolvente al agua (p. 33).
- Esquema 13. Proceso de formación del Excitón autoatrapado (STE) que produce luminiscencia en los PDAs anaranjados (p. 35).
- Esquema 14. Obtención del cloruro de azelaoilo (p. 41)
- Esquema 15. Obtención de azelatos bisacetilénicos (p. 41).
- Esquema 16. Obtención de poliéster alifático con grupos diacetilénicos a partir de los monómeros de azelatos bisacetilénicos respectivos (p. 42).
- Esquema 17. Poliésteres alifáticos con redes de PDAs: PDA – PHDAz ( $x = 1$ ), PDA – PODAz ( $x = 2$ ), PDA-PCDAz ( $x = 3$ ) y PDA – PDDAz ( $x = 4$ ). El asterisco indica que se continúa el metileno con el oxígeno del éster. Al signo de número indica que se continúan los doble y triples enlaces (p. 44).
- Esquema 18. Estructura del PDA – PCDAz con tres metilenos entre el grupo éster y los enlaces enino conjugados (p. 81).
- Esquema 19. Asignación de bandas para RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero bisacetilénico APEO, del Diacetileno PCDAz y del Polidiacetileno PDA –

PCDAz (p. 99).

## FIGURAS.

- Figura 1. Campo eléctrico de la luz emitida  $E(\omega)$  que presenta componentes asociados a la frecuencia incidente y a sus armónicos dobles y triples. La magnitud de la polarización  $-4\pi P$  está multiplicado por  $10^8$  (p. 16).
- Figura 2. Variación del índice de refracción lineal  $n_0$  con la intensidad del haz de luz "I" (p.17).
- Figura 3. Descripción de los niveles energéticos de los procesos asociados a la susceptibilidad óptica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  (p. 21).
- Figura 4. Nanopartículas de PDAs – Ag (p. 30).
- Figura 5. a. Espectros de absorción de PDAs de carboxilatos a diferentes tiempos de irradiación de los DAs respectivos. La presencia de la banda de absorción en 400 nm se debe al plasmón superficial.  
b. Máximo de la banda de absorción del PDA a diferentes tiempos de irradiación, el cual cambia a longitudes de onda más grandes por efecto del metal (p. 31).
- Figura 6. Espectro de absorción de PDA de ésteres con diferentes proporciones de  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  (p. 32).
- Figura 7. Fotografías de las películas de a) PDA-PHDAz, b) PDA-PODAz y d) PDA-PDDAz obtenidas por evaporación de disolvente y de c) PDA-PCDAz obtenida por moldeo por centrifugación (p. 44).
- Figura 8. DSC de a). PHDAz; b) PHDAz en forma de película; y c). PHDAz con  $\text{EuCl}_3$  en forma de película (p. 45).
- Figura 9. Difractograma de RX de PHDAz y PCDAz (p. 46).
- Figura 10. Difractograma de RX de las películas de PHDAz solas y con  $\text{GdAc}_3$  al 15 % (p. 47).
- Figura 11. Espectro de XPS de la película de PDA – PHDAz /  $\text{ZnCl}_2$  5% (p. 48).
- Figura 12. Espectro IR de  $\text{ZnCl}_2$ , y de las películas de PDA-PCDAz y PDA – PCDAz con  $\text{ZnCl}_2$  al 15% (p. 50).

- Figura 13. Espectro IR de  $\text{ZnCl}_2$  (p. 51).
- Figura 14. Espectro de absorción de las películas anaranjadas de PDA - PHDAz con  $\text{ZnCl}_2$  5%,  $\text{EuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  5 % y  $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  5% (p. 52).
- Figura 15. Espectro de absorción de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz con  $\text{Gd}(\text{AcO})_3$  al 5, 10 y 15 % y  $\text{GdCl}_3$  5% (p. 53).
- Figura 16. Espectro de absorción de las películas del polímero de DA de PHDAz solo y con sales metálicas preparadas por evaporación de disolvente antes de ser irradiadas con luz UV (p. 54).
- Figura 17. Máximos y hombros en los espectros de las películas de PCDAz y PCDAz /  $\text{ZnCl}_2$  5% antes de ser irradiadas (p. 55).
- Figura 18. Espectro de absorción de las películas de azules PDA – PCDAz obtenidas por moldeo por centrifugación. Los espesores de las películas se dan en la tabla IV (p. 56).
- Figura 19. Espectro de emisión las películas anaranjadas de PDA - PHDAz sola y con metales con  $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (p. 59).
- Figura 20. Espectro de excitación de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz con sales metálicas con  $\lambda_{emi} = 565 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (p. 61).
- Figura 21. Espectro de emisión de películas anaranjadas de PDA - PHDAz sola y con sales metálicas con  $\lambda_{exc} = 466 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (p. 62).
- Figura 22. Espectros de emisión de películas anaranjadas de PDA – PHDAz con sales metálicas con  $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (p. 63).
- Figura 23. Espectro de emisión de películas azules de PDA - PCDAz solas y con sales metálicas de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{GdCl}_3$  y  $\text{EuCl}_3$  a  $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$  a temperatura ambiente. (p. 64).
- Figura 24. Espectro de emisión de las películas azules de PDA – PCDAz con  $\text{GdAc}_3$  e  $\text{YbCl}_3$  obtenidas por moldeo por centrifugación en DMF a  $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$  a temperatura ambiente (p. 64).
- Figura 25. Espectros Raman con  $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$  de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz, sola y con  $\text{ZnCl}_2$  5%(a, b); y espectros Raman

- preresonantes de películas azules de PDA – PCDAz, muestra de referencia y con  $\text{ZnCl}_2$  5 % (c, d) (p. 67).
- Figura 26. Deconvolución de las señales asociadas al triple enlace de los PDAs de los espectros Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 1064$  nm de las películas azules de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz /  $\text{ZnCl}_2$  5 % (p. 68).
- Figura 27. Mediciones de THG con  $\lambda_{\text{exc}} = 1064$  nm en función del ángulo de incidencia realizadas en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz con  $\text{GdCl}_3$  al 5 % y el substrato de referencia (configuraciones geométricas PP y SP) (p. 71)
- Figura 28. Valores de  $\chi^{(3)}$  para las películas anaranjadas de PDA–PHDAz y las películas azules de PDA-PCDAz. (a) Geometría de polarización SP y (b) Geometría de polarización PP. Error aproximado de 20% (p. 74)
- Figura 29. Monómero bisacetilénico Azelato de bis(propin-2-ilo) APO (pp. 77, 106.
- Figura 30. Monómero bisacetilénico Azelato de bis(pentin-4-ilo) APEO (p. 77).
- Figura 31. Bandas asociadas a la presencia de ácido carboxílico en los monómeros bisacetilénicos POA y PEOA; las películas de poliéster de diacetileno PHDAz y PCDAz solas y con sal metálica de Zn (PH y PC en la figura) (p. 78).
- Figura 32. Películas azules de PDA - PCDAz irradiadas 15 minutos. a). Película azul de PDA – PCDAz sin calentar, b) Película azul de PDA - PCDAz calentada 15 minutos a 65 °C (p. 82).
- Figura 33. Películas de PDA – PHDAz obtenidas por moldeo por centrifugación (p. 82).
- Figura 34. Colocación de la línea base para determinar el primer momento de la distribución (Sólo la absorbancia entre la línea base y el espectro de absorción de PHDAz se considera en los cálculos) (p. 84).
- Figura 35. Diagrama configuracional del Polímero PDA – PHDAz el cual considera la curva de potencial basal, las dos curvas de potencial del estado excitado y la curva de potencial del excímero (curva en guiones) (p. 88).
- Figura 36. Diagrama Configuracional del PDA – PCDAz que describe las transiciones de excitación y de emisión (p. 90).
- Figura 37. RMN  $^1\text{H}$  del monómero bisacetilénico Azelato del bis (4-pentin-4-ilo)

- APEO, del poliéster de Diacetileno PCDAz y de las películas sólidas de PDA –PCDAz sola y con  $\text{EuCl}_3$  5 % ó con  $\text{GdCl}_3$  5% (p. 100)
- Figura 38. RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero bisacetilénico Azelato del bis (4-pentin-4-ilo) APEO, del poliéster de Diacetileno PCDAz, de las película sólidas de PDA –PCDAz sola, y con  $\text{EuCl}_3$  5% ó  $\text{GdCl}_3$  5% (Intervalo de 220 a -19 ppm). (Intervalo de 220 a -19 ppm) (p. 102)
- Figura 39. RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero bisacetilénico Azelato del bis (4-pentin-4-ilo) APEO, del poliéster de Diacetileno PCDAz, de las película sólidas de PDA –PCDAz sola, y con  $\text{EuCl}_3$  5% ó  $\text{GdCl}_3$  5% (Intervalo de 85 a 10 ppm). (p. 103).
- Figura 40. Espectro IR de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz y PDA – PHDAz /  $\text{ZnCl}_2$  15%. (p. 106).
- Figura 41. Espectro IR de las películas azules de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz /  $\text{ZnCl}_2$  15%. (p. 107)
- Figura 42. Espectro Raman a  $\lambda_{\text{exc}}= 532$  nm a Baja Resolución LR del monómero bisacetilénico PEOA (líquido) y con  $\text{ZnCl}_2$  en proporción (p. 108)
- Figura 43. Espectro Raman a  $\lambda_{\text{exc}}= 532$  nm a Baja Resolución LR de las películas no irradiadas de PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$  (p. 109).
- Figura 44. Espectro Raman a  $\lambda_{\text{exc}}= 532$  nm a Baja Resolución LR de las películas irradiadas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$  (p. 109)
- Figura 45. Espectro Raman a  $\lambda_{\text{exc}}= 532$  nm a Alta Resolución HR de las películas irradiadas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$  (p. 110).
- Figura 46. Espectro Raman a  $\lambda_{\text{exc}}= 1064$  nm a Baja Resolución LR de las películas irradiadas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$  (p. 110)
- Figura 47. Vibraciones de los átomos de la cadena del PDA para las señales en Raman del PTS. La parte central corresponde al triple enlace y los enlaces inferior izquierdo y superior derecho a los dobles enlaces del PDA (p. 114).
- Figura 48. Distribución de Frecuencias para 28 puntos de la películas de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz/  $\text{ZnCl}_2$  5% para la señal  $\nu_9$  (p. 116).
- Figura 49. Distribución de Frecuencias para 28 puntos de la películas de PDA –

- PCDAz y PDA – PCDAz/ ZnCl<sub>2</sub> 5% para la señal  $\nu_7$  (p. 116).
- Figura 50. Distribución de Frecuencias para 28 puntos de la películas de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz/ ZnCl<sub>2</sub> 5% para la señal  $\nu_6$  (p. 117).
- Figura 51. Deconvolución con curvas Gaussianas de las bandas asociadas al doble enlace en la película de PDA - PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5%. Xc representa los máximos de las curvas Gaussianas y w representa el FWHM de la banda (p. 117).
- Figura 52. Deconvolución con curvas Gaussianas de la banda asociada al triple enlace en la película de PDA - PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5%. Xc representa los máximos de las curvas Gaussianas y w representa el FWHM de la banda (p. 118).
- Figura 53. Espectro Raman con  $\lambda_{exc} = 532$  nm del PDA – PCDAz con GdCl<sub>3</sub> 5% del mismo punto con Alta Resolución (HR) y 10X (p. 121).
- Figura 54. Arreglo del equipo para determinar el THG por Huellas de Maker (p. 124).
- Figura 55. Excitón en semiconductores (p. 127).

#### **TABLAS:**

- TABLA I. Propiedades Ópticas no Lineales de algunos materiales orgánicos y técnicas más utilizadas para su caracterización (pp. 22 y 23).
- TABLA II. Porcentaje atómico en las películas de PDA - PHDAz con sales metálicas determinados por XPS (p. 48).
- TABLA III. Máximos de absorbancia de los espectros UV y espesor de las películas de PHDAz con diferentes sales metálicas (p. 52).
- TABLA IV. Valores característicos de las películas de PHDAz y PCDAz antes de ser irradiadas (p. 55).
- TABLA V. Máximos de los espectros de absorción y espesores de las películas de PDA-PCDAz (p. 57).
- TABLA VI. Valores de  $\chi^{(3)}$  para el sistema de polarización PP de THG (p. 72).
- TABLA VII. Valores de  $\chi^{(3)}$  para el sistema de polarización SP de THG (p. 72).
- TABLA VIII. Relación de los valores de  $\chi^{(3)}$  para los sistemas de polarización SP Y

PP de THG (p. 73).

TABLA IX. Primer momento de la distribución de absorbancia  $\lambda^{(1)}$  de las películas de PDA-PHDaz con sales metálicas (p. 84).

TABLA X. Primer momento de la distribución de absorbancia  $\lambda^{(1)}$  de las películas de PDA-PCDAz con sales metálicas (p. 86).

TABLA XI. Señales de Raman con  $\lambda_{exc} = 532$  nm de PEOA, PCDAz (PC) a baja resolución (LR); y PDA - PCDAz (PDA-PC) para baja resolución (LR) y alta resolución (HR); y con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a baja resolución (LR) (p. 112).

TABLA XII. Señales de Raman de las películas de PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5% (PC/ZnCl<sub>2</sub> 5%) no irradiado con  $\lambda_{exc} = 532$  nm a baja resolución (LR); y de las películas de PDA – PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5% (PDA – PC/ZnCl<sub>2</sub> 5%) con  $\lambda_{exc} = 532$  nm baja resolución (LR) y alta resolución (HR) y con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a baja resolución (LR) (p. 113).

TABLA XIII. Intervalo de valores característicos por la deconvolución de las bandas  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  de las películas de PDA – PCDAz (PDA – PC) y PDA – PCDAz con ZnCl<sub>2</sub> 5% (PDA – PC / ZnCl<sub>2</sub> 5%) con  $\lambda_{exc} = 532$  nm a baja resolución LR (p. 118).

TABLA XIV. Señales similares en IR y Raman con un láser con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a baja resolución LR para las películas de PDA – PCDAz (p. 122).

## ECUACIONES.

Ecuación 1. Campo eléctrico local **E** (p. 10)..

Ecuación 2. Linearidad entre el campo eléctrico local **E** y la polarización **P** (p. 10).

Ecuación 3. Campo eléctrico externo **E<sup>ext</sup>** en función del campo eléctrico local **E** (p. 10).

Ecuación 4. Vector de polarización eléctrica **P** (p.11).

Ecuación 5. Susceptibilidad óptica de primer orden  $\chi^{(1)}$  (p. 11).

Ecuación 6. Polarizabilidad de orden 2, **P<sup>(2)</sup>**, en función de sus componentes en las direcciones x ( $P_x^{(2)}$ ), y ( $P_y^{(2)}$ ) e z ( $P_z^{(2)}$ ) (p. 12)

- Ecuación 7. Polarizabilidad de orden 2,  $\mathbf{P}^{(2)}$ , en notación tensorial (p. 12).
- Ecuación 8. Polarizabilidad  $\mathbf{P}_i$  en notación indicial para  $n$  rayos de luz (p. 13).
- Ecuación 9. Susceptibilidad óptica expresada como derivada de los campos eléctricos de los rayos de luz incidentes (p. 13).
- Ecuación 10. Frecuencia del campo producido  $\omega$  por la polarización  $\mathbf{P}$  (p. 13).
- Ecuación 11. Condición de acoplamiento de Fase para máxima intensidad (p. 14).
- Ecuación 12. Campo eléctrico externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  cosenoidal (p. 14).
- Ecuación 13. Relación del campo eléctrico local no lineal  $\mathbf{E}_{\text{NL}}$  con respecto al campo eléctrico externo incidente  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  (p. 14).
- Ecuación 14. Polarización asociada al triple de frecuencia del rayo de luz incidente  $\mathbf{P}(3\omega)$  (14).
- Ecuación 15. Amplitud del campo eléctrico asociado al triple de frecuencia  $E_0^{3\omega}$  (14).
- Ecuación 16. Proporcionalidad de la intensidad del haz de luz con el triple de frecuencia  $I_{3\omega}$  a la amplitud del campo eléctrico emitido del triple de frecuencia  $E_0^{3\omega}$  (15).
- Ecuación 17. Relación entre la susceptibilidad óptica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  y la intensidad emitida del triple de frecuencia  $I_{3\omega}$  (p. 15).
- Ecuación 18. Campo eléctrico emitido no Lineal  $\mathbf{E}_{\text{NL}}$  que presenta componentes correspondientes a la misma frecuencia y a sus armónicos dobles y triples (p. 15).
- Ecuación 19. Relación del cambio del índice de refracción  $\Delta n$  con la susceptibilidad óptica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  (p. 16)
- Ecuación 20. Índice de refracción en el vacío (p. 17).
- Ecuación 21. Índice de refracción de un material de ONL (p. 17).
- Ecuación 22. Polarización molecular  $\mathbf{p}_i$  (p. 18).
- Ecuación 23. Relación de las susceptibilidades ópticas macroscópicas con el tensor correspondiente de polarizabilidad microscópica correspondiente (p. 18).
- Ecuación 24. Factor de corrección de Lorentz para campo local (p. 19).
- Ecuación 25. Perturbación del campo eléctrico  $H'$  asociada al momento dipolar

- eléctrico (p. 19).
- Ecuación 26. Momento dipolar (p. 19).
- Ecuación 27. Primera hiperpolarizabilidad  $\beta$  molecular para la Generación del Tercer Armónico THG por SOS (p. 20).
- Ecuación 28. Segunda hiperpolarizabilidad  $\gamma$  molecular para la Generación del Tercer Armónico THG por SOS (p. 20).
- Ecuación 29. Ecuación de Lambert y Beer para el coeficiente de absorción  $\alpha$  (p. 25).
- Ecuación 30. Determinación de  $\chi^{(3)}$  considerando que si existe absorción de la película en el triple de frecuencia de la luz incidente para las huellas de Maker (p. 70).
- Ecuación 31. Primer momento de la distribución  $\lambda^{(1)}$  para los espectros de absorción (p. 83).
- Ecuación 32. Desplazamiento de las moléculas de H<sub>2</sub>O por las moléculas de DMF de los lantánidos (p. 91).
- Ecuación 33. Relación entre la frecuencia del desplazamiento Raman con el número de unidades conjugadas en los PDAs (p. 92).
- Ecuación 34. Dependencia del valor de  $\chi^{(3)}$  de la brecha óptica  $E_g$  (p. 93).
- Ecuación 35. Incertidumbre relativa de  $\chi^{(3)}$  (p. 125)
- Ecuación 36. Sustitución del coeficiente de absorción  $\alpha$  y espesor de la película "l" por la absorbancia "A" (p. 125).
- Ecuación 37. Incertidumbre relativa del coeficiente de absorción  $\alpha$  (p. 125).

# EFECTO DE LANTÁNIDOS Y ELEMENTOS DE TRANSICIÓN SOBRE POLIDIACETILENOS.

## ÍNDICE.

	Página
0.1. INTRODUCCIÓN.....	1
0.2. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.....	2
0.3. OBJETIVOS.....	3
0.4. HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	
1.1. OBTENCIÓN DE DIACETILENOS (DAs).....	5
A. ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE GLÁSER.....	5
B. ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE HAY.....	5
C. ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE EGLINGTON.....	6
D. ACOPLAMIENTO DE CADIOT-CHODKIEWICZ.....	7
E. REACCIONES DE CONDENSACIÓN DE DIACETILENOS.....	7
1.2. LOS POLIDIACETILENOS (PDAs).....	8
1.3. ÓPTICA NO LINEAL.	
A. VISIÓN MACROSCÓPICA (FENOMENOLÓGICA).....	10
B. VISIÓN MICROSCÓPICA.....	18
1.4. MÉTODOS PARA DETERMINAR $\chi^{(3)}$ .....	20
1.5. PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE PDAs.....	24
A. CARACTERÍSTICAS DE LOS PDAs PARA SU APLICACIÓN EN ONL-3.....	25
1.6. FACTORES QUE AFECTAN EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN.....	26

	Página
1.7. INTERACCIÓN DE PDAs CON COMPUESTOS METÁLICOS.....	28
1.8. DISTRIBUCIÓN HOMOGÉNEA DE SALES METÁLICAS EN POLÍMEROS.....	32
1.9. LUMINISCENCIA EN PDAs.....	34
A. EXCITÓN AUTOATRAPADO (SELF TRAPPED EXCITON STE).....	34
 CAPÍTULO 2: SECCIÓN EXPERIMENTAL.	
2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	37
2.2. REACTIVOS.....	38
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	38
2.4. SÍNTESIS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS.....	40
2.5. PELÍCULAS DE PDA-PHDAz Y PDA-PCDAz.....	42
 CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
3.1. CARACTERIZACIÓN POR DSC DE LOS POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS Y SUS PELÍCULAS RESPECTIVAS.....	45
3.2. CARACTERIZACIÓN POR GPC DE LOS POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS.....	45
3.3. ESPECTROS DE RAYOS X DE LOS POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS Y SUS PELÍCULAS RESPECTIVAS.....	46
3.4. ESPECTROS DE XPS DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON REDES DE PDAs.....	47
3.5. ESPECTROS DE IR DE LAS PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON REDES DE PDAs.....	49

3.6.	ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV/Vis DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS O CON REDES DE PDAs.....	51
3.7.	ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS O CON REDES DE PDAs.....	58
3.8.	ESPECTROS RAMAN DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS O CON REDES DE PDAs.....	65
3.9.	VALORES DE $\chi^{(3)}$ OBTENIDOS POR THG (HUELLAS DE MAKER) DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON REDES DE PDAs.....	69

#### CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE LOS POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS Y SUS PELÍCULAS RESPECTIVAS.....	76
4.2.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.....	79
4.3.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS TÉRMICO.....	80
4.4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV/VIS.	
	A. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS.....	80
	B. ESPECTROS ABSORCIÓN UV/Vis.....	83
4.5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE FOTOLUMINISCENCIA.....	86
4.6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE XPS.....	91

	Página
4.7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE RAMAN.....	91
4.8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE THG.....	93
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	96
5.1 TRABAJO FUTURO.....	97
ANEXO A. CARACTERIZACIÓN POR RMN <sup>1</sup> H, RMN <sup>13</sup> C E IR DE MONÓMEROS BISACETILÉNICOS, PELÍCULAS DE DAs Y PDAs	
A.1. ANÁLISIS POR RMN <sup>1</sup> H.....	99
A.2. ANÁLISIS POR RMN <sup>13</sup> C.....	101
A.3. ANÁLISIS POR IR.....	103
ANEXO B. CARACTERIZACIÓN POR RAMAN.....	108
ANEXO C. DESCRIPCIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE HUELLAS DE MAKER DE THG PARA DETERMINAR $\chi^{(3)}$ .....	124
ANEXO D. INCERTIDUMBRE DE HUELLAS DE MAKER EN THG.....	125
ANEXO E. GLOSARIO.....	127
BIBLIOGRAFÍA.....	129

## Resumen

Se prepararon películas transparentes de poliésteres alifáticos con redes de polidiacetilenos (PDAs) con sales metálicas de Zn, Eu, Gd e Yb. Estos PDAs se derivaron de alcohol propargílico ó 4-pentin-1-ol y cloruro de azelaolo. Los espectros IR de estos PDAS mostraron una nueva banda debido a la coordinación del catión de la sal con el grupo carbonilo. Los espectros de absorción de las películas de PDAs derivadas del alcohol propargílico presentaron un desplazamiento de la banda en 465 nm hacia mayor energía por la interacción con la sal metálica. Por otra parte, el espectro de luminiscencia de estas películas mostró dos bandas de emisión, una cercana a 394 nm y la otra cercana a 565 nm. La banda de emisión en 394 nm se asignó a la emisión del grupo carbonilo y la banda de emisión en 565 nm se asignó al excitón autoatrapado (self trapped exciton STE). Se postuló también que existe una transferencia de energía del grupo carbonilo que absorbe en 250 nm y emite a 394 nm a la población de cadenas conjugadas que absorben en 465 nm y emiten en 565 nm. Se encontró que las dos bandas de emisión desplazaban sus máximos a menor energía por la interacción con las sales metálicas. Lo anterior indicó que las poblaciones electrónicas en los estados excitados fueron modificadas por la interacción con la sal metálica. Se consideró que esta variación en las poblaciones electrónicas podría afectar sus propiedades de Óptica No Lineal (ONL). Se midieron las propiedades de ONL por Generación del Tercer Armónico (THG) para verificar esta hipótesis. Se observó un decremento de  $\chi^{(3)}$  de hasta un 50 % por la interacción con la sal metálica. Se encontró que esta disminución era atenuada por la interacción del catión de la sal metálica con el éster situado en posición alílica al sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs. Las películas de PDAs derivadas de 4-pentin-1-ol fueron azules y no mostraron un desplazamiento apreciable en sus espectros de absorción y luminiscencia por la interacción con la sal metálica. Sin embargo, la sal metálica provocó en los espectros Raman un ligero desplazamiento a mayor energía, principalmente en la señal asociada al triple enlace. Por otra parte, estas películas tuvieron una disminución de  $\chi^{(3)}$  de hasta un 70 % por la interacción con la sal metálica. De esta manera, se correlacionó la disminución de  $\chi^{(3)}$  de las películas anaranjadas y azules de PDAs al potencial iónico  $\phi(=Z/r)$  del catión.

## Abstract.

Transparent films of Aliphatic Polydiacetylene-Containing Polyesters with metal salts of Zn, Eu and Gd were prepared and were synthesized from propargyl alcohol or 4-pentyn-1-ol and azelaoyl chloride. IR spectra of composites of PDAs with the metal salts showed a new band, which was assigned to the coordination of the metal salt cation with the carbonyl ester of the PDA. The UV-Vis absorption spectra of the PDA – films, with an ester group in allylic position to the conjugated system, showed that a maximum at 465 nm, which was shifted to higher energy by the interaction with the metal salt. By other hand, the Luminescence spectra of these PDAs presented two emission bands. The higher energy emission band was assigned to carbonyl emission and the lower energy emission band to self trapped excitons (STE). It is postulated a transfer of energy from the population of the carbonyl group, which absorbs near to 250 nm and emits near to 395 nm, to the population of conjugated chains which absorbs near to 466 nm. These PDA - films showed a shift to lower energy in the maxima of the luminescence spectra by the interaction with the metal salt. This indicated that the electronic population of excited states was modified by the interaction with the metal salt with a possible influence over the non linear optical (NLO) properties of these materials. The NLO properties were measured by Third Harmonic Generation (THG) in order to verify this hypothesis. It was observed a decrement of 50 % in  $\chi^{(3)}$  of these films by the interaction with the metal salt. It was found that this decrement was attenuated by the interaction of the cation of the metal salt with the ester located in allylic position to the PDAs  $\pi$  conjugated system. The films derived from 4-pentyn-1-ol were blue and did not show an appreciable shift in the absorption and luminescence spectra, but the Raman spectra showed a slight statistical shift in the triple and double bond signals to higher energy by the interaction with the metal salt. Correspondingly, their values of  $\chi^{(3)}$  showed a decrement until 70 % by interaction with the metal salt. The decrement of the value of  $\chi^{(3)}$  in the orange and blue PDA films was correlated to the ionic potential  $\phi(=Z/r)$ , or the charge density  $\rho_e(=Z/r^3)$ , of the metal salt cation.

# EFFECTO DE LANTÁNIDOS Y ELEMENTOS DE TRANSICIÓN SOBRE POLIDIACETILENOS.

## 0.1. INTRODUCCIÓN.

El avance tecnológico, a principios del siglo XXI, está relacionado a una revolución en la transmisión de la información. Los medios por los cuales fluye esta información han sido principalmente electrónicos. Sin embargo, estos medios están llegando a sus límites de velocidad de procesamiento y transmisión de datos, lo que ha provocado un mayor estudio de la fotónica, técnica por la que a través del control del flujo de la luz se puede también transmitir y procesar datos [1]. Las ventajas del sistema fotónico en la transmisión de la información son una menor atenuación de la señal y una menor distorsión de fase, es decir, se tiene una menor distorsión de la señal transmitida. También el ancho de banda del sistema de comunicación fotónica es varios órdenes de magnitud mayor que los sistemas de comunicación electrónica. Un mayor ancho de banda se traduce en más frecuencias de transmisión y por tanto una mayor capacidad del manejo de señal. Por otra parte, existen materiales de aplicación fotónica que cuando interactúan con un haz de luz láser, pueden duplicar o triplicar la frecuencia del campo eléctrico de la luz reemitida, o que es lo mismo, disminuir su longitud de onda a la mitad o a la tercera parte. Esto puede ser utilizado, por ejemplo, para incrementar la información almacenada en un disco por medio de rayos de luz láser, pues el espacio requerido disminuye con el incremento de la frecuencia. Estos materiales fotónicos que duplican y triplican la frecuencia se denominan materiales con propiedades de Óptica No Lineal (ONL). Específicamente los materiales que triplican la frecuencia se denominan materiales de ONL de tercer orden (ONL-3). Se ha encontrado además que estos materiales presentan también un cambio apreciable en su índice de refracción, por lo que pueden ser utilizados para fabricar guías de onda. La variable física asociada a la ONL-3 es la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$ . En la teoría ondulatoria, el valor de  $\chi^{(3)}$  está relacionado a la proporción del tercer armónico ( $3\omega$ ) emitido como resultado de la interacción de tres campos eléctricos a

través del material de ONL<sup>1</sup>. En la teoría corpuscular, se considera que las transiciones se efectúan a través de tres estados virtuales de muy corta duración del material de ONL de tercer orden, lo cual produce la generación de luz con una frecuencia resultante que puede ser igual o diferente a las frecuencias de los campos eléctricos incidentes. Por otra parte, la ONL-3 ha encontrado en los materiales orgánicos ventajas debido a la facilidad de ajustar sus propiedades por el diseño de la estructura química, a su resistencia a altos niveles de intensidad del haz de luz incidente, a un balance de las propiedades ópticas no lineales con la absorción de la luz; y finalmente a los tiempos de respuesta muy cortos.

Por otra parte, si se quiere determinar cuáles son los factores que provocan las propiedades de ONL de los PDAs, se pueden provocar perturbaciones en sus propiedades a través de la adición de sales metálicas, observando los cambios en sus propiedades espectroscópicas, inclusive las de ONL. Si se correlacionan los cambios espectroscópicos con propiedades físicas y químicas de estos materiales, se puede encontrar cuales son los factores que afectan las propiedades de ONL: Siguiendo esta metodología se pudo correlacionar los resultados de ONL, en esta tesis, con los resultados espectroscópicos de absorción UV/Vis, fotoluminiscencia y Raman.

## 0.2. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.

Entre los materiales orgánicos con aplicación ONL-3, los polidiacetilenos (PDAs) son polímeros que presentan características óptimas de procesabilidad, de absorción y de tiempo de respuesta [2,3]. Sin embargo, los PDAs aún no han cumplido todos los requisitos para poder ser utilizados, pues se necesitan altos valores de  $\chi^{(3)}$  del orden de  $10^{-7}$  esu. Anteriormente se prepararon compuestos organometálicos de PDAs de ésteres con  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  y se obtuvo un incremento del doble del valor de  $\chi^{(3)}$  [4]. También Ogawa et al. [5] adicionaron sales metálicas de  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  a poliamidas aromáticas con redes de PDAs. Se

---

<sup>1</sup> Se puede hacer una analogía de este fenómeno por medio de un mar turbulento en donde olas de gran intensidad interactúan entre sí por medio de los arrecifes, lo anterior genera olas de mayor frecuencia, aunque por supuesto, en una menor intensidad.

encontró que los valores de  $\chi^{(3)}$  se incrementaron en un orden de magnitud con respecto a los PDAs sin sal metálica. Por esta razón, en este proyecto de investigación se intentó incrementar el valor de  $\chi^{(3)}$  de PDAs derivados de poliésteres al hacerlos interaccionar con compuestos metálicos de lantánidos o elementos de transición. Se encontró que los espectros de absorción UV/Vis y Raman de estos PDAs presentan desplazamientos a mayor energía por la interacción con la sal metálica. Estos desplazamientos se correlacionaron con una disminución de las propiedades de ONL obtenidas por THG. La disminución del valor de  $\chi^{(3)}$  se asoció a una mayor localización de la carga electrónica. Sin embargo, se encontró también que si la sal metálica interacciona con el grupo carbonilo del éster en posición alílica al sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs, entonces se incrementa la conjugación y los valores de  $\chi^{(3)}$  se incrementan. En específico, la verificación de la interacción del grupo carbonilo con la sal metálica se logró por medio de fotoluminiscencia (PL).

### **0.3. OBJETIVOS.**

#### OBJETIVO GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN.

Incrementar los valores de  $\chi^{(3)}$  de películas transparentes de PDAs por la adición de compuestos de lantánidos o elementos de transición. (En lo subsiguiente se denominarán sales metálicas a los compuestos de los lantánidos o de los elementos de transición).

#### OBJETIVO ESPECÍFICOS

1. Obtener películas transparentes de PDAs semicristalinos con sales metálicas con valores altos de  $\chi^{(3)}$ .
2. Efectuar un estudio sistemático de las causas del incremento de  $\chi^{(3)}$ .
3. Determinar el efecto de las sales metálicas en las propiedades ópticas de poliésteres alifáticos con redes de PDAs.
4. Correlacionar las diferentes técnicas espectroscópicas para corroborar la

influencia de las sales metálicas en las propiedades ópticas no lineales de los PDAs.

#### **0.4. HIPÓTESIS.**

##### **1ª HIPÓTESIS: PROPIEDADES ÓPTICAS.**

Los lantánidos y elementos de transición pueden interactuar con los enlaces conjugados de los PDAs, provocando una mayor deslocalización de la carga y por lo tanto aumentar el valor de  $\chi^{(3)}$ . También puede ser posible que estos compuestos metálicos interactúen con los grupos funcionales de los grupos colaterales de los PDAs y provoquen una mayor deslocalización de la carga en el sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs lo cual puede incrementar las propiedades de ONL.

##### **2ª HIPÓTESIS: PROCESO DE SÍNTESIS.**

La interacción del oxígeno, de los dobles y de los triples enlaces presentes en los PDAs con las sales metálicas produce una distribución más homogénea de estas sales en las películas de PDAs, por lo que se puede disminuir el tamaño de los microcristales formados y así disminuir la opacidad de los compositos.

##### **3ª HIPÓTESIS: CORRELACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.**

La modificación de las propiedades de ONL de los PDAs por su interacción con sales metálicas se puede correlacionar con variaciones espectroscópicas en absorción UV/Vis, fotoluminiscencia y Raman. La importancia de aplicar una perturbación al sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs por medio de la sal metálica reside en darnos información de las causas que producen la ONL de tercer orden en estos PDAs.

# CAPÍTULO 1

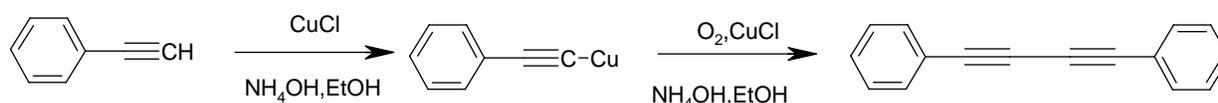
## ANTECEDENTES

### 1.1. OBTENCIÓN DE DIACETILENOS (DAs).

Los DAs son 1,3 butadiinos, los cuales al polimerizarse forman los PDAs. Existen varios métodos para sintetizar los DAs. Los métodos de síntesis son:

#### A. ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE GLASER.

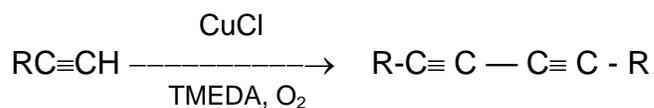
El acoplamiento oxidativo fue descubierto por Glaser en 1869 al observar que los fenilacetiluros de cobre en presencia de oxígeno formaban fenilacetilenos [6]. El esquema 1 muestra la ruta de síntesis:



Esquema 1. Acoplamiento oxidativo de Glaser.

La acidez del protón del acetileno es parte importante en el mecanismo de acoplamiento oxidativo. Por otro lado, el problema del método original de Glaser era la necesidad de aislar el acetiluro de cobre, el cual es explosivo, fácil de oxidar y poco cristizable. Posteriormente, se encontraron tres modificaciones las cuales pasan del acetileno directamente al diacetileno.

#### B. ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE HAY.



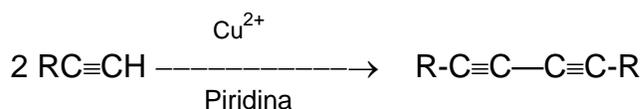
Esquema 2. Acoplamiento oxidativo de Hay.

Este acoplamiento puede realizar en casi cualquier disolvente orgánico con alto

rendimiento. La facilidad de reacción se debe a la alta solubilidad del sistema TMEDA-CuCl en casi cualquier disolvente, aunque se recomienda que los disolventes sean polares como el ODCB y DMF, diclorometano, acetona. Se requiere que el hidrógeno del acetileno sea muy ácido. La reacción se realiza en medio básico, como es de suponer por la presencia de la amina. La reacción se puede realizar a temperatura ambiente y el tiempo de reacción varía entre minutos y horas. Se pueden presentar macrociclos facilitados por la presencia de moléculas pequeñas. Existe discrepancia del estado de oxidación del Cu que interviene directamente en la reacción pues según Fomina [7] el  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  y el  $\text{Cu}^{2+}$  son los estados que intervienen en la reacción y de acuerdo a Bohlman sólo el  $\text{Cu}^{2+}$  [6,8]. De acuerdo con este último autor el oxígeno sirve para oxidar al  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Se requiere que los monómeros y los catalizadores sean muy puros. Con este método una mayor cantidad de catalizador CuCl incrementa el peso molecular obtenido [8] y una cantidad insuficiente puede formar macrociclos. Es implícito que el disolvente debe solubilizar al polímero para obtener altos pesos moleculares [9]. A menudo es difícil remover cantidades residuales de cobre absorbidas por el polímero.

El acoplamiento oxidativo por Hay es el método utilizado para obtener polímeros con grupos diacetilénicos en su cadena principal a partir de monómeros bisacetilénicos. Los polímeros de DAs han sido polialquildiinos [10-12], poliaromáticos [13], poliésteres alifáticos [14-19], polibenzoatos y policinamatos [20-26], poliamidas aromáticas [27] y poliuretanos alifáticos [28], aunque también se han sintetizado polisiloxanos alifáticos [8], poliéteres aromáticos [29], poliimidias [30] y policarbonatos alifáticos [18]. Se han obtenido pesos moleculares altos en los polialquildiinos, en los poliaromáticos, en las poliamidas y en los poliésteres.

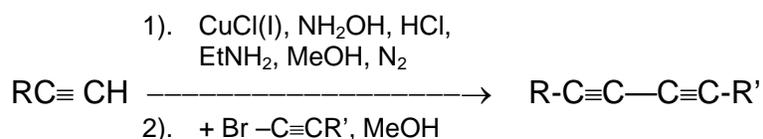
### C. ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE EGLINGTON.



Esquema 3. Acoplamiento oxidativo de Eglinton.

Usado principalmente para la formación de macrociclos. Se usa comúnmente acetato de cobre. La velocidad de la reacción se incrementa con la concentración del derivado cuproso.

#### D. ACOPLAMIENTO DE CADIOT-CHODKIEWICZ.

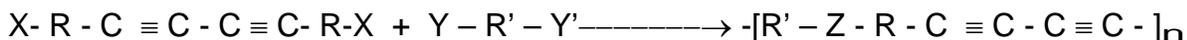


Esquema 4. Acoplamiento oxidativo de Cadiot-Chodkiewicz.

Este método es generalmente utilizado para sintetizar diacetilenos asimétricos [31]. La amina generalmente utilizada es la etilamina.

#### E. REACCION DE CONDENSACIÓN DE DIACETILENOS.

Otra manera de obtener polímeros de diacetilenos es por las reacciones de condensación de monómeros diacetilénicos, tal como se muestra en el esquema 5, en donde los grupos X (por ejemplo COCl) y Y (por ejemplo OH) se han cambiado por el grupo Z (por ejemplo, COO) por una reacción de condensación [32]:

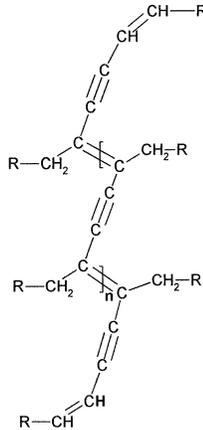


Esquema 5. Obtención de polímeros de diacetilenos por reacciones de condensación.

Este método fue primero utilizado por Wegner [33] y es comúnmente utilizado para la obtención de poliésteres alifáticos [34-36], poliésteres aromáticos [34-35, 37-42], poliamidas [38,43], poliuretanos [28, 38, 44] y poliureas [38]. Comúnmente se han encontrado pesos moleculares menores en las reacciones de condensación para obtener poliésteres de DAs que en el caso de acoplamiento oxidativo respectivo.

## 1.2. LOS POLIDIACETILENOS (PDAs).

Los PDAs son polímeros conjugados que presentan la forma enino o butatriénica. La forma enino es la más común, la cual se muestra en el esquema 6. La conjugación de los PDAs les confiere propiedades electrónicas unidimensionales de semiconductores.

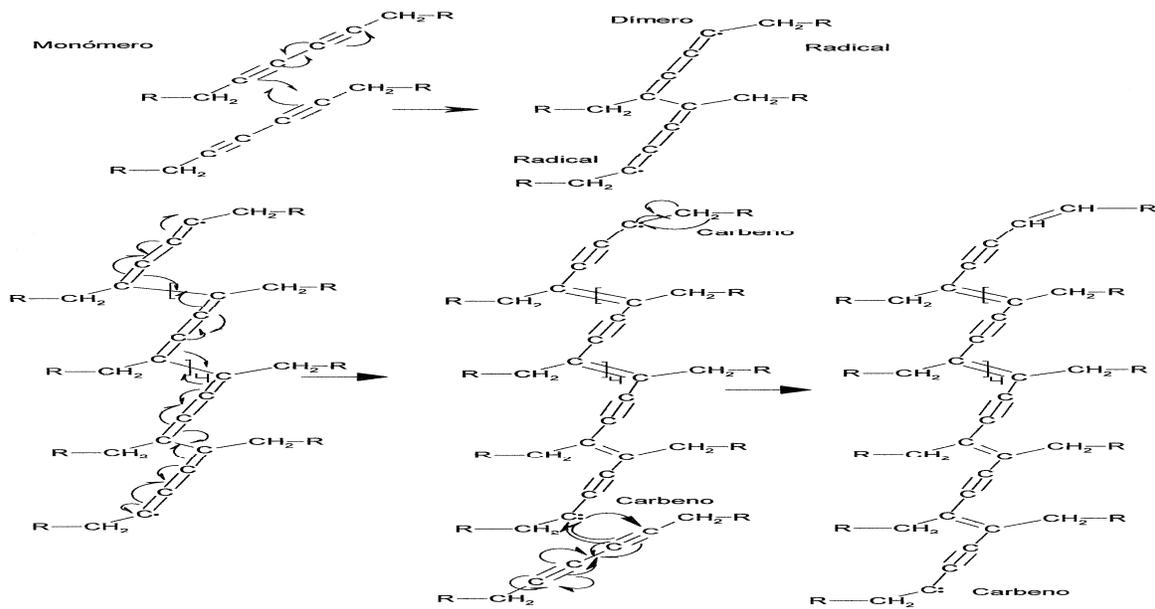


Esquema 6. Estructura enino de los PDAs.

Los PDAs se obtienen por la polimerización topoquímica de DAs por medio de radiación de alta energía o por el incremento de la temperatura hasta llegar al estado fundido. En el esquema 7 se representa la polimerización topoquímica de los DAs, la cual se propaga al inicio por radicales con una configuración butatriénica; y a partir de más de 7 unidades monoméricas por carbenos y con configuración enino [45]. Los monómeros diacetilénicos están apilados de tal manera que cada monómero puede reaccionar con sus dos vecinos anterior y posterior. Se consideran dos variables, la distancia del apilamiento que es cercana a  $5 \text{ \AA}$ , y el ángulo entre el eje del diacetileno y el eje del apilamiento,  $\theta$ , el cual es cercano a los  $45^\circ$ . El empaquetamiento de los monómeros es controlado por el grupo colateral. Este empaquetamiento influye fuertemente en la reactividad de los monómeros.

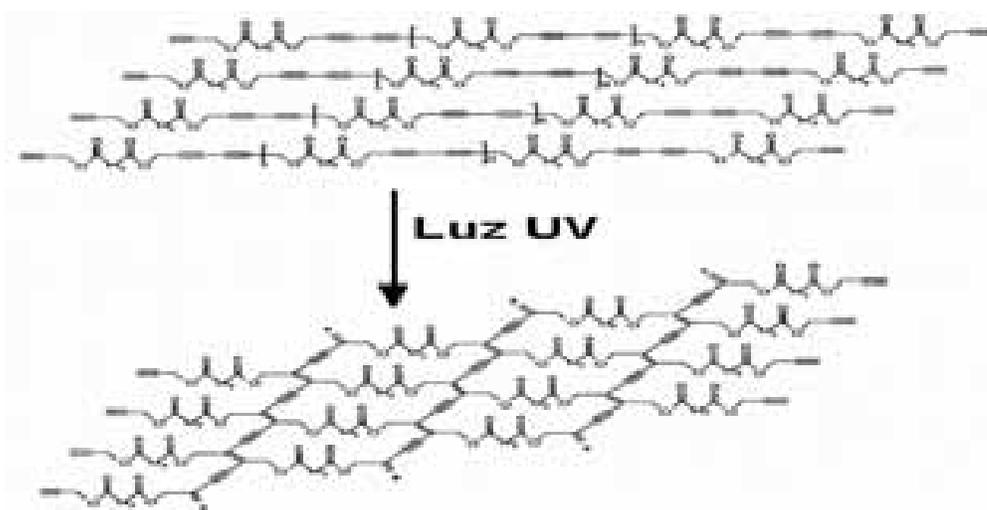
Los PDAs obtenidos por polimerización topoquímica son cristalinos y altamente conjugados. Estas características son una desventaja para su aplicación en fotónica, pues se requiere que los materiales se moldeen fácilmente y que sean transparentes. En la búsqueda de mejorar la procesabilidad y transparencia, Ogawa et al. [46] han

El diagrama muestra la síntesis de PDA con partes cristalinas y amorfas. El primer paso es la dimerización de monómeros de diacetileno (R-CH2-C≡C-CH2-R) para formar un dímero radical. Este radical puede seguir una vía de crecimiento lineal o iniciar la formación de una red tridimensional a través de reacciones de adición de radicales de carbeno.



Esquema 7 Polimerización topoquímica de los diacetilenos DAs.

En el esquema 8 se muestra la reticulación de poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos. La conversión a PDA se realiza principalmente en la parte cristalina del polímero [47].



Esquema 8. Obtención de Poliésteres alifáticos con redes de polidiacetilenos (PDA) considerando de manera ideal que todos los grupos diacetilenos DAs de los poliésteres reaccionan.

### 1.3. ÓPTICA NO LINEAL (ONL).

#### A. VISIÓN MACROSCÓPICA (FENOMENOLÓGICA).

La luz al interactuar con un medio produce una redistribución de las cargas en el mismo, fenómeno que se denomina polarización  $\mathbf{P}$ . Este vector de polarización  $\mathbf{P}$  se opone al campo externo electromagnético del rayo de luz incidente  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$ <sup>a</sup> [48, 49] y de esta manera el campo eléctrico resultante  $\mathbf{E}$  es:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{ext}} - 4\pi \mathbf{P} \quad (1)$$

Cuando la luz es de baja intensidad el campo eléctrico local inducido  $\mathbf{E}$  es proporcional a la polarización  $\mathbf{P}$  en el medio y se puede expresar como [48]

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (2)$$

En donde la constante de proporcionalidad  $\chi^{(1)}$  representa la susceptibilidad eléctrica lineal del medio. De esta manera el campo externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  se expresaría como:

$$\mathbf{E}^{\text{ext}} = (1 + 4\pi \chi^{(1)}) \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (3)$$

En donde  $\varepsilon$  es la permitividad eléctrica del medio y no depende de la frecuencia.

Cuando se incrementa la intensidad del rayo de luz se produce una fuerte interacción con el medio. Esto es debido a que el campo electromagnético externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  asociado al rayo de luz es cercano al campo eléctrico de las moléculas ( $\mathbf{E}^{\text{ext}} \sim 10^{10}$  V/m). Lo anterior provoca que la polarización inducida  $\mathbf{P}$  ya no sea función lineal del campo eléctrico local  $\mathbf{E}$  y se representa como

---

<sup>a</sup> El campo electromagnético externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  comúnmente se denomina vector de desplazamiento  $\mathbf{D}$  [48].

una serie de Taylor en función de  $\mathbf{E}$  y de constantes de proporcionalidad  $\chi^{(n)}$ .

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} : \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} : \mathbf{E} : \mathbf{E} + \dots \quad (4a)$$

$$= \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (4b)$$

$$= \mathbf{P}(0) + \mathbf{P}(\omega) + \mathbf{P}(2\omega) + \mathbf{P}(3\omega) + \dots \quad (4c)$$

DONDE:

$\mathbf{P} =$  Polarización inducida en unidades de momento dipolar eléctrico por unidad de volumen.

$\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad óptica de orden n.  $\chi^{(n)}$  corresponde a un tensor de rango n+1. [50, 51]. Así, por ejemplo, la susceptibilidad óptica de orden 1,  $\chi^{(1)}$ , es igual a:

$$\chi^{(1)} = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial P_x}{\partial E_x} \right)_{\mathbf{E}=0} & \left( \frac{\partial P_x}{\partial E_y} \right)_{\mathbf{E}=0} & \left( \frac{\partial P_x}{\partial E_z} \right)_{\mathbf{E}=0} \\ \left( \frac{\partial P_y}{\partial E_x} \right)_{\mathbf{E}=0} & \left( \frac{\partial P_y}{\partial E_y} \right)_{\mathbf{E}=0} & \left( \frac{\partial P_y}{\partial E_z} \right)_{\mathbf{E}=0} \\ \left( \frac{\partial P_z}{\partial E_x} \right)_{\mathbf{E}=0} & \left( \frac{\partial P_z}{\partial E_y} \right)_{\mathbf{E}=0} & \left( \frac{\partial P_z}{\partial E_z} \right)_{\mathbf{E}=0} \end{bmatrix} \quad (5)$$

$\mathbf{P}^{(n)}$  es el vector de polarizabilidad de orden n.  $\mathbf{P}^{(n)}$  es la respuesta y sólo es medible si  $\chi^{(n)}$  tiene valores representativos.  $\mathbf{P}^{(n)}$  se presenta en las tres direcciones x, y, z. Así por ejemplo, para la polarizabilidad de orden 2,  $\mathbf{P}^{(2)}$ , se tiene:

$$\mathbf{P}^{(2)} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}^{(2)}_x \\ \mathbf{P}^{(2)}_y \\ \mathbf{P}^{(2)}_z \end{bmatrix} \quad (6)$$

El producto  $\mathbf{E} : \mathbf{E}$  es un producto diádico con todas las combinaciones posibles de interacción de las componentes del campo [52]. De esta manera para  $\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E} : \mathbf{E}$  y basándonos del ejemplo de Prasad [50], con una modificación de acuerdo a Flytzanis [51]:

### NOTACIÓN TENSORIAL

$$\mathbf{P}^{(2)} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}^{(2)}_x \\ \mathbf{P}^{(2)}_y \\ \mathbf{P}^{(2)}_z \end{bmatrix} = \chi^{(2)} \mathbf{E} : \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \chi^{(2)}_{xxx} & \chi^{(2)}_{xxy} & \chi^{(2)}_{xxz} & \chi^{(2)}_{xyx} & \chi^{(2)}_{xyy} & \chi^{(2)}_{xyz} & \chi^{(2)}_{xzx} & \chi^{(2)}_{xzy} & \chi^{(2)}_{xzz} \\ \chi^{(2)}_{yxx} & \chi^{(2)}_{yxy} & \chi^{(2)}_{yxz} & \chi^{(2)}_{yyx} & \chi^{(2)}_{yyy} & \chi^{(2)}_{yyz} & \chi^{(2)}_{yzx} & \chi^{(2)}_{yzy} & \chi^{(2)}_{yzz} \\ \chi^{(2)}_{zxx} & \chi^{(2)}_{zxy} & \chi^{(2)}_{zxz} & \chi^{(2)}_{zyx} & \chi^{(2)}_{zyy} & \chi^{(2)}_{zyz} & \chi^{(2)}_{zzx} & \chi^{(2)}_{zzy} & \chi^{(2)}_{zzz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_x \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_x \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_x \mathbf{E}_z \\ \mathbf{E}_y \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_y \mathbf{E}_z \\ \mathbf{E}_z \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_z \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \mathbf{E}_z \end{bmatrix} \quad (7)$$

$\mathbf{P}(0)$ ,  $\mathbf{P}(\omega)$ ,  $\mathbf{P}(2\omega)$ ,  $\mathbf{P}(3\omega)$ , ... representan a las componentes del vector de polarizabilidad inducido  $\mathbf{P}$  asociado a la correspondiente frecuencia  $\omega$  del campo

electromagnético local  $\mathbf{E}$ , considerando que sólo hay un rayo de luz láser incidente

Si se incluye a las frecuencias de las intensidades de campo de varios rayos de luz incidentes tendremos:

### NOTACIÓN INDICIAL

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_i(\omega) = & \sum_{j=x}^z \sum_{j'=1}^{n'} \chi_{ij}^{(1)}(\omega; \omega_{j'}) \mathbf{E}_j(\omega_{j'}) + \sum_{j,k=x}^z \sum_{j',k'=1}^{n'} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega_{j'}, \omega_{k'}) \mathbf{E}_j(\omega_{j'}) : \mathbf{E}_k(\omega_{k'}) \\ & + \sum_{j,k,l=x}^z \dots \sum_{j',k',l'=1}^{n'} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_{j'}, \omega_{k'}, \omega_{l'}) \mathbf{E}_j(\omega_{j'}) : \mathbf{E}_k(\omega_{k'}) : \mathbf{E}_l(\omega_{l'}) \end{aligned} \quad (8)$$

DONDE:

$i, j, k, l$  varían sobre  $x, y, z$  ( Direcciones espaciales).

$j', k', l', \dots, n'$  varían sobre  $1, 2, 3, \dots, n'$  (Frecuencias de los rayos de luz).

$$\chi_{ijkl\dots m}^{(n)} = \left( \frac{\partial^n \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \dots \partial E_m} \right)_{E_j = 0, E_k = 0, \dots, E_m = 0} \quad (9)$$

Esta es la notación de la susceptibilidad óptica no lineal considerando un desarrollo de Taylor del vector de Polarización  $\mathbf{P}_i$ .

$\omega$  es la frecuencia del campo producido por la polarización  $\mathbf{P}$  con:

$$\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots + \omega_{n'} \quad (10)$$

Donde se cumple la ley de la conservación de la energía y se cumple la condición de

acoplamiento de fase [53]:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \dots + \mathbf{k}_n \quad (11)$$

Donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda. Se espera además que para un material isotrópico se tenga un solo componente independiente de  $\chi^{(3)}$ .

Ahora bien, si consideramos el caso unidimensional en donde el campo eléctrico de la luz láser presenta una función cosenoidal:

$$\mathbf{E}^{\text{ext}} = E_0 \cos(kz - \omega t) \quad (12)$$

Se puede asociar a este campo eléctrico externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  un campo eléctrico local  $\mathbf{E}$  en condiciones no ideales dado por la expresión [49, p. 15]:

$$\mathbf{E}^{\text{ext}} = \varepsilon_1 \mathbf{E} + \varepsilon_2 \mathbf{E} \mathbf{E} + \varepsilon_3 \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \mathbf{E} + \varepsilon_3 \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots) \mathbf{E} = \varepsilon_{\text{ef}}(\omega) \mathbf{E} \quad (13)$$

En donde  $\varepsilon_{\text{ef}}$  es la permitividad eléctrica efectiva que considera efectos no lineales. Esta permitividad  $\varepsilon_{\text{ef}}$  se puede determinar experimentalmente y depende de la frecuencia. En el caso de la componente  $\mathbf{P}(3\omega)$  del triple de frecuencia su valor queda como:

$$\mathbf{P}(3\omega) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t - 3kz) / \varepsilon_{\text{ef}}^3 \quad (14)$$

De esta manera la amplitud del campo eléctrico del triple de frecuencia  $E_0^{3\omega}$  será igual (en esu):

$$E_0^{3\omega} = \pi \chi^{(3)} E_0^3 / \varepsilon_{\text{ef}}^3 \quad (15)$$

Considerando que la intensidad del campo eléctrico  $I_{3\omega}$  es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico del triple de frecuencia:

$$I_{3\omega} \propto [E_0^{3\omega}]^2 \quad (16)$$

Tenemos entonces que:

$$\chi^{(3)} \propto \sqrt{I_{3\omega}} \quad (17)$$

Así un mayor valor de la intensidad del triple de frecuencia generado provocará un mayor valor de  $\chi^{(3)}$ .

En la Figura 1 se observa que el campo eléctrico del rayo incidente externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  produce una polarización  $\mathbf{P}$  que modifica a este campo eléctrico incidente  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$ . El campo eléctrico local resultante  $\mathbf{E}_{\text{NL}}$ , presenta una componente  $-4\pi \mathbf{P}(3\omega)$  que tiene el triple de frecuencia del campo eléctrico incidente  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  (Ecuación 18).

$$\mathbf{E}_{\text{NL}} = \mathbf{E}^{\text{ext}} - 4\pi\mathbf{P}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(0) + \mathbf{P}(\omega) + \mathbf{P}(2\omega) + \mathbf{P}(3\omega) + \dots$$

$$\mathbf{E}_{\text{NL}} = \mathbf{E}^{\text{ext}} - 4\pi[\mathbf{P}(0) + \mathbf{P}(\omega) + \mathbf{P}(2\omega) + \mathbf{P}(3\omega) + \dots] \quad (18)$$

En conclusión se puede considerar a la ONL como resultado de una fuerte interacción del campo eléctrico externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  del rayo de luz incidente con el material lo que produce un campo eléctrico emitido  $\mathbf{E}_{\text{NL}}$  con frecuencia, fase y amplitud diferente, como se observa en la Figura 1. Al estar asociadas el índice de refracción  $n$ , la permitividad eléctrica  $\epsilon$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  a la frecuencia del campo eléctrico local  $\mathbf{E}_{\text{NL}}$  [53], estas propiedades del material también se ven modificadas.

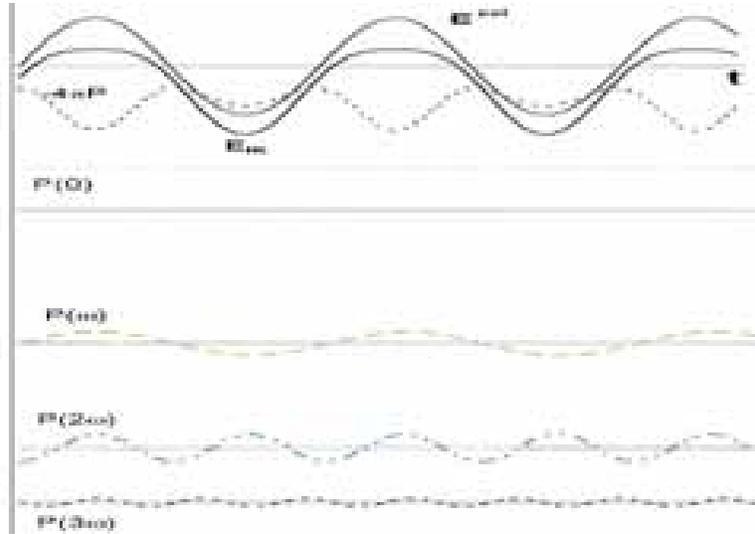


Figura 1. Campo eléctrico de la luz emitida  $\mathbf{E}_{NL}$  que presenta componentes  $\mathbf{P}(0)$ ,  $\mathbf{P}(\omega)$ ,  $\mathbf{P}(2\omega)$  y  $\mathbf{P}(3\omega)$  asociados a la frecuencia incidente y a sus armónicos dobles y triples, respectivamente. La magnitud de la polarización  $-4\pi\tau\mathbf{P}$  está multiplicado por  $10^{12}$  para producir un campo  $\mathbf{E}_{NL}$  observable diferente al campo externo  $\mathbf{E}^{ext}$ .

a. Cambio del índice de refracción  $\Delta n$ .

El cambio del índice de refracción de un material de ONL de tercer orden (ONL-3),  $\Delta n$ , está relacionado con la susceptibilidad óptica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  de la siguiente manera [54]:

$$\Delta n = \frac{12\pi^2 10^7}{n_0^2 c} \chi^{(3)} I \quad (19)$$

Para conceptualizar el cambio de índice de refracción  $\Delta n$  en estos materiales, es conveniente concebir el índice de refracción  $n_0$  como la disminución del ángulo que presenta el rayo de luz con respecto a la normal de la superficie. De esta manera, mientras mayor sea la disminución del ángulo con respecto a la normal a la superficie, mayor será el índice de refracción, lo cual será indicativo de una mayor interacción del

material con la luz. Lo anterior se muestra en la Figura 2<sup>b</sup>.

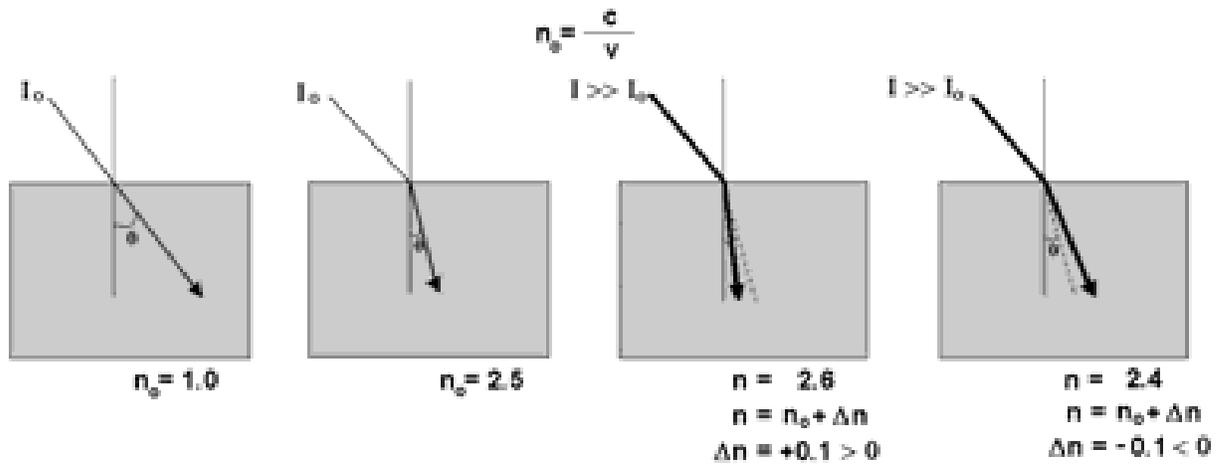


Figura 2. Variación del índice de refracción lineal  $n_0$  con la intensidad del haz de luz “I”.

Las fórmulas para analizar el índice de refracción son:

$$n_0 = \frac{c}{v} \quad (20)$$

$$n = n_0 + \Delta n \quad (21)$$

Donde  $n_0$  es el índice de refracción en el aire,  $n$  es el índice de refracción del material con propiedades de ONL; y  $\Delta n$  ya se definió anteriormente.

Ahora si aumentamos la intensidad de la luz incidente y observamos que se presenta una variación del índice de refracción en  $\Delta n$ , diremos que las propiedades del material cambiaron por un incremento de la intensidad  $I$ , con una velocidad de la luz en el material más lenta ( $\Delta n > 0$  y  $n$  mayor) ó una velocidad de la luz en el material más

<sup>b</sup> Una manera de visualizar al índice de refracción, es considerar un pelotón militar corriendo en orden. Cuando llegan a un terreno con una topografía muy escabrosa, pierden velocidad y cambian de dirección. Mientras más cambien su dirección original, mayor será la influencia del terreno escabroso (en el caso del índice de refracción, mayor será la interacción del material con la luz incidente).

rápida ( $\Delta n < 0$  y  $n$  menor)<sup>c</sup>, como se observa en la Figura 2:

## B. VISIÓN MICROSCÓPICA.

La visión microscópica, a diferencia del modelo fenomenológico que omite características inherentes al sistema físico, considera [55]: las posiciones de los átomos, la estructura de la banda energética, el tipo de enlace y el comportamiento mecánico cuántico.

La polarización molecular queda:

$$p_i(\omega) = \alpha^{(1)} e + \beta^{(2)} e : e + \gamma^{(3)} e : e : e + \dots \quad (22)$$

Donde  $\mu^{(0)}$  es el momento dipolar,  $\alpha^{(1)}$  es el tensor de polarizabilidad,  $\beta^{(2)}$  y  $\gamma^{(3)}$  son los tensores de primera y segunda hiperpolarizabilidad, respectivamente y “ $e$ ” es el campo eléctrico realmente sentido por la molécula. Esta ecuación es la versión microscópica de la ecuación (4).

Las susceptibilidades ópticas macroscópicas están correlacionadas con las susceptibilidades ópticas microscópicas por las siguientes expresiones [56]:

### NOTACIÓN INDICIAL.

$$\begin{aligned} \chi^{(1)}_{IJ}(\omega) &= [ N \mathbf{f}_{Ii}(\omega; \omega_I) \quad \mathbf{f}_{Jj}(\omega_J) ] && \alpha^{(1)}_{ij}(\omega) \\ \chi^{(2)}_{IJK}(\omega) &= [ N \mathbf{f}_{Ii}(\omega; \omega_I, \omega_K) \quad \mathbf{f}_{Jj}(\omega_J) \mathbf{f}_{Kk}(\omega_K) ] && \beta^{(2)}_{ijk}(\omega) \\ \chi^{(3)}_{IJKL}(\omega) &= [ N \mathbf{f}_{Ii}(\omega; \omega_I, \omega_K, \omega_L) \quad \mathbf{f}_{Jj}(\omega_J) \mathbf{f}_{Kk}(\omega_K) \mathbf{f}_{Ll}(\omega_L) ] && \gamma^{(3)}_{ijkl}(\omega) \end{aligned} \quad (23)$$

---

<sup>c</sup> En el caso del pelotón militar diremos que si aumentamos el número de integrantes que pasan por un cierto intervalo de tiempo, la interacción con el terreno será más pronunciada. La interacción dependerá del tipo de topografía del terreno escabroso. Se tendrá una velocidad menor si la topografía es muy escabrosa y hace que choquen entre ellos. Se tendrá una velocidad mayor, si con el paso del pelotón se vence la resistencia del campo abrupto, como por ejemplo la hierba alta que impedía una mayor la velocidad y que es arrasada por el paso de una gran cantidad de integrantes del pelotón.

donde se utiliza la notación indicial de la ecuación (8), además N es el número de partículas por unidad de volumen y los  $f$ 's son los factores locales de campo debido a interacciones intermoleculares. Los  $f$ 's se pueden aproximar por los factores de corrección de campo local de Lorentz [50]:

$$f(\omega) = \frac{\epsilon_{ef}^{(\omega)} + 1}{3} \quad (24)$$

Donde  $\epsilon_{ef}^{(\omega)}$  es la permitividad dieléctrica efectiva.

- a. La técnica de sumatoria sobre estados (SOS).

La técnica de SOS se basa en la aplicación de la teoría de perturbación dependiente del tiempo para el cálculo de las polarizaciones y de las polarizabilidades ópticas no lineales [57], que toma en cuenta los efectos de un campo electromagnético externo en el movimiento de los electrones de la molécula [58]. La distorsión de la distribución de la carga es vista como una perturbación  $H'$  y el campo electromagnético interactúa con el momento dipolar producido por esa distorsión [59]:

$$H' = -\mu \cdot E = e r E = e r E_0(\omega) \cos(\omega t) \quad (25)$$

La solución esta expresada por perturbaciones dipolares eléctricas (polarizaciones) de la siguiente manera:

$$\mu = e r_{nn'} = \langle n | e r | n' \rangle \quad (26)$$

Donde:

Si  $n = n'$  esta cantidad corresponde al momento dipolar del estado  $n'$  con "e" la

carga del electrón y  $r_{nn'}$  la distancia del dipolo.

Si  $n \neq n'$  esta cantidad corresponde al momento de transición entre los dos estados  $n$  a  $n'$  ( el momento dipolar que se produce al cambiar del estado  $n$  al estado  $n'$ ).

De esta manera para el proceso THG de Generación del Tercer Armónico [60]:

$$\beta(2\omega) = \sum_{n,n'} \frac{e^3}{4\hbar^2} \dots \frac{r_{gn'} r_{n'n} r_{ng}}{\dots} \left[ \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} - \omega)} + \right. \\ \left. \frac{1}{(\omega_{n'g} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} + \right. \\ \left. \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} \right] \quad (27)$$

$$\gamma(3\omega) = \sum_{n,n',m} \frac{e^4}{8\hbar^3} \frac{r_{gn'} r_{n'm} r_{mn} r_{ng}}{\dots} \\ \left[ \frac{1}{(\omega_{n'g} + 3\omega)(\omega_{mg} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} - 3\omega)(\omega_{mg} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} + \right. \\ \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{mg} - 2\omega)(\omega_{ng} - 3\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)(\omega_{ng} + 3\omega)} + \\ \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{mg} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} + \\ \left. \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{mg} - 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right] \quad (28)$$

#### 1.4. MÉTODOS PARA DETERMINAR $\chi^{(3)}$ .

Existen diferentes métodos para evaluar las susceptibilidades ópticas no lineales de PDAs [56], de los cuales los más utilizados para determinar  $\chi^{(3)}$  son la Generación del Tercer Armónico (THG) [50, 61], la Generación del Segundo Armónico Inducida por

un Campo Eléctrico (EFISH) [56] y el Mezclado de Cuatro Ondas Degeneradas DFWM) [50]. En los últimos años se han desarrollado otros métodos para evaluar  $\chi^{(3)}$ , como son por ejemplo, Z-scan [62, 63] y Espectroscopía de Electroabsorción (EA) [64, 65]. En la Figura 3 se muestra la representación de los procesos ópticos correspondientes a estos métodos según la técnica de sumatoria sobre estados (SOS) [54, 57, 66, 67], en la cual se considera la conservación de la energía, y por tanto, los procesos se pueden representar como cambios en la frecuencia que al final de los mismos se regresa al nivel energético original<sup>d</sup>.

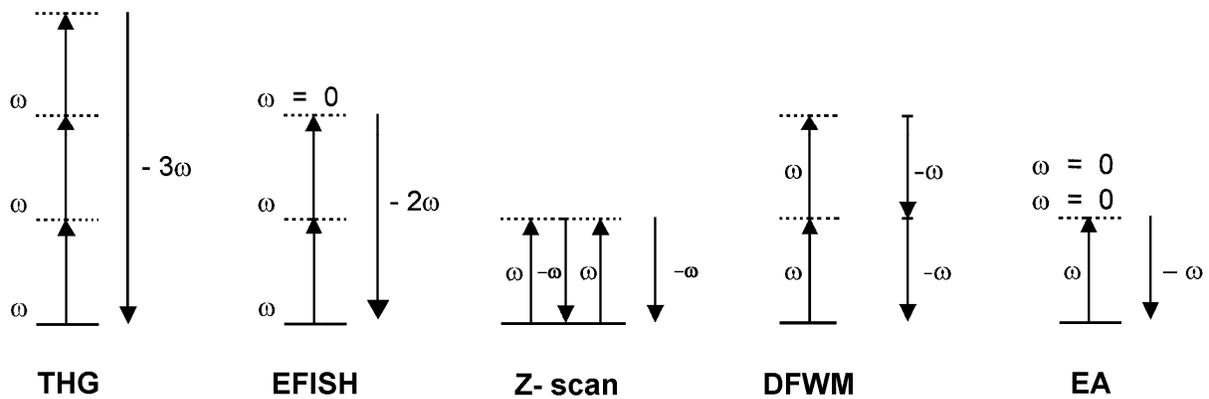


Figura 3. Descripción de los niveles energéticos de los procesos asociados a la susceptibilidad óptica de tercer orden  $\chi^{(3)}$ .

Cuando el valor de  $\chi^{(3)}$  de un material sea mayor a  $10^{-14}$  esu, diremos que el material presenta valores altos de ONL-3. El intervalo de valores de  $\chi^{(3)}$  para materiales orgánicos se muestra en la Tabla I de acuerdo a los métodos de THG, EFISH y DFWM.

<sup>d</sup> Debido a la fuerte interacción del campo eléctrico externo  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  con el medio, el nuevo nivel energético alcanzado tiene una mayor duración. Esta mayor duración en el nuevo nivel alcanzado, según la teoría ondulatoria, permite que el campo eléctrico del rayo de luz incidente interactúe con este estado energético y se produzcan ondas del doble de frecuencia y así sucesivamente. En el caso de la teoría corpuscular, un mayor tiempo en el nivel alcanzado permite que otro fotón incremente su energía. Lo anterior también es ayudado por la alta concentración de fotones debido a tener un rayo de luz de alta intensidad.

22

22

TABLA I. PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE ALGUNOS MATERIALES ORGÁNICOS Y TÉCNICAS MÁS UTILIZADAS PARA SU CARACTERIZACIÓN<sup>1</sup>

#	COMPUESTO PRINCIPAL	COMPUESTO TÍPICO	Intervalo $\chi^{(3)}$ ( $10^{-14}$ ) esu	TÉCNICA	$\lambda$ Láser (nm)	UTILIZACIÓN DE LAS TÉCNICAS (%)			
						THG	DWFM	EFISH	OTROS.
<b>1. MATERIALES ORGÁNICOS</b>									
<b>A. LÍQUIDOS ORGÁNICOS</b>			2 - 23	THG	1064, 1907 <sup>+</sup>	44	5	51	0
			9 - 68	DFWM	532				
			3 - 195	EFISH	1064, 1907				
i. Iodobenceno			24	THG	1097				
			25	EFISH	1060				
ii. H <sub>2</sub> O			2	THG	1064				
iii. Acetona			5	THG	1907				
			1	DFWM	532				
			8	EFISH	1064				
iv. Dimetilformamida			6	THG	1064				
			15	EFISH	1064				
v. Metanol			3	THG	1907				
			5	EFISH	1604				
<b>B. SÓLIDOS MOLECULARES</b>									
<b>a. Colorantes</b>			3 - 1,300	THG	1064, 1437 <sup>-</sup> , 1907	44	0	51	5
			12 - 1,970	EFISH	1064 <sup>+</sup> , 1318 <sup>-</sup>				
i. p-nitroanilina en acetona			86	EFISH	1064				
p-nitroanilina en nitrobenzeno.			197	EFISH	1318				
ii. DEANS puro			1,300	THG	1900				
<b>b. Complejos de Transferencia de Carga</b>						40	40	0	20
i. $\alpha$ - (BEDT - TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>			5,000,000	DFWM	650				
ii. perileno - TCNE			1,000,000	THG	?				
<b>c. Fullerenos (Depende del solvente)</b>			30 - 140,000	THG	850 <sup>-</sup> , 1064 <sup>++</sup>	22	63	7	8
			1 - 330,000	DFWM	532, 633, 1064				
			1,600 - 4,400	EFISH	1830, 1910				
i. C 70 (película)			2,600	THG	1064				
			1,200	DFWM	1064				
<b>C. POLÍMEROS CONJUGADOS.</b>									
<b>a. Polidiacetilenos</b>			140 - 80,000	THG	1064, 1390, 1904 <sup>+</sup>	78	10	4	8
			30 - 4,000,000	DFWM	532, 620, 1064 <sup>+</sup>				
			100 - 50,000	EFISH	1064, 1350				
i. PDA - PTS (Monocristal)			85,000	THG	1890				
			900,000	DFWM	652				
ii. PDA - TCDU			7,000	THG	1890				
			4,300	EFISH	?				
iii. PDA - 4BCMU (película azul)			6,000	DFWM	1064				
(película roja crist)			4,900	THG	1064				
iv. PDA - DCH (compuesto para)			10,400	THG	1064				
(normal)			6,400	EFISH	1350				
iii. PDA - Poliésteres			100,000	DFWM	532				
iv. PDA - Poliamidas aromáticas			100,000	DFWM	532				

TABLA I. (CONTINUACIÓN) PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE ALGUNOS MATERIALES ORGÁNICOS Y TÉCNICAS MÁS UTILIZADAS PARA SU CARACTERIZACIÓN

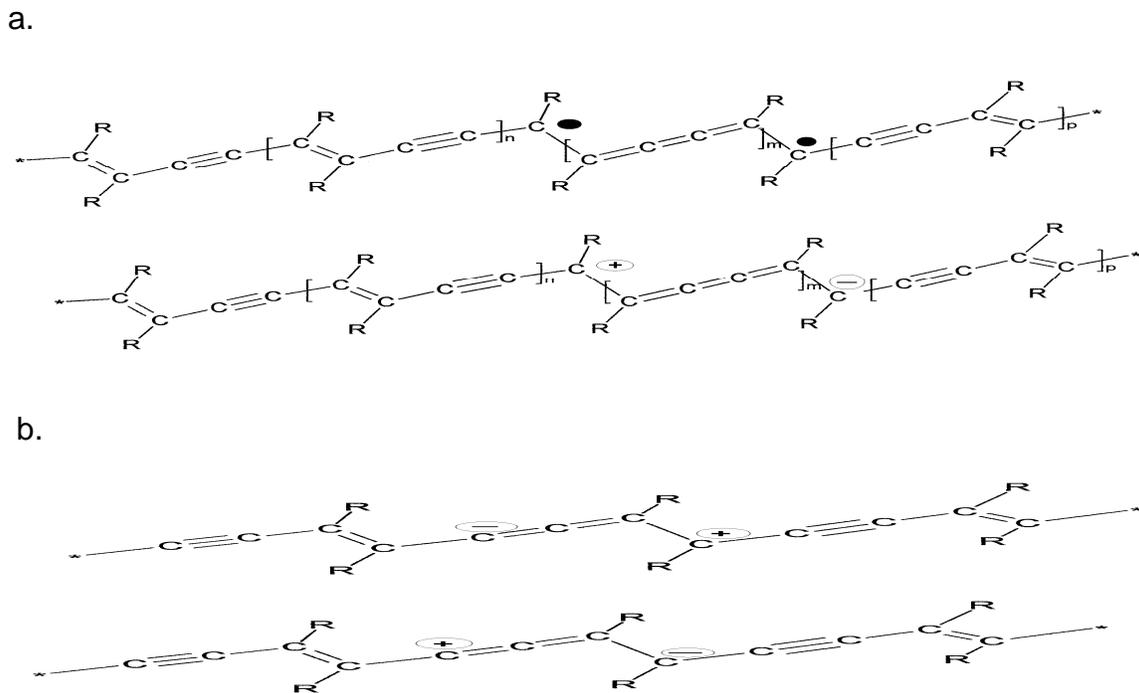
#	COMPUESTO PRINCIPAL	COMPUESTO TÍPICO	Intervalo $\chi^{(3)}$ ( $10^{-14}$ ) esu	TÉCNICA	$\lambda$ Láser (nm)	UTILIZACIÓN DE LAS TÉCNICAS <sup>1</sup> (%)			
						THG	DWFM	EFISH	OTROS.
<b>2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.</b>									
a. Metaloftalocianinas			30 - 30,000	THG	1064, 1907 <sup>-</sup> , 2100 <sup>+</sup>	72	25	2	1
			1,100 - 500, 000	DFWM	532 <sup>-</sup> , 1064				
			-	EFISH	1064 <sup>+</sup> , 1340				
b. Metaloporfirinas			190 - 1000	THG	1907	11	89	0	0
			5,000,000	DFWM	532				
			1,100	EFISH					
<b>3. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS</b>									
a. Polisilanos			90 - 1,100	THG	1064, 1907 <sup>-</sup>	3	97	0	0
			3,000	DFWM	620				
			-	EFISH	-				
b. Metalocenos									
		i. Yb(Cp) <sub>3</sub>	130	THG	?				
		ii. Nd(Cp) <sub>3</sub>	43	THG	?				
		iii. Dp(Cp) <sub>3</sub>	19						
<b>4. NANOCOMPOSITOS O COMPOSITOS DE POLÍMERO - METAL / SEMICONDUCTOR</b>									
A. NANOCOMPOSITOS POLÍMERO - METAL / SEMICONDUCTOR									
		i. Ag - polivinil butiral	200, 000	DFWM	405				
		ii. Au - polivinil butiral	1,000,000	DFWM	?				
		iii. Ag - (PDA - Ag) - AsS <sub>2</sub> (CORE-SHELL- ANFITRIÓN).	1,000,000,000	?	588				
		iv. PDA - Ag - H <sub>2</sub> O (CORE-SHELL- ANFITRIÓN).	2,000,000	?	812				
B. COMPOSITOS POLÍMERO - METAL / SEMICONDUCTOR									
		i. PDA - Poliamidas Aromáticas con EuNO <sub>3</sub> en DMF	1,000,000	DFWM	532				

NOTAS :

1. Los datos mostrados corresponden a Referencias [68 -70].
2. Los valores de  $\lambda$  se refieren a los valores representativos de un intervalo estrecho de longitudes de onda.
3. Los símbolos ++,+,--,- significan la proporción de los experimentos realizados con esas longitudes de onda.

### 1.5. PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE PDAs.

La razón de que los PDAs presenten valores altos de ONL-3 se debe a que la luz láser cerca de la resonancia provoca en los mismos una polarización por la formación de defectos en la conjugación (radicales libres o zwitteriones, con cargas separadas por  $m$  unidades monoméricas) o de excitones de transferencia de carga (zwitteriones con separación de la carga en la misma unidad monomérica), como se muestra en la esquema 9 [50, 71-73]:



Esquema 9. Estados de polarización de los PDAs por efecto de la luz láser:

- Polarización por la presencia de defectos en la conjugación (neutros y con separación de la carga) separados por  $m$  unidades monoméricas.
- Polarización por la presencia de excitones por transferencia de carga, presentes en la misma unidad monomérica.

Para los PDAs sintetizados por Ogawa et al, los valores de  $\chi^{(3)}$  determinados por DFWM son del intervalo de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  esu [68, 74].

A. CARACTERÍSTICAS QUE DEBEN TENER LOS PDAs PARA SU APLICACIÓN EN ONL-3.

Las características de los PDAs para ser aplicables en ONL-3 son las siguientes [69, 75-76]:

a. PDAs transparentes en la región de la luz visible para reducir las pérdidas ópticas, lo cual está indicado por un bajo coeficiente de absorción o de atenuación de la luz  $\alpha$  [48, 77]. El valor menor requerido de  $\alpha$  se obtiene por la ecuación de Lambert [78]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \tag{29}$$

Donde I es la Intensidad de luz transmitida por la película,  $I_0$  es la Intensidad de luz incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción o de atenuación y L es el espesor de la película.

De lo anterior se observa que a menor  $\alpha$  y menor L, la intensidad de la luz transmitida I tendrá un valor más cercano a la intensidad de la luz incidente  $I_0$ , por lo que habrá menor absorción y la película será más transparente.

b. PDAs con una figura de mérito,  $\chi^{(3)}/\alpha$ , mayor a  $10^{-9}$  esu cm [70] permitirá que se utilicen en dispositivos electrónicos (Vg.  $\chi^{(3)} \geq 10^{-7}$  esu y  $\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) [69], lo cual indica que se requiere al mismo tiempo valores altos de  $\chi^{(3)}$  y una película con mayor transparencia.

c. PDAs con un tiempo de respuesta  $\tau_r$  del orden de subpicosegundos, para que la transmisión de señales sea muy rápida.

d. PDAs que se puedan moldear ó solubilizar para que puedan formar por ejemplo películas.

e. PDAs con umbrales de daño óptico alto mayores a  $10 \text{ MW/cm}^2$ .

### **1.6. FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN [75].**

$\gamma$  se ve incrementado por fenómenos que produzcan una mayor labilidad en la deslocalización de la nube electrónica (hiperpolarizabilidad), una mayor asimetría en la distribución de los electrones y una mayor longitud en la deslocalización de la carga. Todo esto asociado a los momentos bipolares de transición.

a. Efecto de átomos.

Se ha encontrado que la unión del carbono con átomos de diferente tamaño y electronegatividad afecta los valores de  $\gamma$ . De esta manera los enlaces C - Cl y C= S tienen valores de  $\gamma$  mayores que los enlaces C-C y C=C, respectivos.

b. Efecto de los enlaces.

Se ha encontrado que los valores de  $\gamma$  para polímeros conjugados unidimensionales se ven afectados por la secuencia de dobles y triples enlaces. De esta manera los valores de  $\gamma$  disminuyen en el siguiente orden: cumulenos  $C=[C=C]_n=C$ , polienos  $C=[C-C=C]_n-C$  (poliacetilenos PAs) y polieninos  $C=(C-C\equiv C-C=C)_n-C\equiv C$  (PDAs). Lo anterior se ha correlacionado con un incremento de la brecha óptica  $E_g$

[79]. Por otra parte, la presencia de heteroátomos en la cadena principal incrementa los valores de  $\gamma$  como por ejemplo en el cianoetileno  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

c. Efecto de la longitud de la deslocalización de la carga.

El incremento del largo de la conjugación incrementa los valores de  $\gamma$  al disminuir  $E_g$  y al incrementar la posibilidad de provocar una mayor asimetría de la distribución de la nube electrónica. Este efecto puede llegar a un límite de saturación o incluso tener un efecto negativo sobre  $\gamma$ .

d. Efecto de grupos aceptores – donadores.

Los grupos donadores o aceptores de electrones, al provocar una mayor dispersión de la carga, aumentan los valores de  $\gamma$ . Este efecto se ve aumentado si se presenta también conjugación en los enlaces. De esta manera se observa que los valores de  $\gamma$  se ven incrementados en el nitrobenzono con respecto al nitrociclohexano. Si en el sistema conjugado se presenta un par aceptor – donador el efecto es mayor como por ejemplo con  $\text{NH}_2 - \text{NO}_2$ .

e. Efecto de la conformación.

La conformación *trans* de los poliacetilenos (PAs) presenta un valor mayor de  $\gamma$  que la conformación *cis*, debido a que presenta una mayor longitud de deslocalización de la nube electrónica y una mayor posibilidad de presentar asimetría en la deslocalización de la carga. Por otra parte, se ha encontrado que para compuestos aromáticos la torsión del fenilo afecta en los valores de  $\gamma$ . Se considera que si la torsión del anillo aromático disminuye la conjugación, los valores de  $\gamma$  disminuirán.

f. Efecto de la disminución de la simetría.

La adición no simétrica de grupos funcionales a las moléculas conjugadas provoca una distribución no simétrica de la nube electrónica por lo que se incrementan los valores de  $\gamma$ .

g. Efecto de la dimensionalidad.

El incremento de la dimensionalidad en la conjugación de la cadena carbonada disminuye los valores de  $\gamma$ . De esta manera los PAs y PDAs, que son polímeros con conjugación de la cadena unidimensional, presentan valores mayores que los anulenos y fulerenos que son polímeros bi- y tridimensionales, respectivamente. Lo anterior se puede asociar al hecho que con el incremento de la dimensión se incrementa la posibilidad de tener una distribución más simétrica de la carga.

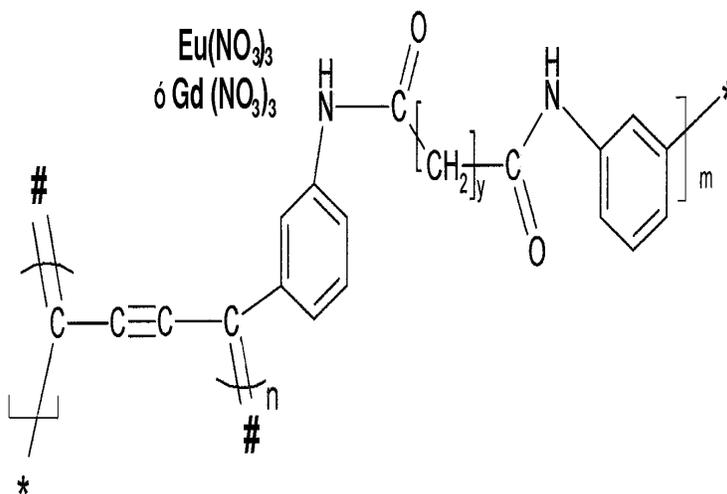
g. Efecto de transferencia de la carga.

Se ha encontrado que si una molécula conjugada forma un complejo con otra molécula conjugada los valores de  $\gamma$  se incrementan. Lo anterior se debe a que se incrementan los espacios donde se puede deslocalizar la nube electrónica.

### **1.7. INTERACCIÓN DE PDAs CON COMPUESTOS METÁLICOS.**

Se ha propuesto la utilización de compuestos organometálicos para incrementar la hiperpolarización de materiales orgánicos conjugados a través de la transferencia de densidad electrónica entre el átomo metálico y su sistema conjugado [76] y así poder incrementar las propiedades de ONL. De esta manera T. Ogawa et al. [5] solubilizaron poliamidas aromáticas con redes de PDAs en dimetilformamida (DMF) junto con compuestos de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  ó  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ , como se muestra en el esquema 10. El valor de  $\chi^{(3)}$  fue de  $10^{-8}$  esu por DFWM a 532 nm, con un orden mayor en magnitud que el de los PDAs originales [5]. Es posible que la interacción del N del grupo amino ó del O del grupo carbonilo con el  $\text{Eu}^{3+}$  produzca una mayor conjugación del enlace a través del anillo bencénico hacia los enlaces conjugados de los PDAs. Esta mayor conjugación

produce una mayor dispersión de la carga y un mayor valor de  $\chi^{(3)}$ . También es posible que la presencia, de defectos en la conjugación o de excitones por la interacción con la luz láser, promueva la interacción de los enlaces conjugados de los PDAs con estos elementos lantánidos.



Esquema 10. Compositos de poliamidas aromáticas redes de PDAs y  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$  en DMF.

Existen otras formas de incrementar el valor de  $\chi^{(3)}$  de los PDAs, a través de la interacción con metales por medio de la preparación de nanopartículas. De esta manera se han preparado nanopartículas de PDAs cubiertas con una capa de metal de transición. Con esto se intenta conjuntar dos factores que incrementan el valor de  $\chi^{(3)}$ : el efecto de la conjugación  $\pi$  de los PDAs y el efecto del plasmón superficial en nanopartículas de metales en contacto con un dieléctrico. El efecto del plasmón superficial es facilitar la deslocalización de la carga en la superficie de los metales que están en contacto con un dieléctrico, y por tanto facilitar la polarización en la superficie del metal [80-82]. Siguiendo esta línea de investigación, se han sintetizado nanopartículas de PDAs de carboxilatos con Ag [83] y con Au [84] en donde se utilizó una solución etanol - agua de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$  o de oro coloidal junto al DA de ácido carboxílico

respectivo. Estas soluciones fueron irradiadas posteriormente con luz de alta energía para formar los PDAs respectivos. Se produjeron nanopartículas de 120 nm diámetro en la solución que contenía Ag y nanopartículas de 20 nm para la solución que contenía Au. En el caso del Ag, se observó que la formación de la capa exterior de Ag provoca un desplazamiento del espectro de absorción de los PDAs a longitudes de onda más grandes. Se considera que este desplazamiento es producto de la interacción de los enlaces  $\pi$  de los PDAs de los carboxilatos con Ag. En las Figuras 4 y 5 se muestran nanopartículas de PDAs de carboxilatos – Ag y el desplazamiento de los máximos en el espectro de absorción por la presencia del metal, respectivamente.

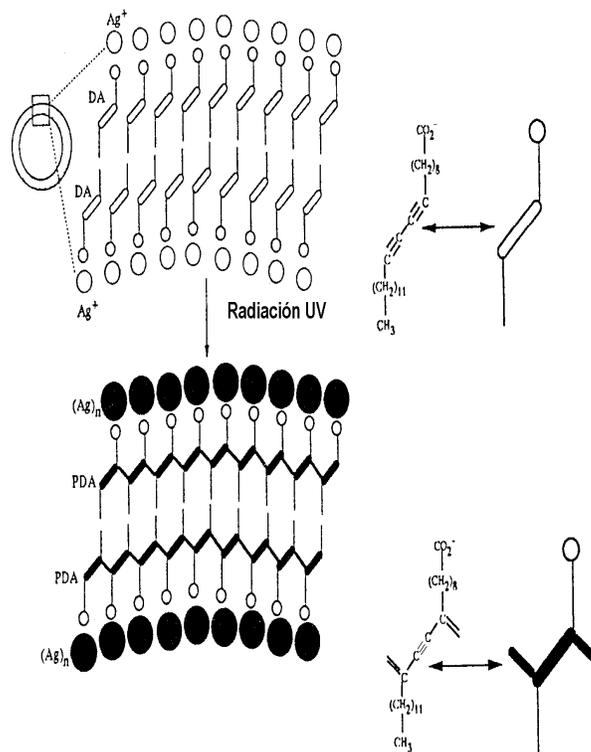


Figura 4. Nanopartículas de PDAs – Ag.

Para nanopartículas de PDAs – Ag [85] los valores de  $\chi^{(3)}$  son del orden de  $10^{-8}$  esu. También se han sintetizado PDAs – Au [86] a partir de nanopartículas de silica, cubiertas con Au y PDAs con grupos aminos. Estas nanopartículas se dispersan en 1,2

dicloroetano. Por otra parte también se han sintetizado microcristales de Ag cubiertos por PDAs por la técnica de reprecipitación.

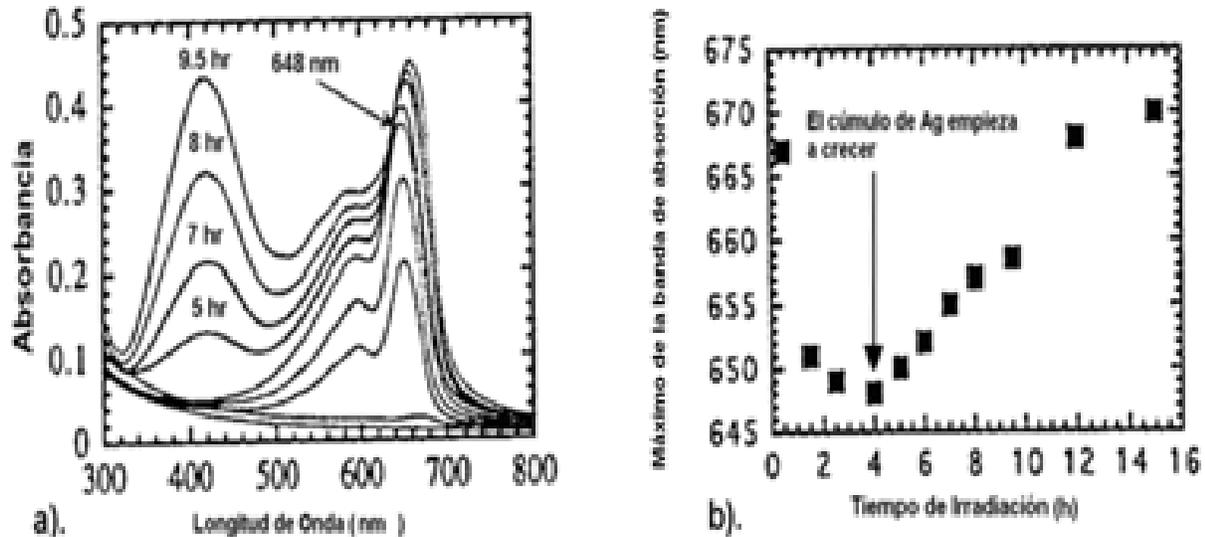


Figura 5. a. Espectros de absorción del PDAs de carboxilatos a diferentes tiempos de irradiación de los DAs respectivos. La presencia de la banda de absorción en 400 nm se debe al plasmón superficial del metal.  
 b. Máximo de la banda de absorción PDA a diferentes tiempos de irradiación, el cual cambia a longitudes de onda más grandes por efecto del metal.

Estos materiales presentan un corrimiento hacia el rojo de los espectros de absorción de los PDAs debido a la interacción de las partículas de Ag con el sistema  $\pi$  conjugado de estos PDAs [87]. Se ha informado de la síntesis de compuestos organometálicos de los PDAs con los metales de Co, Mo y W a través de los enlaces triples enlaces de estos PDAs. En estos casos se ha observado un incremento de los valores de  $\chi^{(3)}$  hasta de un 100% (o sea del doble). Se ha observado también que con una mayor conversión hacia el compuesto organometálico, los máximos de los espectros de absorción se desplazan a mayor energía y la absorción disminuye, además de presentar un ligero hombro a menor energía [4] tal como se muestra en la Figura 6.

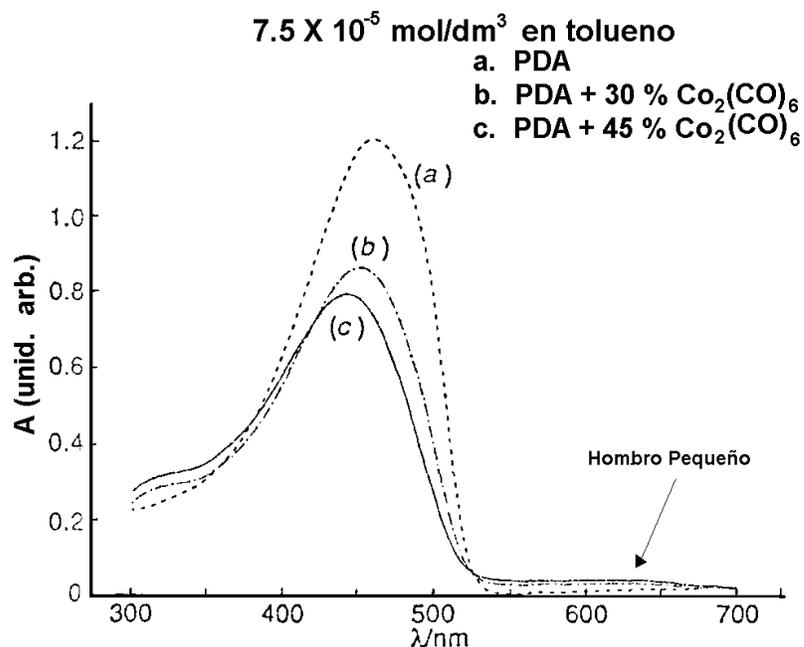
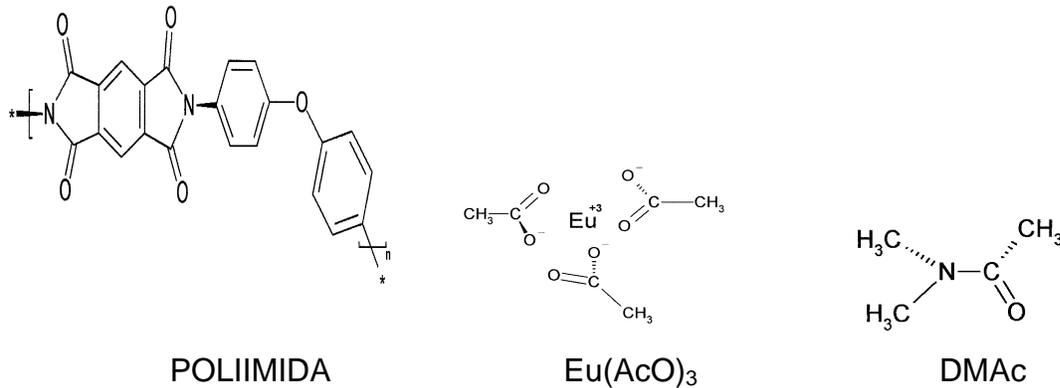


Figura 6. Espectro de absorción de PDA de ésteres con diferentes proporciones de  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ .

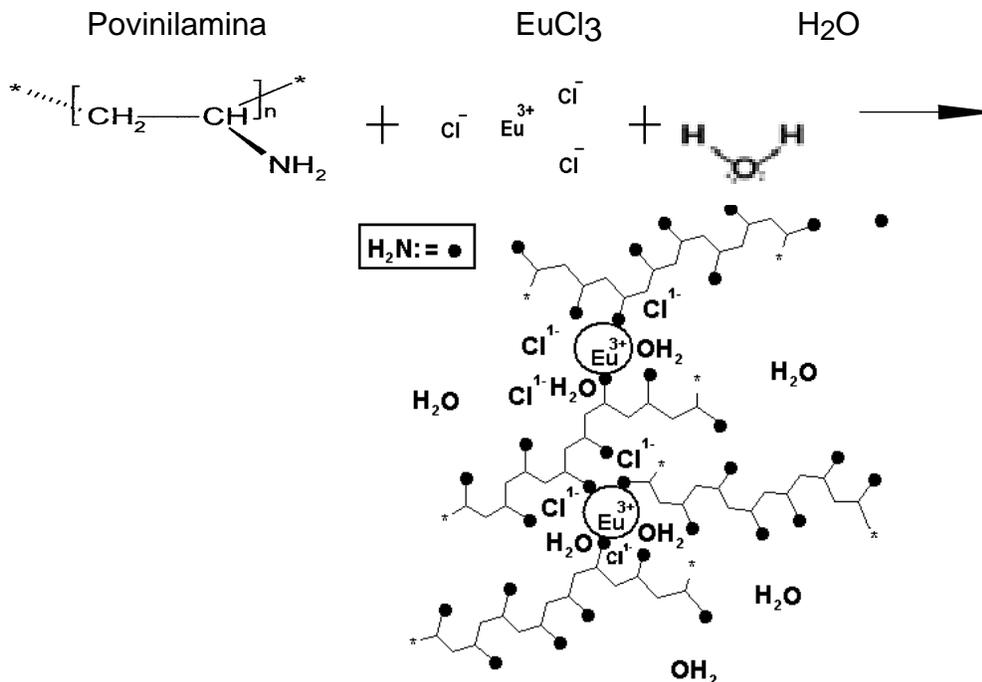
### 1.8. DISTRIBUCIÓN HOMOGÉNEA DE SALES METÁLICAS EN POLÍMEROS.

Para la formación de películas de polímero con compuestos metálicos se ha encontrado que no sólo es importante obtener valores altos de  $\chi^{(3)}$ , sino que también que estos compuestos se dispersen de manera homogénea en la red polimérica. Se recomienda que la temperatura de transición vítrea  $T_g$  sea elevada para evitar su migración y producir entonces una menor aglomeración de cristales [88]. De esta manera, se ha encontrado que el  $\text{Eu}(\text{AcO})_3$  forma microcristales con diámetros de partícula menores a 100 nm en poliimidas. Se producen películas homogéneas, en donde el compuesto metálico no migra a la superficie de la película durante el curado. Se ha considerado que la coordinación del catión del compuesto metálico con el oxígeno o el nitrógeno de la poliimida evita la migración [89]. En el esquema 11 se muestran los componentes presentes en este sistema. Otro ejemplo es la formación de microaglomerados de la sal  $\text{EuCl}_3$  con polivinilamina [90], en donde el Eu se coordina al

N de la amina del polímero, tal como se muestra en el esquema 12. Existen otros ejemplos de coordinación del metal con polímeros. Estos polímeros contienen como grupos funcionales amina  $\text{NH}_2$  [91,92], éter [93,94], carbonilo [95] y carboxilato [83,84, 96-98]



Esquema 11. Estructuras de Poliimida, Acetato de Europio y DMAc que sirvieron para preparar la película correspondiente.



Esquema 12. Microaglomerados de polivinilamina rodeando al  $\text{Eu}^{3+}$  a través del átomo de N de la amina, teniendo como disolvente al agua.

## 1.9. LUMINISCENCIA DE PDAs.

Los PDAs son polímeros conjugados con características electrónicas unidimensionales. La gran facilidad de la deslocalización de sus electrones, les confiere propiedades ópticas no lineales para incrementar, por ejemplo, la frecuencia de la luz incidente. Los niveles de energía excitados que contribuyen en la ONL son el  $1B_u$ ,  $2A_g$ ,  $mA_g$  y  $nB_u$  [99,100]. De estos niveles, el nivel  $1B_u$  es el que participa en la luminiscencia. De esta manera, si este nivel se ve afectado entonces se afectará también las propiedades de luminiscencia y ONL:

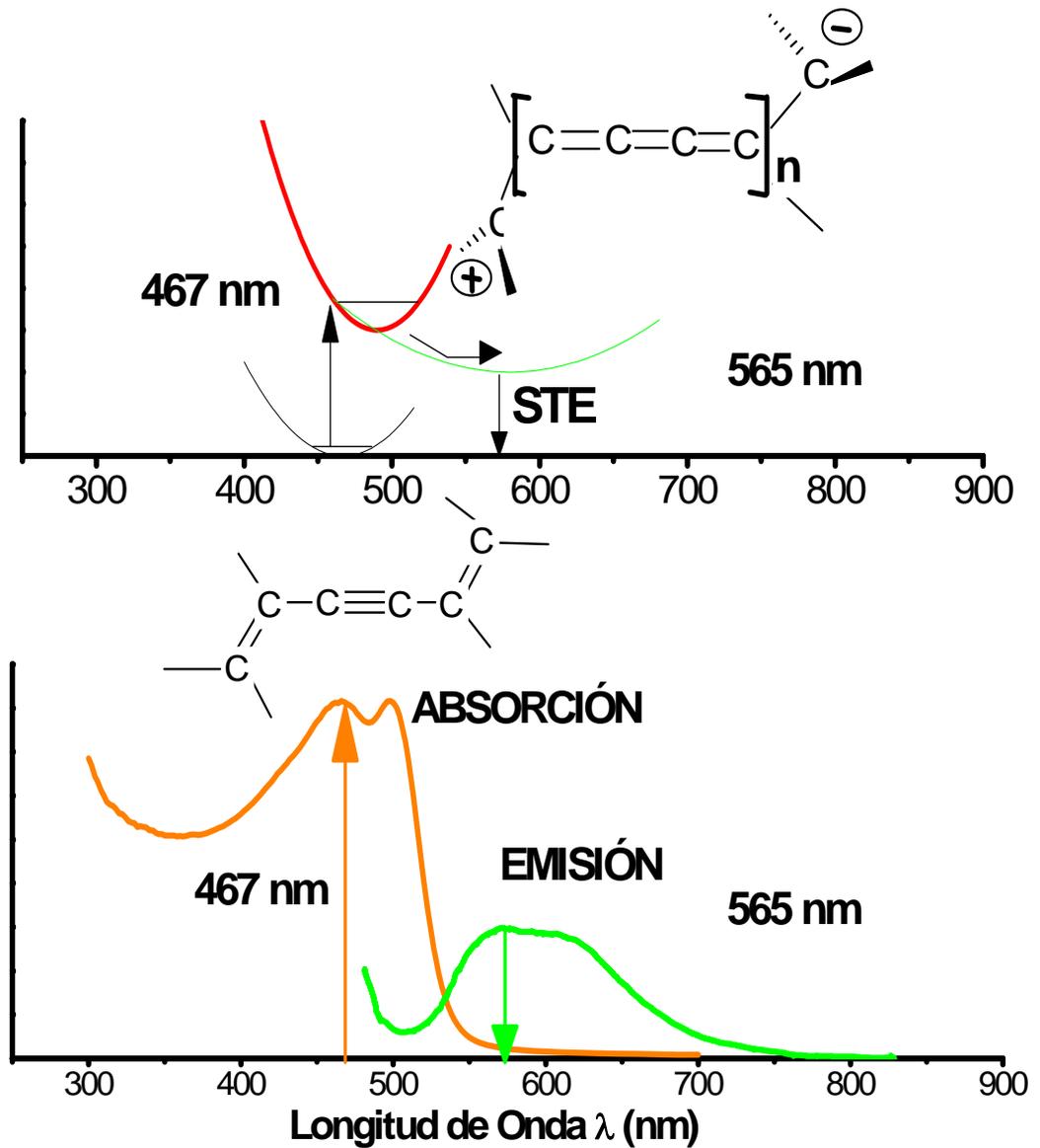
Se considera que los PDAs en general son poco luminiscentes y esto ocurre cuando el nivel más bajo de energía es el  $2A_g$  pues la transición radiativa al estado basal  $1A_g$  está prohibida por tener la misma simetría. Sin embargo se ha encontrado PDAs que presentan luminiscencia, incluso a temperatura ambiente, lo cual indica que el nivel más bajo de energía es el  $1B_u$ , del cual si puede haber transición radiativa al estado basal  $1A_g$ . Se considera además que el desorden en los polímeros provoca el cambio energético en la distribución de los niveles de energía, aumentando la luminiscencia. De esta manera, se han reportado eficiencias cuánticas del orden de  $10^{-2}$ [101]

Los PDAs con luminiscencia más estudiados son el PDA - 4BCMU [102-107], el PDA - 3BMCU [108-109] y el PDA - DCHD [110,111]. Los dos primeros PDAs pueden obtenerse en forma de cristal o en forma de película y presentan principalmente una fase roja y una azul. En cambio, se puede modificar la estructura del PDA - DCHD agregando una cadena alquílica para volverlo más soluble [112-114] o adicionando un carbonilo al anillo aromático para aumentar su luminiscencia [115-117]. Existen otros PDAs que también presentan luminiscencia, entre los cuales se encuentra un PDA de éster aromático [106, 118], el cual presenta una fase roja y otra amarilla.

### A. EXCITÓN AUTOATRAPADO (SELF TRAPPED EXCITON STE).

La razón de que los PDAs presenten luminiscencia es la formación de STE. Se puede visualizar de una manera sencilla al proceso de luminiscencia de la

manera siguiente: cuando se irradia con luz visible a los PDAs se pasa de la configuración enino a la butatriénica [119], tal como se observa en el Esquema 13.



Esquema 13. Proceso de formación del Excitón autoatrapado (STE) que produce luminiscencia en los PDAs anaranjados.

En la configuración butatriénica [120] se induce una carga negativa y una carga positiva (denominada hueco). Estas cargas presentan una atracción electrostática, lo que da lugar a la transición electrónica denominada excitón. A causa de que los carbonos de los extremos presentan un cambio de configuración de  $sp^2$  a  $sp^3$ , se produce una tensión en la cadena. Si la energía suministrada es suficiente se puede producir la deformación de la cadena y disminuir la tensión. Al producirse la deformación se disminuye la energía del nivel excitado, lo cual da lugar a la formación del excitón autoatrapado STE. Manteniéndose esta configuración de STE puede presentarse la emisión por la transición de la configuración del STE al nivel basal que presenta la configuración acetilénica. Los PDAs anaranjados presentan luminiscencia, en cambio la emisión en los PDAs azules es despreciable [101]. La baja luminiscencia en los PDAs azules podría deberse a que la energía no es suficiente para producir la deformación o a que la conversión a la configuración acetilénica es muy rápida [102]. Lo anterior se discutirá en mayor medida en la sección 4.5. Por otra parte, se ha encontrado también que cuando la transición excitónica se acopla a vibraciones de los PDAs se presenta un máximo en la intensidad de la luminiscencia [102]. Tal es el caso de los PDAs anaranjados mostrados en el Esquema 13, en donde la transición excitónica se acopla a la vibración del doble enlace.

La hipótesis de que la configuración final del STE es butatriénica ha sido cuestionada [121], afirmando que es la configuración de la estructura enino la presente en el STE. Esto es cierto en los PDAs azules pues en el excitón auto atrapado existe un conversión muy rápida de la estructura butatriénica  $1^1Bu$  a la estructura enino  $2^1Ag$  [122]. Esta estructura excitada  $2^1Ag$  (gerade) tiene una transición no radiativa al estado basal  $1^1Ag$  (gerade) y por eso la luminiscencia de los PDAs azules presenta una eficiencia cuántica de  $10^{-5}$ . Sin embargo, los PDAs anaranjados presentan un STE con configuración butatriénica  $1^1Bu$  (ungerade). Este estado  $1^1Bu$ , cuando su energía es menor al estado excitado  $2^1Ag$ , tiene una transición radiativa al estado basal  $1^1Ag$  (gerade).

## CAPÍTULO 2.

### SECCIÓN EXPERIMENTAL.

#### 2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.

Se eligió preparar poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos para formar los PDAs respectivos debido a que forman películas transparentes que presentan un alto valor de  $\chi^{(3)}$  del orden de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  esu [14, 19, 68].

Las sales metálicas utilizadas fueron  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdAc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Los cationes de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  tienen orbitales 4f, los cuales están apantallados del medio exterior por los orbitales  $5s^2 5p^6$  [123] por lo que estos cationes se asemejan a un gas noble con tres cargas positivas. En consecuencia su química es principalmente de carácter iónico. De esta manera, no existe sobreposición entre los orbitales 4f de estos cationes y los enlaces  $\pi$  conjugados de los PDAs, por lo que la retrodonación no es posible. Sin embargo, la alta carga nuclear efectiva de estos cationes y su gran tamaño produce que sean fuertemente electrofílicos [124]. Por otra parte, se escogió el ácido de Lewis  $\text{Zn}^{2+}$  (blancura media en la escala de Pearson) para que interaccionara con el sistema  $\pi$  conjugado de los de los PDAs. Debido a la alta polarizabilidad y conjugación en los PDAs se considera que los dobles enlaces y triples enlaces asociados al sistema  $\pi$  son bases blandas [125, 126]. Por otra parte, se consideró que el bajo estado de oxidación del  $\text{Zn}^{2+}$  y su mediana polarizabilidad, debida a la ocupación completa de los orbitales 3d ( $d^{10}$ ) [127, 128], permitirían una mayor facilidad de retrodonación del metal a los enlaces conjugados de los PDAs y provocarían una mayor distorsión de su la nube electrónica de los PDAs. A priori no se predijo cual sería el efecto de esta distorsión pues hay dos posibilidades. La primera posibilidad es la retrodonación de los electrones del  $\text{Zn}^{2+}$  a los orbitales de antienlace del ligante (en este caso los orbitales de  $\pi^*$  antienlace de los PDAs) lo cual disminuirá el orden de enlace del ligante (los PDAs) y la vibración de los dobles y triples enlaces se presentará a menor energía [129, 130]. La segunda posibilidad es un incremento del orden de enlace por la disminución de la conjugación por lo que la vibración de los

dobles y triples enlaces se presentará a mayor energía, como por ejemplo en el poliacetileno PA dopado con sales de  $\text{FeCl}_3$  [131]. Se espera además que, el  $\text{Zn}^{2+}$ , al ser un ácido de blancura media, interaccione con el grupo carbonilo de los ésteres, el cual es una base blanda [126]. Otro concepto a analizar es que los cationes utilizados presentan valores distintos en su radio iónico: cercano a 1.1 Å con el  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Gd}^{3+}$ ; y cercano a 0.9 Å con el  $\text{Yb}^{3+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$ . Se consideró que dado el mayor tamaño del  $\text{Eu}^{3+}$  y del  $\text{Gd}^{3+}$  habría una mayor interacción con los enlaces conjugados de los PDAs [94]. Por otra parte, los ligantes acetato pueden tener compatibilidad con el grupo éster de los PDAs y provocar una película más homogénea [89].

Se eligió a la DMF por tener una constante dieléctrica alta lo cual permite la disolución de las sales metálicas. La DMF también es un buen disolvente para poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos. Existen otros disolventes utilizados para las soluciones metal – polímero y son: THF, m-cresol, ácido fórmico, ácido acético, etanol y cloruro de metileno [132].

## **2.2. REACTIVOS.**

El 1,2 diclorometano, la dimetilformamida (DMF), el alcohol propargílico, el 4-pentino-1-ol y la trietilamina se secaron y se destilaron. El o-diclorobenceno (ODCB) y la N, N, N'. N' tetrametiletilendiamina (TMEDA) se destilaron. El cloruro cuproso  $\text{CuCl}$  (I) (+98%) se purificó por su disolución en HCl concentrado, en seguida se precipitó con agua, se filtró, se lavó con etano y acetona y se secó bajo vacío a 100°C. El metanol y el cloruro de tionilo (Fluka) se usaron tal como se recibieron; el resto de las sustancias fueron proveídas por Aldrich (grado reactivo). Las sales metálicas utilizadas para formar los compositos fueron  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdAc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Estas sales fueron suministradas por GSF Chemicals.

## **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

El espectrógrafo de Absorción - UV utilizado fue el Milton Roy S Spectronic 3000 con arreglo de diodos con resolución de 2 nm. Las lámparas fueron de deuterio para UV y de tungsteno para visible e infrarrojo cercano. El fluorímetro utilizado fue el Perkin Elmer modelo 650 – 10S con lámpara de xenón de 150 w. El detector es un tubo

fotomultiplicador Hamamatsu R 928. El intervalo de barrido es de 200 a 800 nm. El fluorímetro tiene una resolución de 2 nm. Los sustratos se colocaron en una dirección paralela al rayo de luz. Los espectros IR se efectuaron en un FTIR Nicolet Modelo 310P con resoluciones de 4 y 1  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$  (1.17 eV) se obtuvieron con un sistema Nicolet 800 que utiliza un láser Nd-YAG con una resolución aproximada de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  (2.33 eV) se obtuvieron con un sistema Raman dispersivo Almega XR, equipado con un sistema láser Nd:YVO<sub>4</sub> para duplicar la frecuencia. Las muestras se excitaron a  $\sim 2.0 \text{ mW}$ . Este sistema se integró a un microscopio Olympus BX51, en donde se utilizaron objetivos 10X y 50X con el fin de enfocar la luz láser en la muestra. Los mismos objetivos se utilizaron para analizar la luz dispersada. El sistema del detector estuvo constituido por una cámara CCD termoeléctricamente enfriada a  $-50^\circ\text{C}$  y un monocromador con rejillas de 675 y 2400 líneas/mm las cuales dieron una resolución de  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

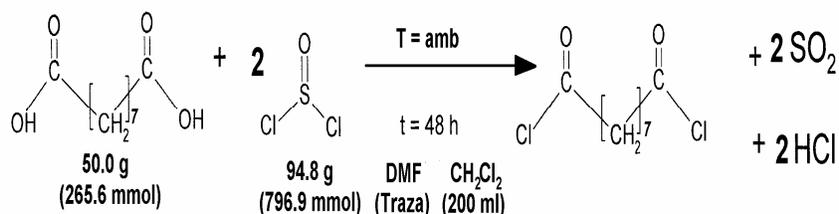
El aparato de Rayos X utilizado fue el Brucker-axs modelo D8 Advance con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  a  $1.540 \text{ \AA}$  con monocromador de grafito. Tiempo escaneo de 0.6 s y paso de 0.010 s. Se escaneo de  $2$  a  $70^\circ$ . Para obtener las gráficas se utilizó el programa DiffPlus B\_S200. Para obtener el por ciento de área cristalina se utilizó el programa Diffract-AT versión 3.2. Este por ciento de área se consideró como el por ciento de cristalinidad. El aparato de GPC estaba equipado con una bomba binaria Waters 1525 con columna de gel TSK tipo 6400H8 conectado a un detector UV Waters 2487 y unido a una PC con software Millennium<sup>32</sup>. El tetrahidrofurano THF (Baker, grado HPLC) se usó como disolvente. El sistema se calibró con estándares de poliestireno TSK (TOSOH, Japón). El DSC se efectuó con un Dupont Instruments 2910 con atmósfera controlada de nitrógeno, con calentamiento de  $10^\circ$  por minuto. La irradiación con luz UV se efectuó con una lámpara de mercurio de mediana presión de 400 W. Para el análisis de XPS se utilizó un sistema de alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA 2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu = 1453.6 \text{ eV}$ ) a 26 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado en 15 kV. El espectro XPS se obtuvo a  $55^\circ$  respecto a la normal a la superficie con un paso de energía constante de  $E_{\text{O}} = 50 \text{ eV}$  y  $E_{\text{O}} = 20 \text{ eV}$  del barrido completo y del espectro de alta

resolución respectivamente. Se hizo el análisis con software SDPv4.1® usando el factor de sensibilidad reportado por Scofield y corrigiendo la función de transmisión del analizador de electrones. La presión se mantuvo durante la medición en  $1 \times 10^{-8}$  mb. La posición en energía se calibró con el fotopico de  $\text{Ag } 3d^{5/2}$  en la posición 367 eV, con una resolución (FWHM) de 1.0 eV. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en fase se obtuvieron en un Bruker Advanced 400. Los espectros RMN para las películas de PDAs se obtuvieron en fase gel con una sonda de geles HRMAS con rotores de 4 mm de diámetro de  $\text{ZrO}$  con un giro de 5000 rps. Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  para mojar las películas. Finalmente, muestras seleccionadas de las películas fueron estudiadas como un medio activo para THG, para este propósito, un sistema comercial de luz láser Nd:YAG, con  $\lambda_0 = 1064$  nm, se implementó con una velocidad de repetición de 10 Hz y un ancho de banda de  $\tau = 12$  ns (Continuum-Surelite II). La energía media del láser fue de 200  $\mu\text{J}$  para irradiar las muestras, con una intensidad variable de la muestra que varió de 30 a 50  $\text{MW} / \text{cm}^2$ . Esta intensidad se controló por filtros de densidad neutra para evitar el daño provocado por una fuerte intensidad de la luz enfocada del láser. Fue posible seleccionar la polarización del rayo fundamental por medio de un polarizador IR de Glan Taylor y una placa  $\lambda/2$  de cuarzo. Un segundo polarizador se usó como un analizador, permitiendo la caracterización de la luz de THG. La onda del tercer armónico ( $\lambda_{3\omega} = 355$  nm) se detectó por tubo fotomultiplicador (Hamamatsu, R-928) detrás de los filtros ópticos de interferencia centrados en  $355 \pm 5$  nm. El instrumento de THG se calibró por medio de una placa de sílica fundida ( $\chi^{(3)} = 3.11 \times 10^{-14}$  esu, a  $\lambda_0 = 1064$  nm), la cual es frecuentemente utilizada como un estándar de referencia para las mediciones de ONL-3 para la técnica de Huellas de *Maker* para determinar THG.

#### **2.4. SÍNTESIS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS QUE TIENEN GRUPOS DIACETILÉNICOS.**

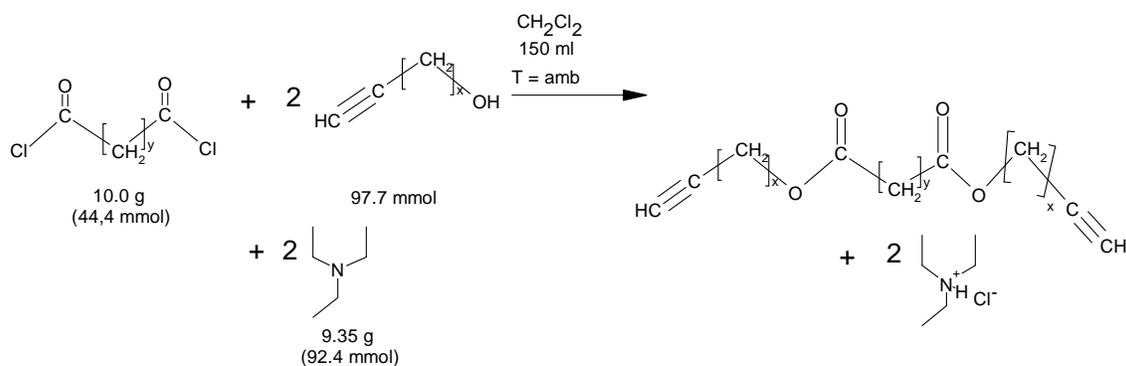
La síntesis los monómeros bisacetilénicos, monómeros de los poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos, se efectuó de la siguiente manera [14, 17]: El cloruro de azelaolo se obtuvo de la reacción de 50.0 g (265.6 mmol) de ácido azelaico y 94.8 g (796.9 mmol) de cloruro de tionilo con unas gotas de DMF como catalizador y

200 mL de diclorometano como disolvente a temperatura ambiente por 48 h tal como se muestra en el esquema 14. El rendimiento obtenido fue de 82 %.



Esquema 14. Obtención del cloruro de azelaolio.

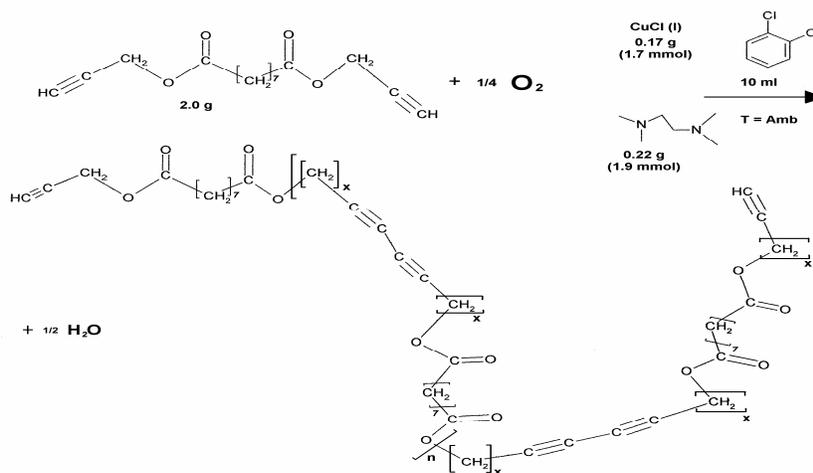
Posteriormente se destiló a presión reducida para obtener el cloruro de azelaolio puro el cual era un líquido transparente ligeramente amarillo. A continuación 10.0 g (44.4 mmol) de este cloruro se reaccionó con 97.7 mmol del alcohol acetilénico (alcohol propargílico (x=1), 3-butin-1-ol (x=2), 4-pentin-1-ol (x=3) y 5-hexin-1-ol (x=4)) en 150 mL de diclorometano para obtener el azelato bis(propin-2-ilo) **APO** (x=1), el azelato de bis(butin-3-ilo) **ABO** (x=2), el azelato de bis(pentin-4-ilo) **APEO** (x=3) y el azelato de bis(hexin-5-ilo) **AHO** (x=5), respectivamente. La trietilamina (9.4 g, 92.4 mmol) se usó como catalizador y aceptor de protones. La reacción se muestra en el esquema 15. Después de 24 horas, la mezcla de reacción fue evaporada a presión reducida y secada a alto vacío. Para la eliminación de la sal de la amina, el producto se disolvió en 50 mL de acetona y se filtró. El líquido madre se destiló a presión reducida para obtener el monómero bisacetilénico puro.



Esquema 15. Obtención de azelatos bisacetilénicos.

Posteriormente los siguientes poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos se obtuvieron por acoplamiento oxidativo de Glaser modificado por Hay [133]: el Poli(2,4 – hexadiino - 1,6 azelato) **PHDAz** (x=1); Poli(3,5 – octadiino -1,8 azelato) **PODAz** (x=2); Poli(4,6 – decadiino – 1,10 azelato) **PCDAz** (x=3) y Poli(5,7 – dodecadiino – 1,12 azelato) **PDDAz** (x=4). El procedimiento de síntesis se describe a continuación: 2 g de los monómeros bisacetilénicos respectivos se añadieron a 6 mL de *o*-diclorobenceno, después 0.17 g (1.7 mmol) del catalizador CuCl y 0.3 mL (2.0 mmol) del cocatalizador TMEDA se añadieron a la solución a temperatura ambiente como se muestra en el esquema 16.

El poliéster alifático con grupos diacetilénicos se precipitó de la mezcla de reacción por la adición de metanol acidificado con HCl concentrado 3 %(v/v). Después, este polímero se secó a vacío y a temperatura ambiente. Solamente se determinó la cristalinidad y el peso molecular de los poliésteres, PHDAz y PCDAz, por dar películas de PDAs homogéneas y transparentes, como se verá más adelante.



Esquema 16. Obtención de poliéster alifático con grupos diacetilénicos a partir de los monómeros bisacetilénicos respectivos.

## 2.5. PELÍCULAS DE PDA-PHDAz Y PDA-PCDAz.

Se prepararon películas de poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos por evaporación de disolvente y por moldeo por centrifugación con DMF como disolvente.

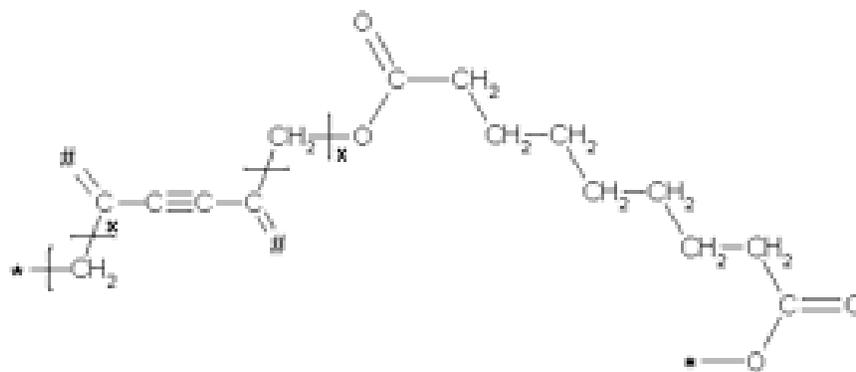
La concentración del poliéster en la solución fue 17 g/L en evaporación de disolvente y hasta 166 g/L en moldeo por centrifugación. En evaporación de disolvente la concentración del poliéster fue 17 g/L y en moldeo por centrifugación fue de hasta 166 g/L. Las condiciones por evaporación de disolvente fueron 50°C, 23 pulgadas de Hg de presión de vacío y tiempo de evaporación-templado de la película de tres horas. Las condiciones de moldeo por centrifugación se variaron de 30 a 50 °C y de 1000 a 1700 rpm. Para las mediciones de absorción UV/Vis, luminiscencia, XPS y ONL, las películas se depositaron en silica fundida. Para las mediciones de rayos X, IR y Raman, las películas se depositaron en teflón, para posteriormente desprenderlas.

Las películas de poliéster alifático con grupos diacetilénicos posteriormente se irradiaron con luz UV por medio de una lámpara de mercurio de 400 W por espacio de 15 minutos para obtener los respectivos PDAs por polimerización topoquímica.

En el esquema 17 se muestra la estructura de los PDAs de poliésteres alifáticos, donde el triple enlace está conjugado con el doble enlace (estructura enino). Cuando  $x=1$ , tenemos la estructura del PDA - PHDAz, en la cual el grupo éster está en posición alílica al sistema conjugado.

El que el polímero tuviera el éster en posición alílica tuvo consecuencias en las propiedades ópticas de este PDA, como será analizado posteriormente.

Las películas de PDA - PODAz fueron amarillas, pero cristalinas y las de PDA - PDDAz fueron transparentes sin color. Por otra parte, las películas de PDA - PHDAz por moldeo por centrifugación fueron anaranjadas y dieron un espectro absorción UV/ Visible con hombros muy anchos. Por su lado, las películas de PDA - PCDAz por evaporación de disolvente fueron inhomogéneas en su color. Las películas de PDA - PHDAz por evaporación de disolvente dieron un color anaranjado, fueron homogéneas y con máximos más definidos que las obtenidas por moldeo por centrifugación. Las películas de PDA - PCDAz por moldeo por centrifugación dieron un color azul, fueron homogéneas y dieron máximos bien definidos. Por las anteriores razones, sólo se presentan estas dos últimas películas.



Esquema 17. Poliésteres alifáticos con redes de PDAs: PDA – PHDAz ( $x = 1$ ), PDA – PODAz ( $x = 2$ ), PDA-PCDAz ( $x = 3$ ) y PDA – PDDAz ( $x = 4$ ). El asterisco indica que se continúa el metileno con el oxígeno del éster. El signo de número indica que se continúan los dobles y triples enlaces.

En la Figura 7 se muestran las películas de los poliésteres alifáticos con redes de PDAs.



PDA – PHDAz

(a)



PDA - PODAz

(b)



PDA – PCDAz

(c)



PDA - PDDAz

(d)

Figura 7. Fotografías de las películas de a) PDA-PHDAz, b) PDA-PODAz y d) PDA-PDDAz obtenidas por evaporación de disolvente y de c) PDA-PCDAz obtenida por moldeo por centrifugación.

Películas transparentes de las películas de PDA – PHDAz y PDA – PCDAz con sales metálicas se obtuvieron con 5% w/w con respecto al DA. Soluciones desde 10% dieron películas con un halo blanco. Es importante aclarar que las concentraciones de las soluciones fueron aproximadas debido a que una porción de estas sales metálicas se precipitó cuando estas soluciones se prepararon. Se encontró también que el espesor de las películas de PDA-PHDAz varió de 2.0 a 4.9  $\mu\text{m}$  y el espesor de las películas de PDA-PCDAz varió de 3.2 a 3.7  $\mu\text{m}$ .

# CAPÍTULO 3.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES.

### 3.1. CARACTERIZACIÓN POR DSC DE LOS POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS Y SUS PELÍCULAS RESPECTIVAS.

En el análisis por DSC, se encontró que la temperatura de fusión del PHDAz aumentaba al prepararse en forma de película y disminuía cuando se agregaba la sal metálica como se observa en la Figura 8.

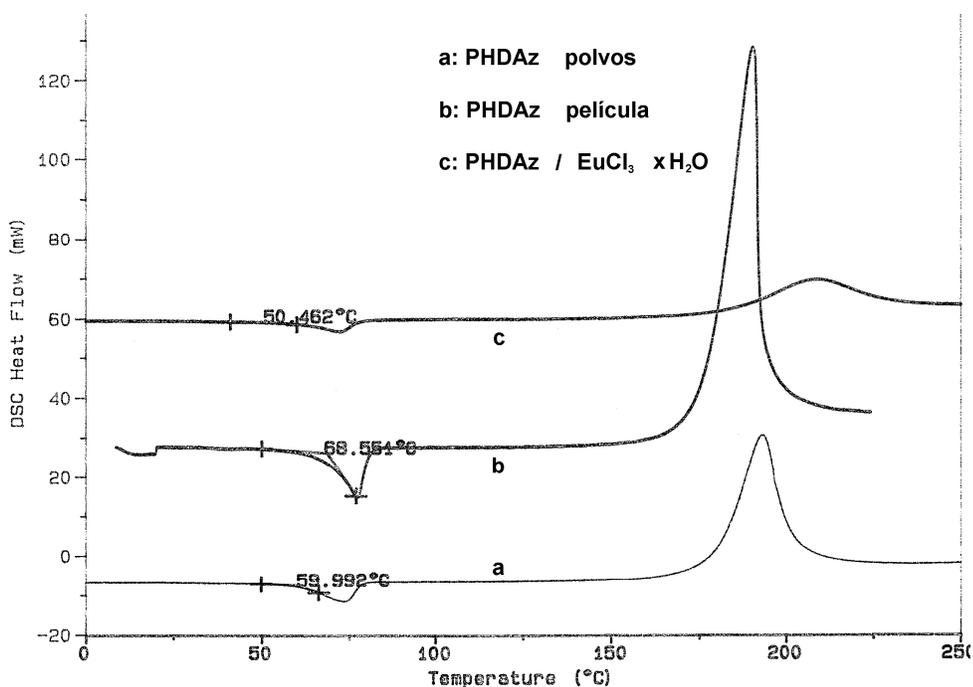


Figura 8. DSC de a). PHDAz, b) PHDAz en forma de película; y c). PHDAz con EuCl<sub>3</sub> 5% en forma de película.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN POR GPC DE LOS POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILENOS.

Se encontró que el PHDAz y el PCDAz fueron solubles en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, THF y DMF. El PHDAz tuvo un Mw de 16,100 g/mol con un índice de polidispersidad (PI) de 3.4. El PCDAz tuvo un Mw de 55,592 con un PI de 4.9.

### 3.3. ESPECTROS DE RAYOS X DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS Y DE SUS PELÍCULAS RESPECTIVAS.

De esta manera, la cristalinidad del PHDAz fue de 28.4 % y la cristalinidad del PCDAz fue de 26.3 %. Se considera que la conversión a los correspondientes PDAs depende de este porcentaje [42]. En la Figura 9 se muestran los difractogramas característicos de estos poliésteres. En el caso del PHDAz se observan claramente dos distancias entre planos, una de 3.5 Å y la otra en 4.1 Å. Estas distancias entre planos indican que el PHDAz presenta dos arreglos estructurales diferentes bien diferenciados [134].

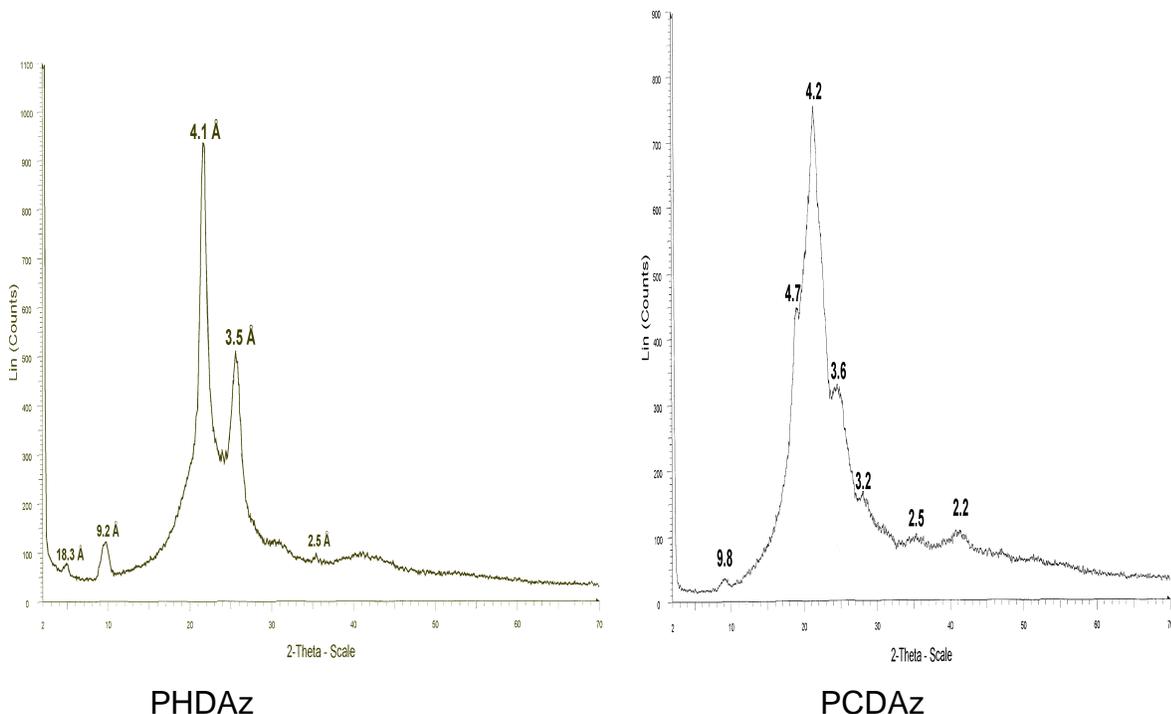


Figura 9. Difractograma de RX de PHDAz y PCDAz.

Se encontró, en principio, que la preparación de películas del poliéster alifático con grupos diacetilénicos, PHDAz, incrementó ligeramente la cristalinidad de estos polímeros a un 30 % y la intensidad del pico en 3.5 Å aumentó en relación al pico en 4.1 Å indicando un cambio de la morfología del cristal. Para el PHDAz en forma de película con  $GdAc_3$  15 % la cristalinidad se mantuvo en 30%, pero aumentó aún más la

intensidad del pico en 3.5 Å en relación al pico en 4.1 Å tal como se muestra en la Figura 10.

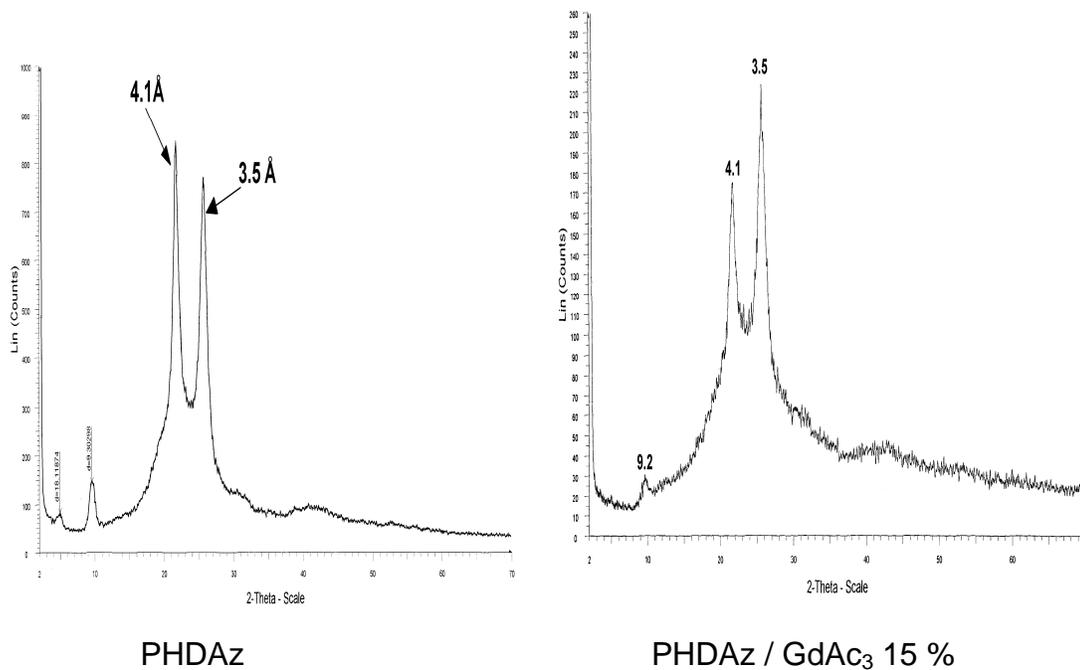


Figura 10. Difractograma de RX de las películas de PHDAz solas y con GdAc<sub>3</sub> al 15 %.

### 3.4 ESPECTROS DE XPS DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON REDES DE PDAs.

XPS es una técnica espectroscópica que permite determinar la concentración molar de los átomos en la superficie, a excepción del hidrógeno. La caracterización por XPS se realizó sólo para las películas de PDA – PHDAz. De esta manera, se encontró que la concentración del ión metálico por XPS fue hasta 9 veces mayor que la concentración original del metal en la solución. Así, por ejemplo, en las películas de PDA – PHDAz, la concentración molar determinada por XPS del Zn<sup>2+</sup> fue de 9.1% y el teórico era 5.5 %. El valor experimental por XPS del Yb fue de 1.9% y el teórico era de 0.3 %. Por su parte, el valor experimental por XPS del Gd<sup>3+</sup> en GdCl<sub>3</sub> fue de 2.7 % y el teórico era de 0.3%. Lo anterior se muestra en la Tabla II. Estos resultados indicaron que existió una migración de la sal metálica a la superficie de la película [89].

Tabla II. Porcentaje atómico en las películas de PDA - PHDAz con sales metálicas determinados por XPS.

Película	Orbital Metal		Composición Atómica				
			%C	%O	%N	%Metal	%Cl
PDA- PHDAz / ZnCl <sub>2</sub> 5%	2p <sup>3/2</sup>	Teórica	65.9	17.6	0.0	5.5	11.0
			XPS	66.3	11.5	3.1	9.1
PDA- PHDAz / GdCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O 5%	3d <sup>5/2</sup>	Teórica	76.4	22.3	0.0	0.3	1.0
			XPS	81.9	11.4	2.1	2.7
PDA- PHDAz / YbCl <sub>3</sub> 4H <sub>2</sub> O 5%	4f <sup>3/2</sup>	Teórica	76.6	22.2	0.0	0.3	0.9
			XPS	83.0	11.1	2.0	1.9

Nota:

La composición teórica corresponde a la concentración inicial de compuesto metálico sin considerar al hidrógeno. Se considera también que el compuesto de Eu está hexahidratado. Los factores de intensidad relativos RSF fueron: C 1s = 1.0; O 1s = 2.93; N 1s = 1.36; Cl 2p = 1.58; Zn 2p<sup>3/2</sup> = 28; Gd 3d<sup>5/2</sup> = 35 e Yb 4f<sup>3/2</sup> = 3.63. Los RSF de los metales se obtuvieron experimentalmente de los óxidos correspondientes.

Un espectro característico de XPS para PDA – PHDAz con sales metálicas se presenta en la Figura 11. Se encontró un porcentaje de nitrógeno en la superficie de las películas, probablemente debido al desplazamiento de las moléculas de agua situadas en la esfera de coordinación del metal causada por las moléculas de DMF del disolvente para preparar la película[135, 136].

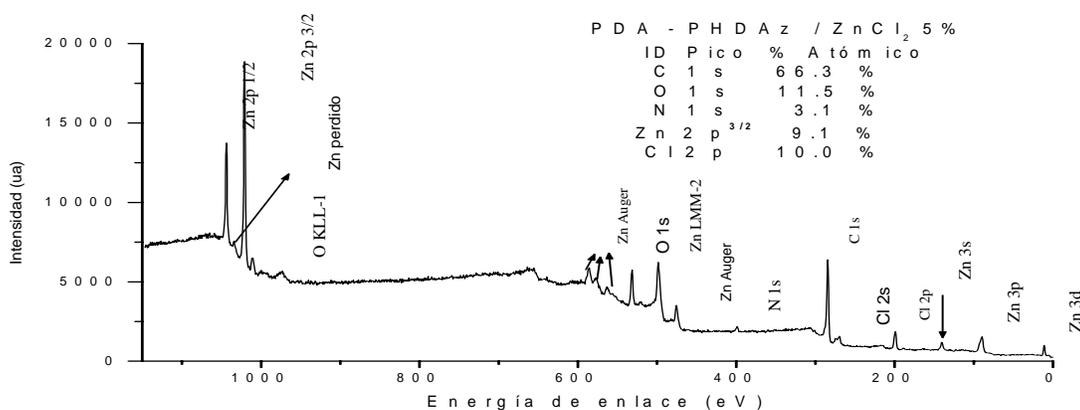


Figura 11. Espectro de XPS para la película de PDA – PHDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5%.

### 3.5. ESPECTROS DE IR DE LAS PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON REDES DE PDAs.

Se encontró que las películas de poliéster alifático con redes de PDAs a las que se le adicionó sales metálicas presentan en IR<sup>a</sup> una banda adicional con un máximo en 1660 cm<sup>-1</sup> en las películas anaranjadas de PDA –PHDAz con ZnCl<sub>2</sub> al 15 % y con un máximo en 1630 cm<sup>-1</sup> en las películas azules de PDA –PCDAz con ZnCl<sub>2</sub> al 15%. En la Figura 12 se muestra esta banda para las películas azules de PDA – PCDAz con ZnCl<sub>2</sub> a varias concentraciones. Esta banda se asigna a la interacción del oxígeno del grupo carbonilo con el Zn<sup>2+</sup> de la sal metálica [137]. La diferencia de los máximos de esta banda en las películas anaranjadas y azules indica que existe una diferente interacción de la sal de Zn con el éster de las películas anaranjadas de PDA – PHDAZ con respecto a la interacción del Zn con el éster de las películas azules de PDA – PCDAz. Se ha afirmado que el oxígeno del éster unido metileno (CH<sub>2</sub>-O-C=O) puede también coordinarse con el catión produciendo un incremento de la frecuencia de vibración del grupo carbonilo (C=O) al atraer la carga del oxígeno del carbonilo hacia el carbono y reforzar el enlace entonces del carbonilo [138]. De esta manera, se considera que el Zn<sup>2+</sup> también se coordina con el oxígeno unido al grupo metileno y la frecuencia de la banda del grupo carbonilo coordinado con el Zn<sup>2+</sup> se desplaza a 1660 cm<sup>-1</sup> en las películas anaranjadas de PDA - PHDAz. Lo anterior no ocurre en las películas azules de PDA – PCDAz, presentándose sólo la coordinación del Zn<sup>2+</sup> con el oxígeno del grupo carbonilo (O=C), disminuyendo entonces el orden de enlace del grupo carbonilo al coordinarse con el Zn<sup>2+</sup> (también se puede decir que la longitud del enlace aumenta por lo que la constante de fuerza disminuye, según la ley de Hooke, y así también disminuye la frecuencia de vibración [138]) y por eso el desplazamiento de la frecuencia de vibración del carbonilo es sólo a menor energía. Parece que la causa de que ocurra este fenómeno en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz, es que el éster está en posición alílica y en cambio en las películas azules de PDA - PCDAz. Aparentemente la conjugación del éster con el sistema  $\pi$  conjugado en las películas anaranjadas, produce que se atraiga la densidad electrónica del oxígeno del carbonilo (C=O) hacia el sistema

---

<sup>a</sup> Para tener mayor exactitud los experimentos se realizaron con 1 cm<sup>-1</sup> de resolución y las películas se fragmentaron para hacer las pastillas con KBr y así lograr que las bandas no se saturaran.

$\pi$  conjugado y por esa razón la frecuencia de vibración del PDA – PHDAz está en  $1740\text{ cm}^{-1}$ . En cambio en el PDA – PCDAz la densidad electrónica es atraída por el oxígeno y por tanto el orden de enlace y la frecuencia de vibración por consiguiente del grupo carbonilo (C=O) disminuye a  $1732\text{ cm}^{-1}$  [138].

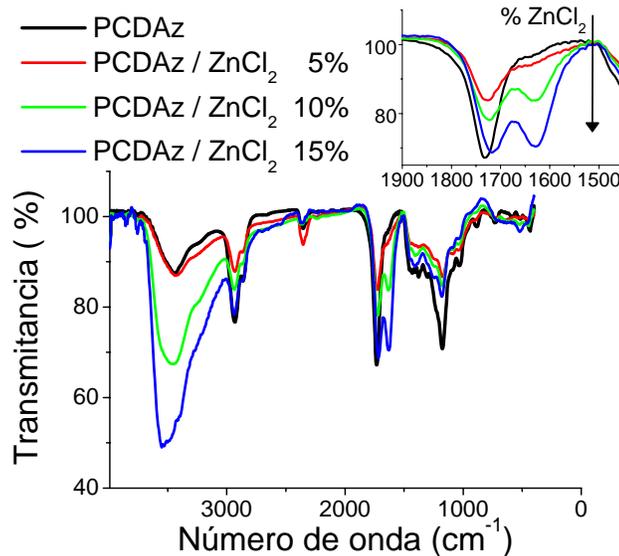


Figura 12. Espectro IR de las películas azules de PDA – PCDAz solas y con concentraciones de ZnCl<sub>2</sub> del 5, 10 y 15 %.

Otro fenómeno que ocurrió es que la banda del carbonilo que no interacciona con el Zn<sup>2+</sup> para el PDA – PCDAz, se desplaza con la concentración de Zn<sup>2+</sup> de  $1732$  a  $1719\text{ cm}^{-1}$ . Se considera que la sal de Zn<sup>2+</sup> se coordina con el O del éster unido al metileno (CH<sub>2</sub>-O-C=O) y por tanto el orden de enlace del enlace carbonilo disminuye. Lo anterior no ocurre con el éster en posición alílica del PDA – PHDAz pues la conjugación del éster con el sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs, produce que el oxígeno sea más estable y por eso no se coordina con el Zn<sup>2+</sup>. Por otro lado, se recomienda revisar el anexo A en donde se hace un intento de asignación de las frecuencias de vibración a los enlaces respectivos.

Al analizar el espectro IR de la sal de ZnCl<sub>2</sub> de la Figura 13 se encontró una banda con máximo alrededor de los  $1616\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonato, una banda cercana a  $3548\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al agua y una banda con una intensidad

semejante en  $519\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace entre el  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Cl}^{-}$ . En los espectros de IR de las películas de los PDAs con la sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ , no se encontró la banda en  $519\text{ cm}^{-1}$ , pero si la banda en  $3441\text{ cm}^{-1}$ . Si consideramos que una concentración de 5 % (w) del  $\text{ZnCl}_2$  con respecto al PDA – PHDAz la relación molar es 0.09 / 0.91, entonces es posible que la concentración no sea suficiente para observar la banda a  $519\text{ cm}^{-1}$ . Es posible también que la interacción con del  $\text{Zn}^{2+}$  con el éster, elimine esta vibración. Por otro lado también se encontró que la presencia de la sal de  $\text{Zn}^{2+}$  produce que la película sea higroscópica, propiedad que aumenta con la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en la película.

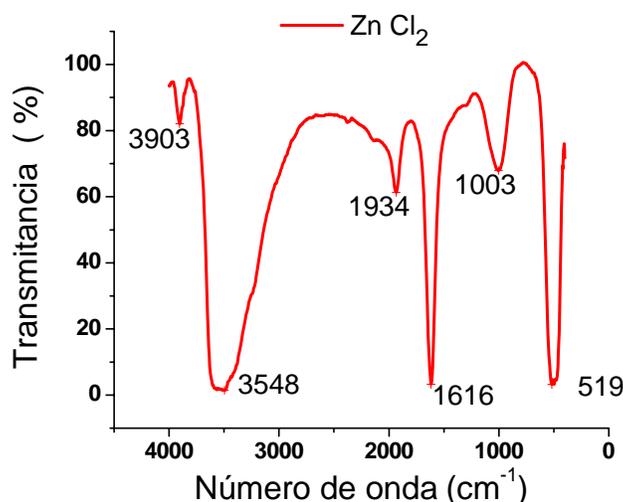


Figura 13. Espectro IR del  $\text{ZnCl}_2$ .

### 3.6. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV/Vis DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS O CON REDES DE PDAs.

Las Figuras 14 y 15 muestran los espectros de absorción de las películas anaranjadas de PDA-PHDAz con máximos en 253, 465 y 500 nm. El máximo en 253 nm podría corresponder a la absorción de cadenas cortas de PDAs [139, 140] o a la absorción de grupo carbonilo del éster alílico [141]. En la secciones 3.7. y 4.5. correspondientes a fotoluminiscencia PL se analizarán estas hipótesis. También el análisis de la zona de absorción entre 200 y 300 nm de las películas azules de PDA – PCDAz da información relevante.

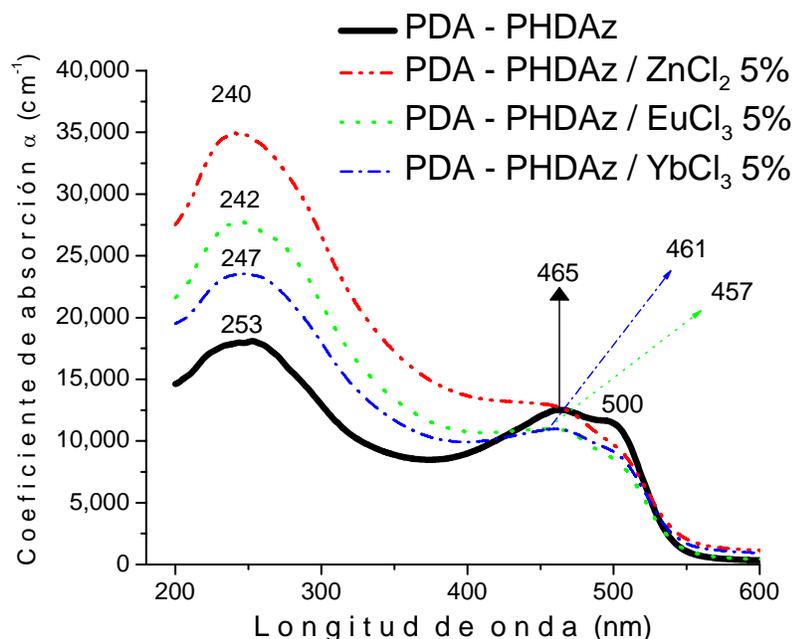


Figura 14. Espectro de absorción de las películas anaranjadas de PDA - PHDAz con ZnCl<sub>2</sub> 5%, EuCl<sub>3</sub> x H<sub>2</sub>O 5 % y YbCl<sub>3</sub> 6 H<sub>2</sub>O 5%.

El máximo de absorción cercano en 500 nm (2.48 eV) corresponde a la transición excitónica 1<sup>1</sup>Bu del sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs y el máximo en 465 (2.67 eV) corresponde a la transición vibrónica debida al acoplamiento de la transición excitónica con el estiramiento de los dobles enlaces, lo que da una diferencia de longitud de onda de ~35 nm (0.187 eV, 1505 cm<sup>-1</sup>).

TABLA III. Máximos de absorbancia de los espectros UV y espesor de las películas de PHDAz con diferentes sales metálicas.

Película	$\lambda_1$ máximo ( nm)	$\lambda_2$ máximo ( nm)	$\lambda_3$ máximo ( nm)	Espesor promedio ( $\mu$ m)
100 % PDA – PHDAz	253	465	500	4.8
95% PDA – PHDAz – 5% ZnCl <sub>2</sub>	240	-	-	2.2
95% PDA – PHDAz – 5% EuCl <sub>3</sub>	242	457		3.2
95% PDA – PHDAz – 5% GdAc <sub>3</sub>	239	461	500	3.3
90% PDA – PHDAz – 10% GdAc <sub>3</sub>	244	465	500	2.7
85% PDA – PHDAz – 15% GdAc <sub>3</sub>	239	464	501	4.3
95% PDA – PHDAz – 5% GdCl <sub>3</sub>	238	459		2.0
95% PDA – PHDAz – 5% YbCl <sub>3</sub>	247	461	498	3.8

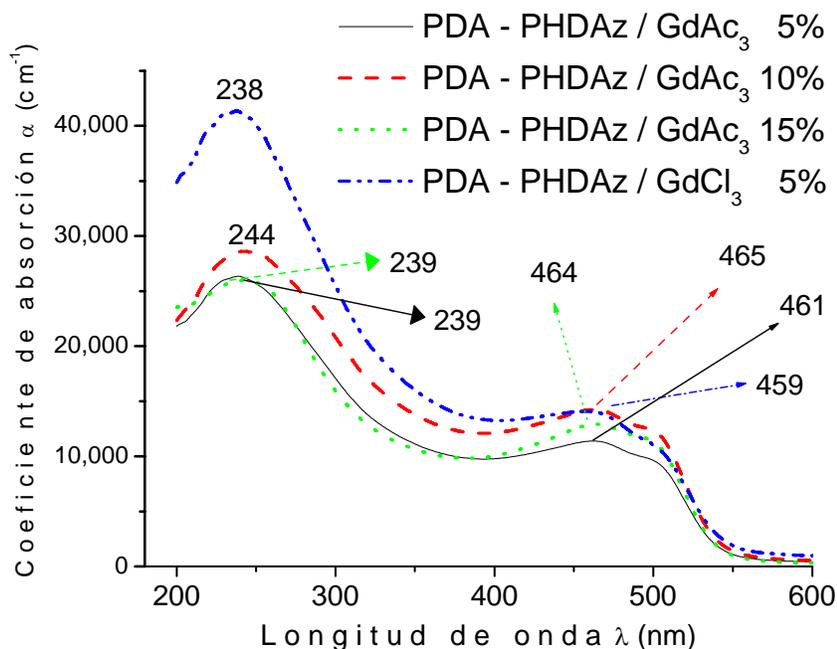


Figura 15. Espectro de absorción de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz con Gd(AcO)<sub>3</sub> al 5, 10 y 15 % y GdCl<sub>3</sub> 5%.

Como se observa en la tabla III, el máximo a 253 nm presenta un desplazamiento a mayor energía por la interacción con las sales metálicas. Lo anterior se puede asociar a una mayor localización de la carga electrónica, por lo cual se necesita mayor energía para producir las transiciones. Se observa también que las sales metálicas de ZnCl<sub>2</sub> 5% y GdCl<sub>3</sub> 5% incrementan el coeficiente de absorción  $\alpha$  de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz en mayor medida que las otras sales metálicas (mayor efecto hiperocrómico). En la hipótesis de absorción de las cadenas cortas de PDAs, probablemente porque las sales de ZnCl<sub>2</sub> y GdCl<sub>3</sub> distorsionan en mayor medida la simetría de los orbitales del sistema  $\pi$  conjugado y producen que las transiciones prohibidas sean permitidas [140]. En la hipótesis de absorción del carbonilo del éster porque estas sales metálicas distorsionan la simetría de los orbitales moleculares asociados al grupo carbonilo. De esta manera las transiciones entre los orbitales moleculares de este grupo son más permitidas y por tanto se incrementa la absorción de las longitudes de onda cercanas a 253 nm.

La adición de sales metálicas a las películas anaranjadas de PDA – PHDAz también provocó que el máximo de absorción en 465 nm tuviera un ligero desplazamiento a mayor energía. Esto indicó una menor deslocalización del sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs, inducido lo anterior por la interacción de la sal metálica. Este desplazamiento hacia mayores energías del sistema  $\pi$  conjugado en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz ya se había presentado en PDAs de ésteres coordinados con  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  [4] o en nanocompositos de PDAs con aniones carboxilato terminales que interaccionaron con cationes de  $\text{Ag}^{1+}$ [83]. Por otra parte, la diferencia del coeficiente de absorción  $\alpha$  en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz en la región cercana a 465 nm se asoció a una diferente conversión desde DAs a PDAs.

Para determinar el efecto de la polimerización en la región entre 200 y 300 nm, se obtuvo el espectro de las películas de PHDAz antes de ser irradiadas, tal como se muestra en la Figura 16<sup>b</sup> [142]. Al comparar esta figura con las Figuras 14 y 15, se observa un incremento del coeficiente de absorción  $\alpha$  por la formación de los PDAs.

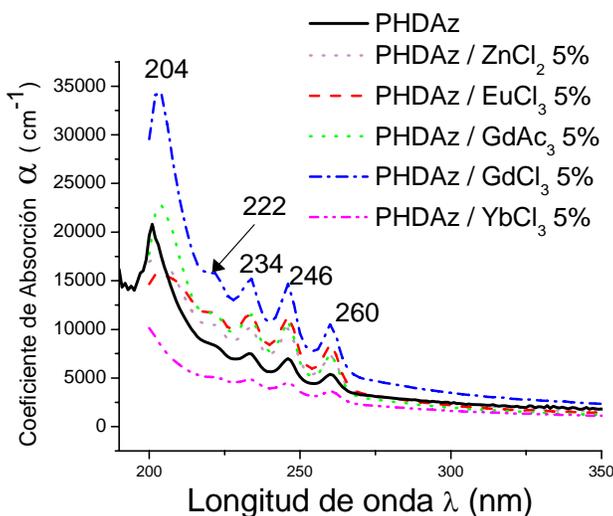


Figura 16. Espectro de absorción de las películas del poliéster alifático con grupos diacetilénicos, PHDAz, con sales metálicas preparadas por evaporación de disolvente antes de ser irradiadas con luz UV.

<sup>b</sup> Se ha podido asignar la banda en 204 nm, la cual corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del carbonilo del éster o del carbonilo de la DMF [142].

Es importante hacer notar que el espectro de absorción mostrado en la Figura 15 es para películas de diacetilenos que presentan el éster en posición alílica como es el caso del diacetileno PHDAz. En cambio en la Figura 16 se muestra el espectro de absorción de películas de diacetilenos que no tienen el éster en posición alílica como es el caso del diacetileno de PCDAz. Se observa en el espectro de absorción de las películas del diacetileno PHDAz, un corrimiento de sus máximos hacia mayor energía, como esperaba, pues no existe conjugación entre el éster y el sistema  $\pi$  conjugado. Se encuentra además que los valores de los mínimos o de los hombros de los espectros de absorción de las películas de PHDAz sola o con compuestos metálicos son ahora los valores de los máximos en los espectros de absorción de las películas de PCDAz tal como se observa en la tabla IV con valores representativos.

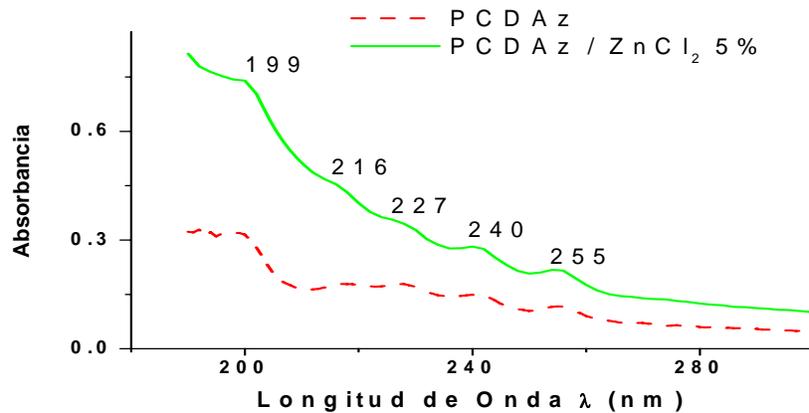


Figura 17. Máximos y hombros en los espectros de las películas de PCDAz y PCDAz /  $ZnCl_2$  5% antes de ser irradiadas.

TABLA IV. Valores característicos de las películas de PHDAz y PCDAz antes de ser irradiadas.

PELÍCULA		$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$\lambda_3$ (nm)	$\lambda_4$ (nm)	$\lambda_5$ (nm)	$\lambda_6$ (nm)
PHDAz	Máximo	201	222	233	246	260	
	Mínimo		217	228	240	255	267
PCDAz	Máximo	199	217	228	240	255	
	Mínimo		210	223	236	250	264

La Figura 18 muestra los espectros de absorción de las películas azules de PDA-PCDAz con máximos bien definidos en 580 nm (2.14 eV) y 627 nm (1.98 eV). La banda de absorción a 627 nm corresponde a la transición excitónica del sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs, mientras que la banda en 580 nm corresponde a la transición vibrónica. La diferencia en las longitudes es de 47 nm (0.16 eV). Sin embargo, esta diferencia no se puede asignar a la transición debida al estiramiento de los dobles enlaces. Por otro lado, la interacción con la sal metálica produce un ligero desplazamiento de los máximos de UV en 580 y 627 nm hacia mayores energías. Una excepción al análisis anterior es el espectro de absorción UV de las películas azul de PDA – PCDAz / GdAc<sub>3</sub> 5%, pues la banda de absorción se desplaza a menor energía. Sin embargo, en los resultados de PL y THG para esta sal si se presenta una similitud con los resultados con las otras sales metálicas. En particular los resultados de THG indican una mayor localización de la nube electrónica.

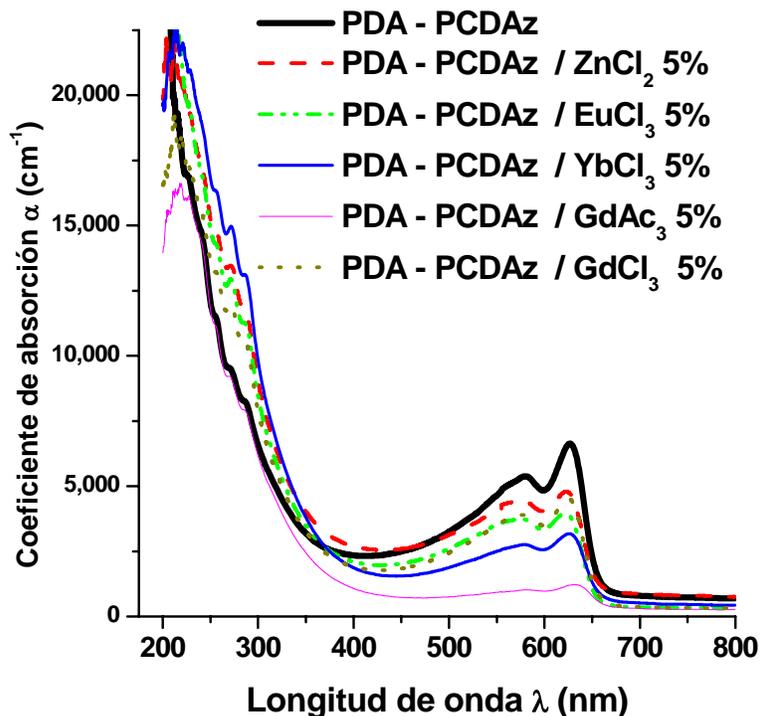


Figura 18. Espectro de absorción de las películas de azules PDA – PCDAz obtenidas por moldeo por centrifugación. Los espesores de las películas se dan en la tabla V.

En la región de alta energía de las películas azules de PDA – PCDAz con ZnCl<sub>2</sub> 5%, GdCl<sub>3</sub> 5%, GdAc<sub>3</sub> 5% e YbCl<sub>3</sub> 5% se presenta un máximo cercano en 215 nm (5.77 eV). Sin embargo, las películas azules de PDA – PCDAz sin sal metálica y con EuCl<sub>3</sub> 5%, no presentan este máximo. De todas maneras, si este máximo corresponde al máximo cercano en 253 nm del espectro de absorción de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz, entonces se reafirmaría la hipótesis de que un grupo éster en posición alílica al sistema  $\pi$  conjugado haría desplazar el máximo de 215 nm (éster sin posición alílica en Figura 18) hasta 253 nm (éster en posición alílica en las Figuras 14 y 15), es decir, el máximo se desplazaría a menores energías [140]. También es importante notar que con respecto a los espectros de absorción de las películas sin irradiar de PCDAz, aparecen dos nuevos hombros en 269 y 286 nm los cuales se asocian nuevas transiciones por la formación de PDAs.

Tabla V. Máximos de los espectros de absorción y espesores de las películas de PDA-PCDAz.

	$\lambda_1$ máximo ( nm)	$\lambda_{\text{hombro}}$ ( nm)	$\lambda_2$ máximo ( nm)	$\lambda_3$ máximo ( nm)	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )
PCDAz		228,240, 255,269,286	580	627	3.7
95 % PDA – PCDAz / 5% ZnCl <sub>2</sub>	208	229, 241, 255,272,287	577	623	3.2
95% PDA – PCDAz / 5% EuCl <sub>3</sub>		229,241, 255,272,287	576	622	3.6
95 % PDA - PCDAz / 5% GdAc <sub>3</sub>	217	228,240, 255,271, 286	581	632	4.1
95 % PDA - PCDAz / 5% GdCl <sub>3</sub>	215	226,241, 256,271,287	576	625	3.7
95% PDA – PCDAz / 5% YbCl <sub>3</sub>	217	228, 255,272,286	579	626	3.0

### 3.7. ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS O CON REDES DE PDAs.

La Figura 19 muestra los espectros de emisión de las películas anaranjadas de PDA-PHDAz con  $\lambda_{exc} = 250$  nm (4.96 eV). Estos espectros tienen dos bandas de emisión, una con máximo en 394 (3.15 eV) y la otra con máximo en 565 nm (2.19 eV). Estas bandas están asociadas a la presencia de dos poblaciones diferentes [109]. La banda con máximo en 394 nm corresponde así a la emisión de los diacetilenos (DAs) o de las cadenas conjugadas cortas [143] o, como corroboramos posteriormente, a la emisión del grupo carbonilo del éster [144-147]: mientras que la banda con máximo en 565 nm corresponde a la emisión cadenas conjugadas largas. Las bandas de luminiscencia en PDAs a una energía menor del excitón, en el caso de las películas de PDA - PHDAz a una energía menor de 500 nm, han sido asociadas a un excitón autoatrapado (STE) producido por la distorsión del polímero inducida a su vez por la transición del excitón [122, 148].

Además, para películas de PDAs a las que se les agregó sales metálicas, observamos un cambio en la intensidad relativa de las bandas en 565 y 394 nm. La intensidad de la banda en 565 nm disminuye en relación a la intensidad de la banda en 394 nm. En la hipótesis de la emisión de los DAs o de las cadenas conjugadas cortas, esto implica que las sales metálicas no permiten la formación del STE o no permite la formación de cadenas conjugadas largas, o ambas condiciones de manera simultánea, y entonces la proporción de los DAs o de las cadenas conjugadas cortas que emiten en 394 nm se incrementa. En la hipótesis de la emisión del grupo carbonilo, esto implica solamente que la sal metálica evita la formación del STE y entonces la intensidad de su banda con máximo en 565 nm disminuye. También es posible que se lleve a cabo una fuerte

transferencia de energía del STE a la sal metálica; y de ésta a otras moléculas con una subsiguiente relajación no radiativa. [149].

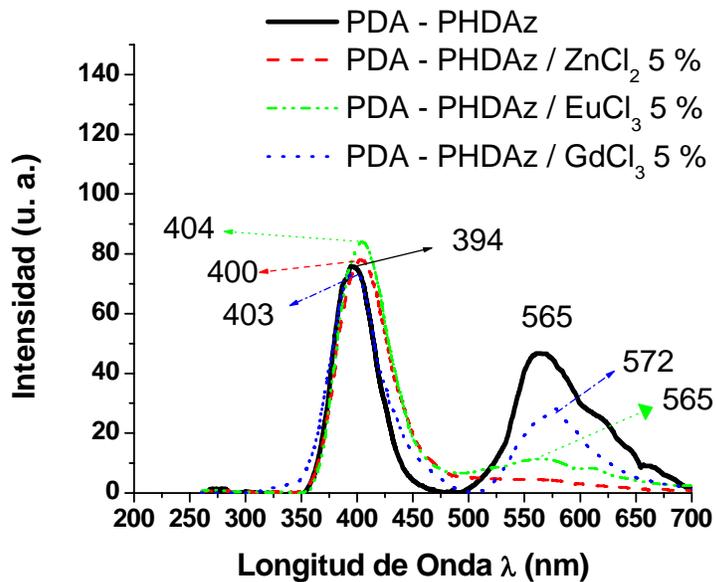


Figura 19. Espectro de emisión las películas anaranjadas de PDA - PHDAz sola y con metales con  $\lambda_{exc} = 250$  nm a temperatura ambiente.

En el caso del  $\text{Eu}^{3+}$  existen bandas de absorción en 400, 530 y 590 nm, lo cual permitiría la transferencia de energía por la emisión del polímero en las bandas en 400 y 565 nm. Por otra parte, la banda de emisión cerca de 394 nm presenta un desplazamiento a menor energía de hasta 10 nm por la interacción con las sales metálicas. En este caso, la sal de Eu provoca el mayor desplazamiento. En la hipótesis de la emisión del carbonilo, esto implica una interacción entre el  $\text{Eu}^{3+}$  de la sal metálica y el grupo carbonilo. Para la banda de emisión en 565 nm, el mayor desplazamiento a menor energía fue producida por la sal metálica de Gd hasta 572 nm. Se considera que la sal metálica afecta los niveles de energía del polímero, y en el caso de la emisión, la diferencia de energía entre los niveles excitado y basal es disminuida.

También se han obtenido espectros de excitación de las películas anaranjadas de PHDAz a longitudes de emisión de  $\lambda_{emi} = 390$  nm (3.18 eV) y  $\lambda_{emi} = 400$  nm (3.10 eV). Los espectros de la película anaranjada de PDA - PHDAz de referencia y de las

películas de composites de PDA-PHDz + sales metálicas presentaron el mismo máximo de excitación en 250 nm (4.90 eV). Esto indica que el máximo de emisión si cambió por la presencia del metal, pero no el máximo de excitación. Para clarificar si la banda de emisión en 394 nm es producida por ya sea por los DAs o por las cadenas conjugadas cortas por un lado, o por el grupo carbonilo por el otro, se realizaron los espectros de emisión y excitación de las películas del poliéster alifático con grupos diacetilénicos, PHDz (sin color), no irradiadas por luz ultravioleta con  $\lambda_{exc} = 250$  nm y  $\lambda_{emi} = 394$  nm, respectivamente. Se observaron los máximos característicos de estos espectros en 395 y 250 nm de las películas anaranjadas de PDA – PHDz de referencia. Consideramos entonces que el grupo carbonilo no cambia por la irradiación de luz UV y este grupo funcional es el que produce la luminiscencia. Además su intervalo de emisión esta entre 340 y 500 nm; intervalo que también corresponde al del carbonilo [145]. Si los DAs o las cadenas conjugadas cortas produjeran la banda de emisión en 394 nm, se debería observar un desplazamiento del máximo de 250 nm del espectro de excitación hacia menores energías con la polimerización inducida por la luz UV, debido al incremento del largo de la conjugación de los PDAs como lo observa Roy [143]

La Figura 20 muestra los espectros de excitación con  $\lambda_{emi} = 565$  nm de la película anaranjada de PDA-PHDz y de las películas que contienen las sales metálicas. Estos espectros de excitación muestran máximo de excitación en 467 nm (2.66 eV), el cual corresponde a el estado excitado vibrónico, demostrando que la conformación de este estado excitado tiene una influencia en la conformación del STE formado y entonces en su luminiscencia, como fue indicado por Yoshizawa [102]. La presencia de las diferentes sales metálicas no cambió este máximo. Esto implica que el estado de excitación el cual origina el STE no fue afectado, pero la conformación del STE fue fuertemente afectado. Además como no se presenta un máximo de excitación en 500 nm, entonces la banda de emisión del STE no es principalmente de naturaleza libre excitónica.

La Figura 20 muestra también el traslape de las bandas de emisión en 394 nm ( $\lambda_{exc} = 250$  nm) con la banda de excitación en 467 nm ( $\lambda_{emi} = 565$  nm). Esto indica una transferencia de energía entre el grupo carbonilo y las cadenas conjugadas largas. Por

esta razón el espectro de excitación de la Figura 20 con  $\lambda_{emi} = 565 \text{ nm}$  no muestra un máximo en 250 nm, a pesar que el espectro de emisión de la Figura 17, con  $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$  muestra un máximo en 565 nm.

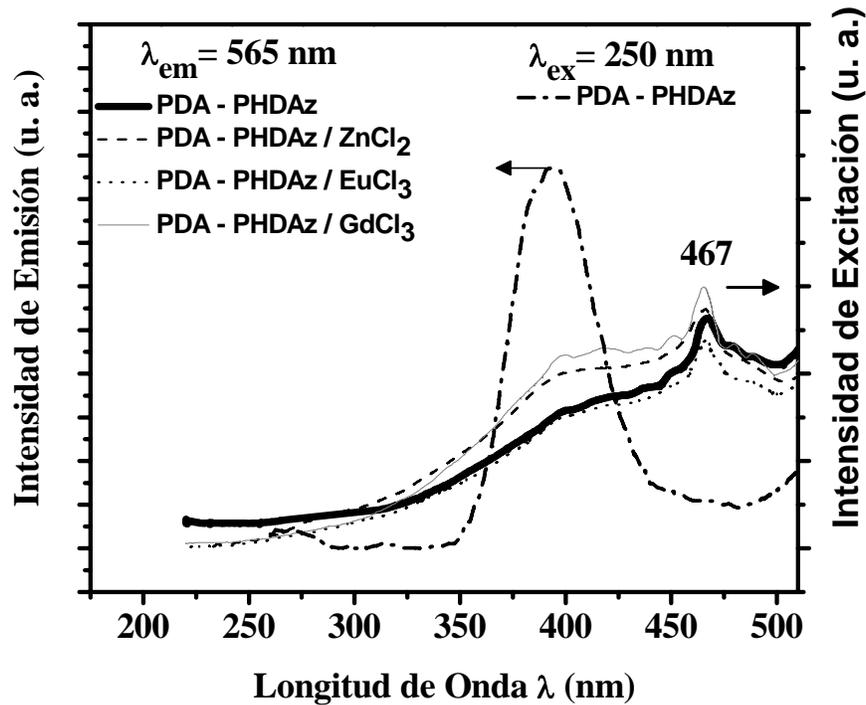


Figura 20. Espectro de excitación de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz con sales metálicas con  $\lambda_{emi} = 565 \text{ nm}$  a temperatura ambiente.

Los espectros de emisión se obtuvieron excitando también a las longitudes de los máximos de las bandas de absorción de las películas, pues se considera que a partir de estos estados excitados se presenta la relajación hacia el estados basal [150]. De esta manera, la Figura 21 muestra los espectros de emisión con  $\lambda_{exc} = 466 \text{ nm}$  de las películas anaranjadas de PDA - PHDAz con sales metálicas, los cuales no tienen un cambio apreciable en la intensidad de la banda de emisión en 565 nm en comparación a la intensidad de las películas sin sales metálicas (película de referencia). Se considera que cuando estas películas son excitadas en 466 nm, la perturbación del metal se minimiza. De hecho, se observa que los máximos de emisión son ligeramente

desplazados a menor energía en relación a los espectros de emisión mostrados en la Figura 19 con  $\lambda_{exc} = 250$  nm.

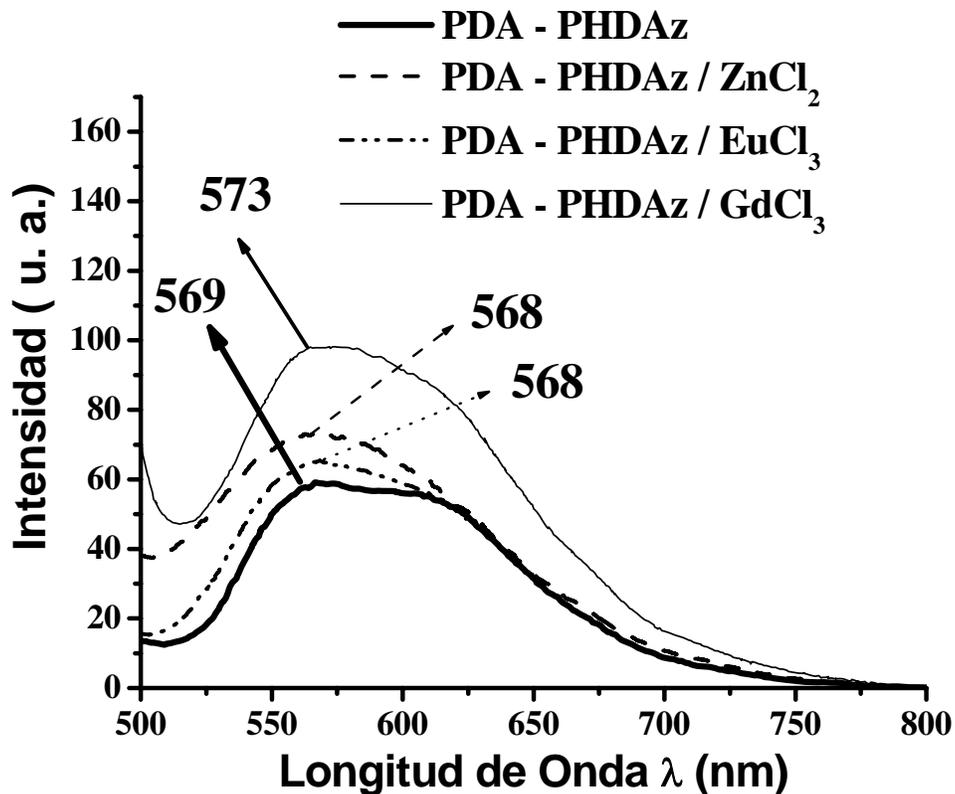


Figura 21. Espectro de emisión de películas anaranjadas de PDA - PHDAz sola y con sales metálicas con  $\lambda_{exc} = 466$  nm a temperatura ambiente.

La Figura 22 muestra los espectros de emisión con  $\lambda_{exc} = 500$  nm de las películas anaranjadas de PDA-PHDAz. Aquí la interacción con las sales metálicas provocó un decremento en la intensidad de la banda de emisión en 565 nm. El efecto más fuerte fue con la sal de Zn. Lo anterior indica que la formación del STE es más afectada cuando la energía de la luz de excitación fue diferente con  $\lambda_{exc} = 467$  nm, ya sea con  $\lambda_{exc} = 250$  nm ó con  $\lambda_{exc} = 500$  nm. Este decremento es más fuerte con  $\lambda_{exc} = 500$  nm. Consideramos que la energía suministrada con  $\lambda_{exc} = 500$  nm no es suficiente para romper la perturbación causada por la sal metálica y no se puede formar entonces el STE; por lo que la banda de emisión asociada disminuye de intensidad.

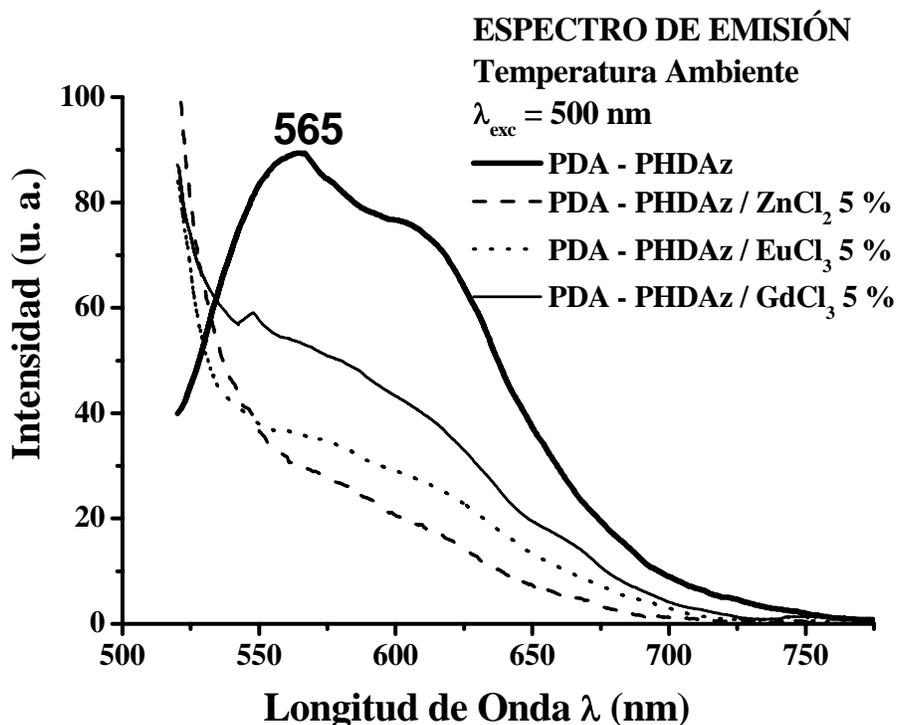


Figura 22. Espectros de emisión de películas anaranjadas de PDA – PHDAz con sales metálicas con  $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$  a temperatura ambiente.

Las Figuras 23 y 24 muestran el espectro de emisión de las películas azules de PDA-PCDAz de referencia y con sales metálicas con  $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$ . Se observa una banda de emisión del PDA-PCDAz en  $395 \text{ nm}$  ( $3.14 \text{ eV}$ ). Consideramos que esta banda está relacionada a la banda de emisión de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz. De hecho, la Figura 23 muestra también los espectros de excitación con  $\lambda_{emi} = 400 \text{ nm}$  de las películas azules de PDA-PCDAz (los espectros de excitación con  $\lambda_{exc} = 390$  también se obtuvieron, pero no se muestran). Ambos espectros exhiben un máximo de excitación en  $250 \text{ nm}$ , el cual se presentó también en las películas anaranjadas de PDA-PHDAz. De esta manera, la banda de emisión en  $395 \text{ nm}$  es debida al grupo carbonilo. Por otro lado, el máximo de emisión en  $395 \text{ nm}$  y el máximo de emisión en  $250 \text{ nm}$  se desplazaron apreciablemente por la interacción con las sales metálicas.

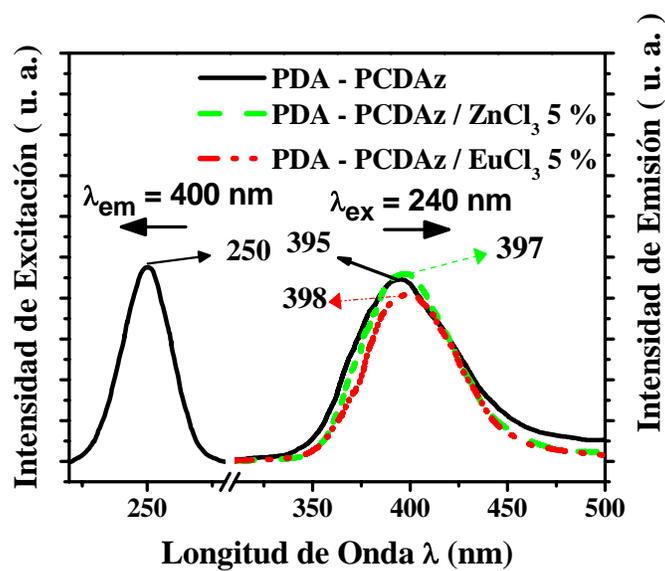


Figura 23

Espectro de emisión de películas azules de PDA - PCDAz solas y con sales metálicas de  $ZnCl_2$ ,  $GdCl_3$  y  $EuCl_3$  con  $\lambda_{exc} = 240$  nm a temperatura ambiente. También se muestra el espectro de excitación del PDA - PCDAz con  $\lambda_{emi} = 400$  nm.

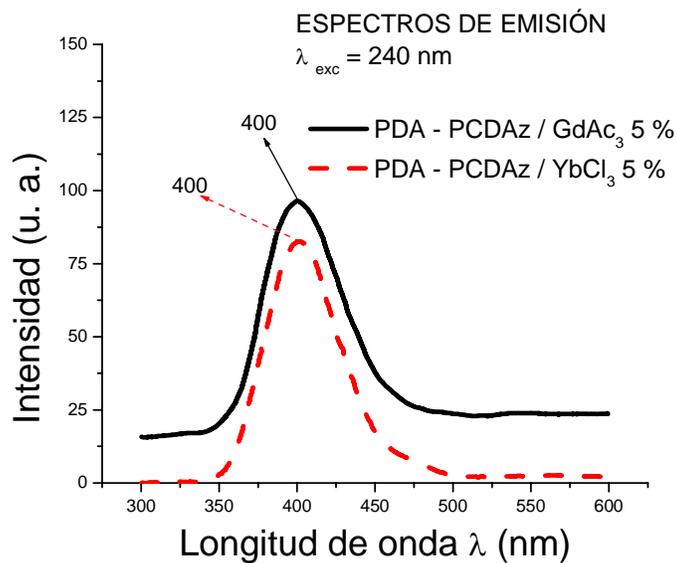


Figura 24.

Espectro de emisión de las películas azules de PDA - PCDAz con  $GdAc_3$  e  $YbCl_3$  obtenidas por moldeo por centrifugación en DMF con  $\lambda_{exc} = 240$  nm a temperatura ambiente.

### 3.8. ESPECTROS RAMAN DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS O CON REDES DE PDAs.

La espectroscopía Raman determina las señales asociadas a las vibraciones de enlaces simétricos en donde no cambia el momento dipolar, pero si la polarizabilidad. De esta manera Raman es apropiada para analizar las vibraciones de los dobles y triples enlaces de los PDAs. Los espectros Raman se efectuaron a baja y alta resolución ( $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). La mejor determinación de las bandas asignadas al triple enlace en las películas anaranjadas de PDA-PHDAz se obtuvo a baja resolución. Por otra parte, la mejor separación de las bandas Raman en las películas azules de PDA-PCDAz se obtuvo a mayor resolución. Por esta razón, los espectros Raman de las películas anaranjadas y azules se informan con las anteriores condiciones instrumentales. De esta manera, la Figura 25a muestra el espectro Raman de las muestras anaranjadas de PDA-PHDAz. Este espectro muestra que la vibración del doble enlace se presenta en  $1524 \text{ cm}^{-1}$  (0.189 eV), el cual es diferente a la vibración del doble enlace determinado en el espectro de absorción UV/Vis de estas películas (35 nm;  $1505 \text{ cm}^{-1}$  en la Figura 14). Lo anterior se explica debido a que la vibración del doble enlace observado en los espectros Raman pertenece al nivel electrónico basal, mientras que la vibración del doble enlace observada en los espectros de absorción UV/Vis pertenece al nivel electrónico excitado. La Figura 25b, muestra que la interacción de estas películas anaranjadas de PDA-PHDAz con la sal metálica de Zn no produjo un desplazamiento apreciable en las señales Raman de los dobles y triples enlaces. El mismo comportamiento ocurrió con las otras sales metálicas. La Figura 25c muestra las dos bandas adjuntas asociadas a la vibración del doble enlace de las muestras de PDA-PCDAz. Una de las bandas muestra un máximo en  $1447 \text{ cm}^{-1}$  y la otra banda en  $1515 \text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1447 \text{ cm}^{-1}$  fue producida por el acoplamiento entre la vibración del doble enlace con el modo de vibración de tijera del  $\text{CH}_2$  contiguo al enino. La banda en  $1515 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del doble enlace sin tal acoplamiento [151]. Una muestra estadística de 28 puntos seleccionados al azar de las películas azules de PDA-PCDAz mostró una dispersión amplia de los máximos de frecuencia de estas bandas, donde la primera banda presentó una dispersión de  $1446$  a  $1449 \text{ cm}^{-1}$  y la segunda banda una dispersión de  $1480$  a  $1515 \text{ cm}^{-1}$  (Un análisis más completo se hace en

el anexo B). Más aún, los máximos de las bandas asociados al triple enlace variaron de 2082 a 2107  $\text{cm}^{-1}$ . Se ha afirmado que esta variación es producida por la tensión interna entre las fases de monómero y polímero en los PDAs. De esta manera, esta tensión es mayor a bajas conversiones. Además el esfuerzo contribuye con energía adicional a la vibración y entonces la frecuencia de la señal Raman disminuye [40, 151]. De esta forma, conversiones cercanas al 100 % producirán un valor mínimo de la anchura de la banda dada por su FWHM debido a la disminución uniforme de la tensión en la película [151]. Sin embargo, las películas azules de PDA-PCDAz no irradiadas y moderadamente irradiadas (consideradas como películas a baja y alta conversión, respectivamente) mostraron un intervalo similar de dispersión en sus máximos. Esto indicó que el intervalo de la distribución de la tensión en estos poliésteres alifáticos con redes de PDAs fue similar a bajas y altas conversiones. Hay que hacer notar que estos PDAs semicristalinos son diferentes a los PDAs cristalinos analizados por Batchelder [151]. Por otro lado, una muestra estadística de 28 puntos de las películas azules de PDA-PCDAz con sal metálica de Zn al 5% mostró que la interacción con la sal metálica produjo una reorganización de la distribución de máximos de los dobles y triples enlaces, desplazando el valor medio a mayor frecuencia dentro del mismo intervalo espectral. De esta manera, se realizó un análisis estadístico t-student de los valores medios de los máximos de señales de los dobles y triples enlaces. La muestra de referencia fueron las películas azules PDA-PCDAz sin sal metálica. La muestra con que se comparó eran las mismas películas con sal metálica de Zn al 5%. Se encontró que los valores medios eran diferentes con un nivel de significancia de 0.05. Inclusive, algunas muestras de las películas azules de PDA – PCDAz con sal metálica de Zn al 5% presentaron, en su señal del triple enlace, desplazamientos Raman hasta 2118  $\text{cm}^{-1}$ . Estos desplazamientos estaban fuera del intervalo observado para las muestras azules de PDA-PCDAz de referencia, tal como se muestra en la Figura 25d. En el caso de las bandas asociadas al triple enlace, la banda de tijereteo casi desaparece, probablemente debido a la interacción de la sal metálica. Es importante aclarar que este desplazamiento a mayor frecuencia se puede asignar tanto a la disminución de la tensión en la película como a una disminución del largo efectivo de la conjugación. Como es explicado por Green y Flytzanis [73, 152], las vibraciones parecen ser importantes en la eficiencia de ONL de los PDAs. Por otro lado, se encontró que las

sales metálicas de  $GdCl_3$  y  $EuCl_3$  produjeron un menor efecto en las señales Raman de este polímero azul. Se considera también, que la mayor interacción de la sal metálica con el triple enlace está asociado a la mayor electronegatividad del triple enlace (3.29) con respecto a la electronegatividad del doble enlace (2.75) [130].

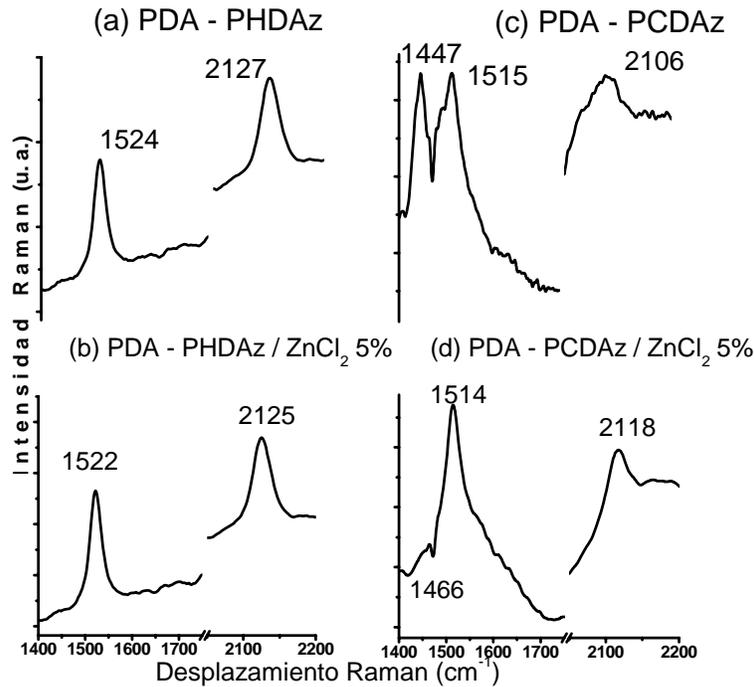


Figura 25. Espectros Raman con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz, sola y con  $ZnCl_2$  5%(a, b); y espectros Raman preresonantes de películas azules de PDA – PCDAz, muestra de referencia y con  $ZnCl_2$  5 % (c, d).

También se determinaron espectros Raman por FTIR con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm con un sistema Nicolet 800 usando un láser Nd: YAG. La Figura 26 muestra que la banda deconvolucionada asociada al triple enlace situada en  $2064\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $2074\text{ cm}^{-1}$ , es decir a mayores frecuencias. Lo anterior se asocia a la presencia de la sal metálica. Por otra parte la banda deconvolucionada en  $2094$  también se asoció al triple enlace. Sin embargo, ésta no sufrió cambio por la interacción con la sal metálica de Zn, sólo un ligero achatamiento en el máximo.

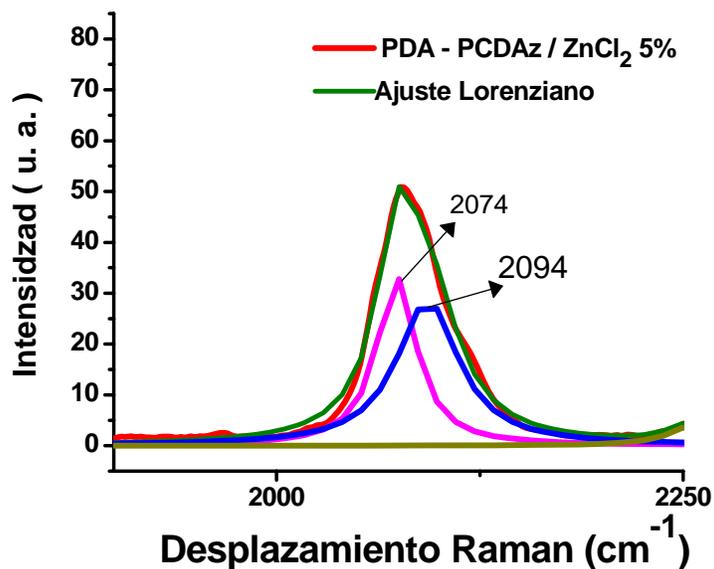
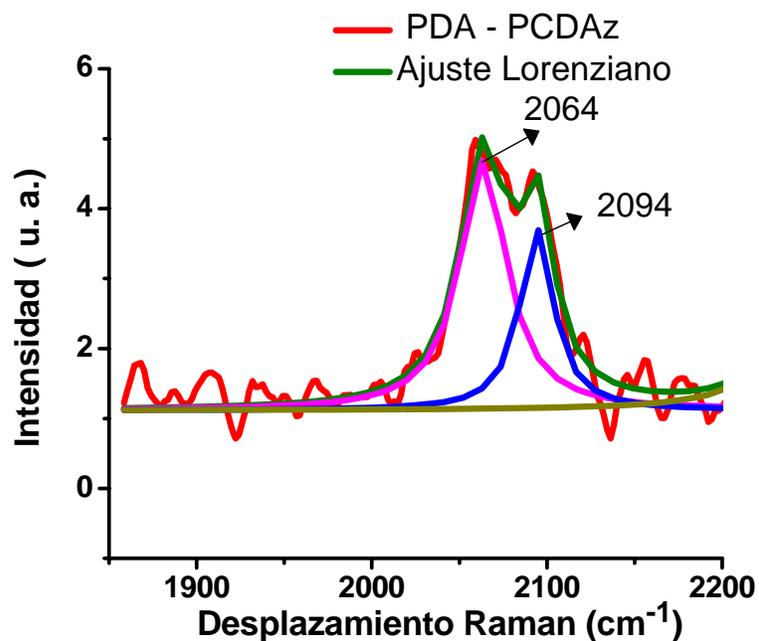


Figura 26. Deconvolución de las señales asociadas al triple enlace de los PDAs de los espectros Raman con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm de las películas azules de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5 %.

### 3.9. VALORES DE $\chi^{(3)}$ OBTENIDOS POR THG (HUELLAS DE MAKER) DE PELÍCULAS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON REDES DE PDAs.

Finalmente fue importante estudiar las propiedades ópticas no lineales de las muestras de las películas anaranjadas de PDA-PHDAz y PDA-PCDAz para clarificar si los cambios observados de los niveles energéticos fueron producidos por la presencia de las sales metálicas, como se estableció anteriormente. Debido a la alta conjugación de los polímeros de PDAs estudiados, se puede esperar una alta movilidad electrónica y la presencia de las diferentes sales metálicas puede producir fuertes perturbaciones en la nube electrónica  $\pi$ -conjugada deslocalizada. Nosotros medimos los coeficientes de cúbicos de ONL (valores de  $\chi^{(3)}$ ) de acuerdo a la técnica de THG. Las mediciones de THG se calibraron siguiendo el método estándar de huellas de Maker [153]. Una ventaja de la técnica de THG es que la respuesta de THG considera sólo la respuesta electrónica ultra rápida, de esta manera se excluyen los efectos vibracionales, orientacionales y térmicos. Al medir los patrones de Huellas de Maker de nuestras muestras, el módulo del coeficiente no lineal puede extraerse, una vez que los coeficientes no lineales del substrato y las constantes ópticas son conocidos. Por esta razón el vidrio de silica fundida ha sido elegido como referencia de ONL y como substrato respectivamente, ya que las constantes ópticas están bien conocidas y los coeficientes no lineales han sido determinados con gran precisión para las longitudes de onda usadas en los experimentos presentes [69, 153-155]. Todas las muestras de películas estudiadas fueron preparadas con una concentración mayor al 95 % w/w cuyos parámetros ópticos fueron bien conocidos también. En principio, tanto la película como el substrato contribuyen a la señal detectada de THG (la longitud focal de las lentes de afocamiento es menor a 50 mm para hacer la contribución del aire a la señal de THG despreciable [153, 154]); las dos contribuciones necesitan ser identificadas de manera separada. Más aún, ya que la película fue depositada sólo en un lado del substrato, la configuración experimental fue asimétrica desde un punto de vista geométrico y diferentes relaciones han sido desarrolladas para ajustar la configuración frontal donde el rayo fundamental entre a la película primero, o en la configuración hacia atrás, donde

las películas permanecen atrás del sustrato. Las ecuaciones para la interpretación de los patrones experimentales de las huellas de Maker han sido derivadas por diferentes autores [155-158]. En la Figura 27, mostramos un patrón de huellas de Maker típico (configuración frontal, cerca de la configuración de resonancia;  $\lambda_{\omega} = 1064$  nm,  $\lambda_{3\omega} \sim 355$  nm) de la película anaranjada de PDA-PHDAz +GdCl<sub>3</sub>, depositada en un vidrio de silica fundido de 1 mm de espesor. En la Figura 25 se muestran también los patrones de huellas generadas por el mismo sustrato. Los patrones de huellas de Maker del sistema película más sustrato, en ambas, geometrías P/entrada/P/salida- y S/entrada/P/salida, fueron remarcablemente más intensas que la del sustrato solo. Debido a las condiciones resonantes de nuestro experimento, donde la onda libre fue considerablemente absorbida por la muestra anaranjada PDA-PHDAz + GdCl<sub>3</sub> (Figura 14), la determinación del  $\chi^{(3)}$  puede ser aproximada para muestras de película bajo condiciones de resonancia (absorción) por la siguiente expresión [153, 156, 159]:

$$\chi_{Film}^{(3)} \propto \chi_S^{(3)} \left( \frac{2l_c^S}{\pi} \frac{\alpha_{3\omega}/2}{(1 - \exp(-\alpha_{3\omega} l_{Film}/2))} \right) \left( \frac{I_{3\omega}^{Film}}{I_{3\omega}^S} \right)^{1/2} \quad (30)$$

donde  $\alpha_{3\omega}$  es el coeficiente de absorción de la muestra de la película de la onda (libre) del tercer armónico ( $12.5 \times 10^3$  cm<sup>-1</sup> para las muestras anaranjadas y  $2.4 \times 10^3$  cm<sup>-1</sup> para las muestras azules, valores medios),  $l_{Film}$  representa el espesor de la películas y  $l_c^S$ , representa la longitud de coherencia del sustrato ( $\sim 6.2$   $\mu$ m).  $\chi_{Film}^{(3)}$  y  $\chi_S^{(3)}$  son respectivamente, los valores de los coeficientes cúbicos no lineales para una muestra de película dada y el sustrato de silica fundida, mientras que  $I_{3\omega}^{Film}$  and  $I_{3\omega}^S$  son las intensidades de los patrones de huellas de Maker de las muestra de la película y del sustrato, respectivamente.

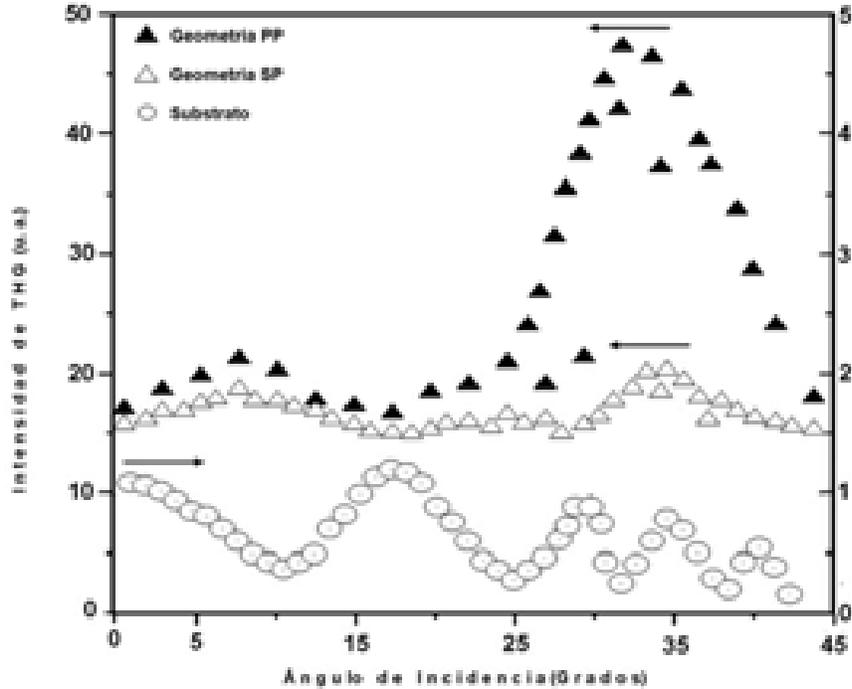


Figura 27. Mediciones de THG con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm en función del ángulo de incidencia realizadas en las películas de PDA – PHDAz con  $GdCl_3$  al 5% y el substrato de referencia (configuraciones geométricas PP y SP).

Ya que la comparación de los valores de  $\chi^{(3)}$  entre las películas de referencia y los compositos de las películas con sales metálicas es un importante hecho a investigar, para verificar los valores encontrados, se muestran en las tablas VI y VII los valores obtenidos para las películas anaranjadas de PDA – PHDAz y las películas azules de PDA – PCDAz en las geometrías de polarización PP y SP, respectivamente. Se observa en principio que el valor de  $\chi^{(3)}$  en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz es del orden de  $10^{-12}$  esu y en películas azules de PDA – PCDAz es del orden de  $10^{-13}$  esu. En general la disminución del valor de  $\chi^{(3)}$  por la sal metálica es mayor en las películas azules de PDA – PCDAz (en %) que en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz. Además se encontró que la disminución mayor fue con las sales metálicas de  $ZnCl_2$  y  $GdAc_3$ .

TABLA VI. Valores de  $\chi^{(3)}$  para el sistema de polarización PP de THG.

Película	P = PDA – PHDAz		P = PDA – PCDAz	
	$\chi^{(3)}$ / $10^{-13}$ esu	$\chi_{(P+M)}^{(3)} / \chi_{(P)}^{(3)}$	$\chi^{(3)}$ / $10^{-13}$ esu	$\chi_{(P+M)}^{(3)} / \chi_{(P)}^{(3)}$
P	23.6	1.00	6.5	1.00
P + ZnCl <sub>2</sub> 5%	19.5	0.82	4.4	0.67
P + EuCl <sub>3</sub> 5%	19.8	0.84	5.7	0.87
P + GdCl <sub>3</sub> 5%	24.2	1.03	5.7	0.87
P + GdAc <sub>3</sub> 5%	21.1	0.89	3.7	0.57
P + GdAc <sub>3</sub> 10 %	20.0	0.85	-	-
P + GdAc <sub>3</sub> 15%	13.9	0.59	-	-
P + YbCl <sub>3</sub> 5%	18.4	0.78	5.5	0.85

TABLA VII. Valores de  $\chi^{(3)}$  para el sistema de polarización SP de THG.

Película	P = PDA – PHDAz		P = PDA – PCDAz	
	$\chi^{(3)}$ / $10^{-13}$ esu	$\chi_{(P+M)}^{(3)} / \chi_{(P)}^{(3)}$	$\chi^{(3)}$ / $10^{-13}$ esu	$\chi_{(P+M)}^{(3)} / \chi_{(P)}^{(3)}$
P	25.5	1.0	8.0	1.0
P + ZnCl <sub>2</sub> 5%	11.6	0.46	2.3	0.28
P + EuCl <sub>3</sub> 5%	22.1	0.87	4.0	0.49
P + GdCl <sub>3</sub> 5%	24.8	0.97	3.9	0.48
P + GdAc <sub>3</sub> 5%	16.4	0.64	3.2	0.40
P + GdAc <sub>3</sub> 10 %	24.8	0.97	-	-
P + GdAc <sub>3</sub> 15%	15.9	0.62	-	-
P + YbCl <sub>3</sub> 5%	17.5	0.68	3.8	0.46

Con el fin de determinar la influencia de las configuraciones PP y SP en las mediciones de  $\chi^{(3)}$ , se compararon los valores de  $\chi^{(3)}$ , tal como se muestra en las Tablas VI y VII. Se encontró que los valores de  $\chi^{(3)}$  para los polímeros anaranjados y azules sin sal metálica son cercanos a 1, lo cual indica una isotropía en la generación de la respuesta no lineal. Se compararon los valores de  $\chi^{(3)}$  de los sistemas de

polarización SP y PP para las películas anaranjadas y azules de PDAs sin sal metálica. Se encontró que los valores en el sistema de polarización SP son ligeramente mayores al sistema de polarización PP. Consideramos que esto se debe a que los fenómenos no lineales se presentan cuando existe una mayor deformación de la nube electrónica y esto se observa en mayor medida cuando la respuesta no lineal se genera a 90° de la luz polarizada incidente. Por otro lado, también se observa en la tabla VIII que existe una disminución de los valores del sistema de polarización SP con respecto al sistema de polarización PP de THG, lo cual indica que la sal metálica vuelve más localizada la nube electrónica y por lo tanto se presenta una mayor anisotropía en la respuesta no lineal. De esta manera la respuesta no lineal es mayor en la misma dirección de la polarización de la luz incidente.

TABLA VIII. Relación de los valores de  $\chi^{(3)}$  para los sistemas de polarización SP y PP de THG.

Película	P = PDA - PHDAz $\chi_{sp}^{(3)} / \chi_{pp}^{(3)}$	P = PDA - PHDAz $\chi_{sp}^{(3)} / \chi_{pp}^{(3)}$
P	1.1	1.2
P + ZnCl <sub>2</sub> 5%	0.6	0.5
P + EuCl <sub>3</sub> 5%	1.1	0.7
P + GdCl <sub>3</sub> 5%	1.0	0.7
P + GdAc <sub>3</sub> 5%	0.8	0.9
P + GdAc <sub>3</sub> 10 %	1.2	-
P + GdAc <sub>3</sub> 15%	1.1	-
P + YbCl <sub>3</sub> 5%	0.9	0.7

Para comparar gráficamente las variaciones de  $\chi^{(3)}$ , en la Figura 28 se muestran de manera comparativa los coeficientes ópticos no lineales calibrados de  $\chi^{(3)}$  de las muestras seleccionadas de las películas anaranjadas de PDA - PHDAz y de las películas azules de PDA - PCDAz con las sales metálicas de GdCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub> y ZnCl<sub>2</sub> (geometría de polarización SP y PP, Figuras 28 a y b, respectivamente), de acuerdo al método de huellas de Maker descrito anteriormente.

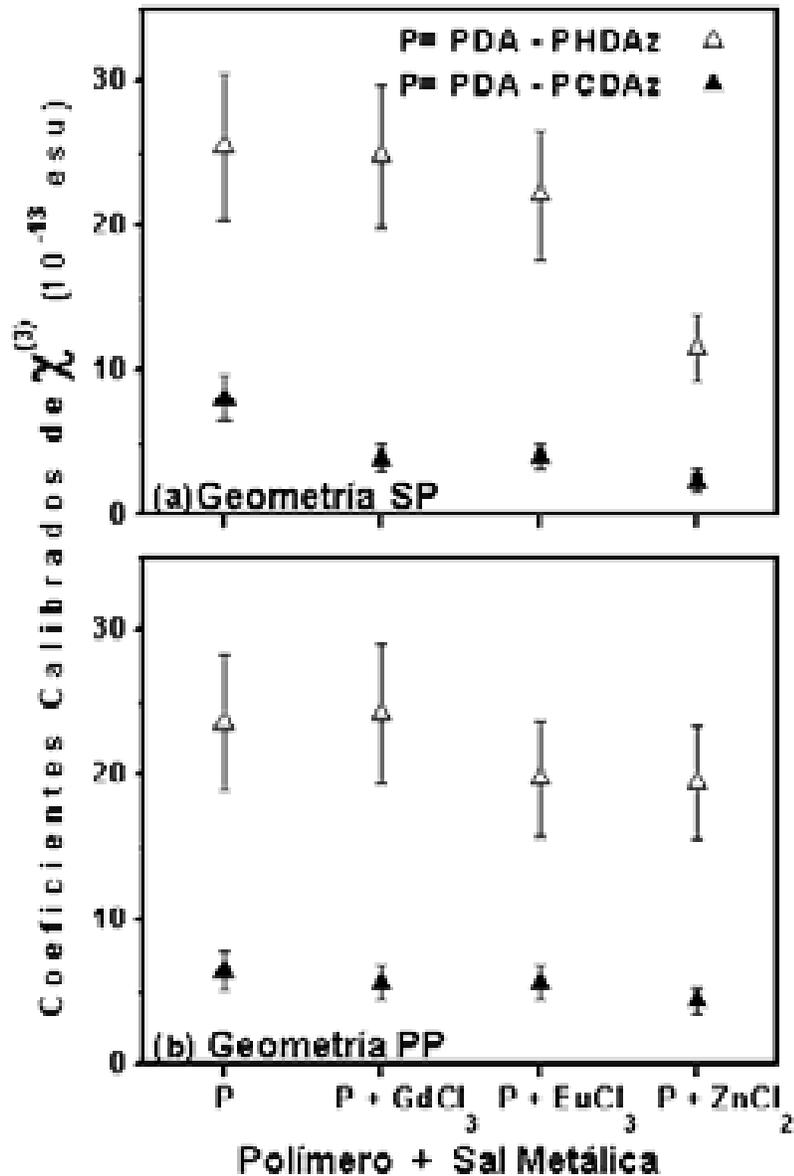


Figura 28. Valores de  $\chi^{(3)}$  para las películas anaranjadas de PDA-PHDAz y las películas azules de PDA-PCDAz. (a) Geometría de polarización SP y (b) Geometría de polarización PP. Error aproximado de 20%.

Además, en el caso de las películas azules de PDA-PCDAz, se detectaron efectos cascada y estuvieron también presentes los coeficientes degenerados  $\chi^{(3)}(-3\omega; 2\omega, \omega)$ . Es bien conocido que las no linealidades ópticas de orden menor pueden contribuir en una manera de cascada o de multietapas a las fenómenos no lineales de orden mayor

[160]. Ya que las muestras azules de PDA-PCDAz mostraron una alta absorción en la región azul-verde,  $\chi^{(3)}$  muestra un incremento resonante típico cuando ya sea la energía de los fotones a la frecuencia fundamental, o en el segundo armónico (SHG,  $\lambda_{2\omega} = 532$  nm) o en la aproximación de THG de la energía de la transición real en el material [54, 57, 161]. De manera correspondiente se puede hablar de resonancia de un fotón, dos fotones y tres fotones, respectivamente, considerando las frecuencias dobles o sencillas expresadas como sumatoria sobre estados (aproximación SOS). En particular, los coeficientes degenerados  $\chi^{(3)}(-3\omega; 2\omega, \omega)$  medidos para las muestras de PDA-PCDAz son en cualquier caso más pequeños que los coeficientes resonantes dominantes de tres fotones, libres de cascada,  $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ , observados para las películas anaranjadas de PDA - PHDAz. También se hicieron mediciones preliminares de SHG con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm y se encontró que las muestras azules presentaban señal de SHG, esto se debe a que de acuerdo al desarrollo de SOS, existen transiciones donde  $(\omega_{ng} - 2\omega) \sim 0$  con  $\lambda_{ng} = 532$  nm y por lo tanto el 5° término de la ecuación **27**, asociado a  $\beta(2\omega)$ , tiene un valor considerable.

## **CAPÍTULO 4.**

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

#### **4.1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS CON GRUPOS DIACETILÉNICOS Y DE SUS PELÍCULAS RESPECTIVAS.**

Los poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos dieron pesos moleculares bajos. Para el PHDAz su Mn fue del orden de 4800 g/mol y para el PCDAz su Mn del orden de 11488 g/mol. Es posible que los monómeros bisacetilénicos APO y APEO, con dos grupos terminales acetileno, presenten impurezas que contengan un solo acetileno terminal que al reaccionar con el polímero por acoplamiento oxidativo impidan su posterior crecimiento. Se considera que el otro grupo terminal de estas impurezas, podría ser el ácido carboxílico. Al analizar los espectros IR de los monómeros bisacetilénicos APO y APEO no se encontraron las bandas asociadas al ácido carboxílico en la zona de IR entre  $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ , tal como se muestra en las Figuras 29 y 30. Sin embargo, se encontró en el monómero bisacetilénico APEO una banda ancha en  $889\text{ cm}^{-1}$  de baja intensidad que se asoció a la vibración OH  $\delta$  oop (fuera del plano) del ácido carboxílico. Esto indicó que existe una pequeña cantidad de impureza de ácido carboxílico. Esta banda se volvió más definida cuando se sintetizó el poliéster de DA correspondiente, PCDAz. En el caso del poliéster de DA correspondiente al APO, PHDAz, la banda se presentó en  $908\text{ cm}^{-1}$  tal como se observa en la Figura 31. El aumento de la intensidad de la banda se explicó por dos posibles razones. La primera que es que el agua formada en la reacción de acoplamiento oxidativo hidrolizará al grupo éster, formando grupos carboxilo. La segunda es que el HCl en agua, utilizado para precipitar la mezcla de reacción haya producido la hidrólisis del éster hacia grupos carboxilo. Las dos anteriores razones podrían ser causa también de la disminución del grado de polimerización promedio  $X_n$  de los poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos. De esta manera, con el fin de incrementar lo máximo posible el  $X_n$  de estos polímeros, se adicionó a la mezcla de reacción de acoplamiento oxidativo una mayor cantidad de catalizador de CuCl (I) [30] y se mantuvo una temperatura baja

entre 25 – 45 °C [18]. Es conveniente aclarar que en la película de PDA - PHDAz se encontró una banda en 3464  $\text{cm}^{-1}$  (Ver anexo A), la cual asoció al alcohol producido por la hidrólisis de los ésteres, sin embargo por la presencia de la sal metálica esta banda era cubierta por el agua de la sal metálica por lo que se escogió mejor la banda en 889  $\text{cm}^{-1}$  del ácido carboxílico para corroborar la presencia de ácido.

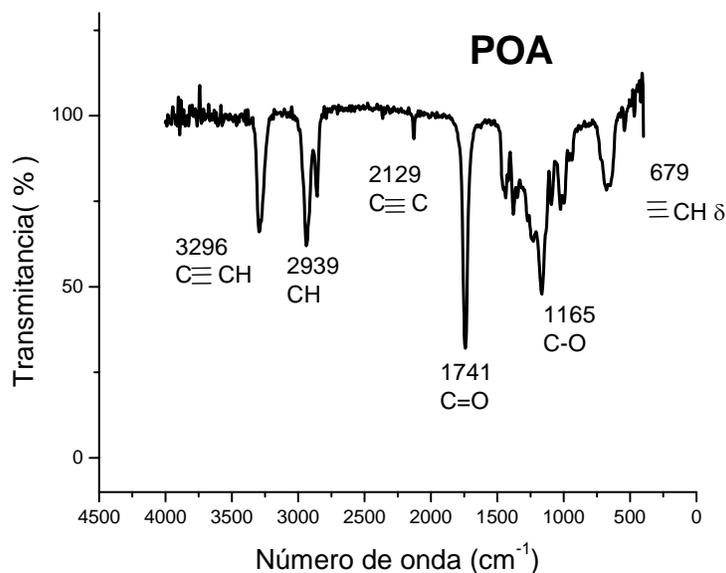


Figura 29. Monómero bisacetilénico Azelato de bis(propin-2-ilo) APO.

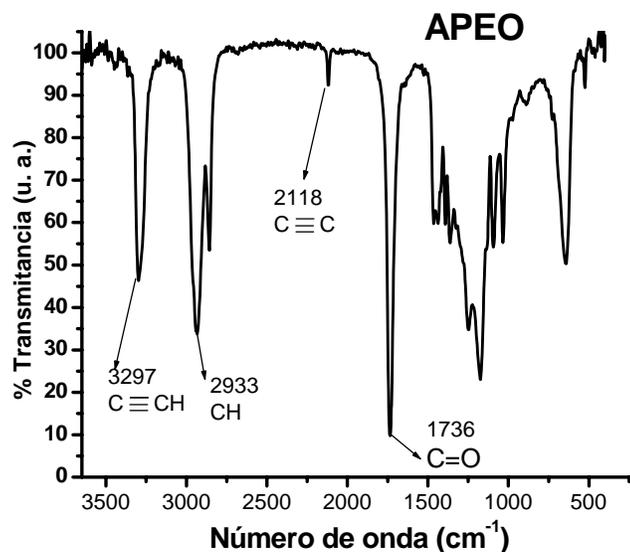


Figura 30. Monómero bisacetilénico Azelato de bis(pentin-4-ilo) APEO.

En el Anexo A se hace el análisis detallado de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero bisacetilénico APEO, del poliéster de diacetileno PCDAz y del polidiacetileno PDA – PCDAz sola y con sales metálicas. También en este anexo se hace un análisis de IR de los dos monómeros bisacetilénicos APO y APEO, y de las películas correspondientes de PDAs.

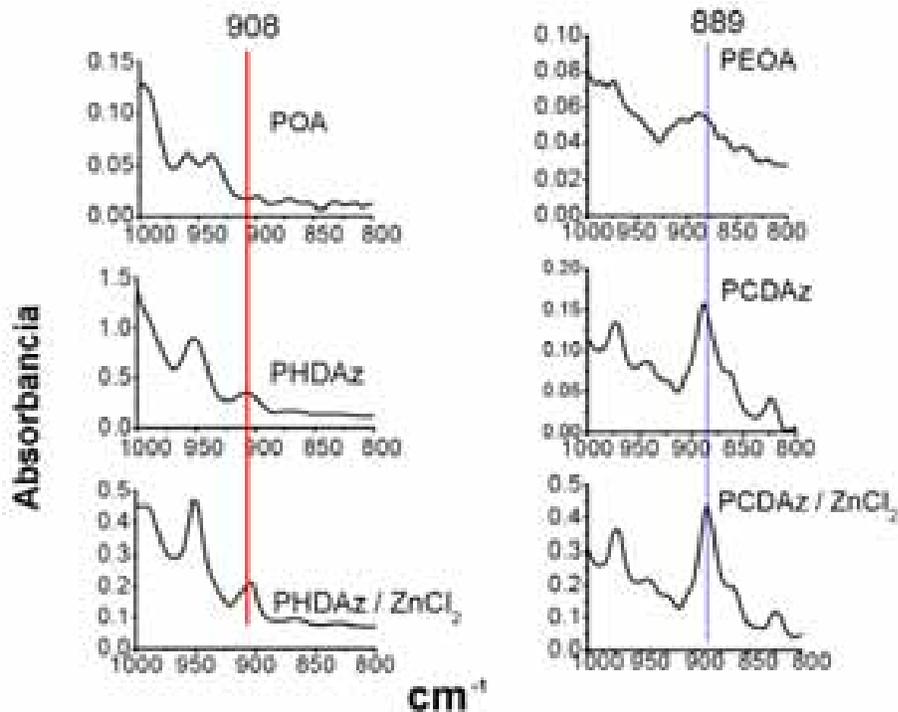


Figura 31. Bandas en IR asociadas a la presencia de ácido carboxílico en los monómeros bisacetilénicos POA y PEOA; las películas de poliéster de diacetileno PHDAz y PCDAz solas y con sal metálica de ZnCl<sub>2</sub>.

Considerando que el acoplamiento oxidativo es similar de manera estadística a la polimerización por pasos y que los monómeros bisacetilénicos son muy largos para formar macrociclos, se utilizó el desarrollo de Flory [162] y Odian [163], con la variación de que tenemos dos grupos funcionales terminales acetileno en el monómero bisacetilénico entonces la presencia de 1 % mol de impureza de monómero que tenga solo un grupo terminal de acetileno producirá un grado de polimerización promedio  $X_n$  de 200 a una conversión ideal de 100 %. Por otra parte, los diacetilenos de poliéster

obtenidos por acoplamiento oxidativo presentan valores de  $X_n$  generalmente intermedios, así por ejemplo, los diacetilenos de sebacato, presentan un  $M_n$  cercano a 25,667 lo que da un  $X_n$  de 93 ( $PM = 276.34$ ) [19]. En el caso de los diacetilenos de poliéster PHDAz y PCDAz que sintetizamos los  $M_n$  fueron de 4,735 g/mol y 11,345 g/mol, respectivamente. Si se toma en cuenta que el peso molecular de la unidad monomérica del PHDAz es de 262.30 g/mol y la del PCDAz es de 318.41 g/mol, entonces los grados de polimerización promedio  $X_n$  son de 18 y 62, respectivamente. Lo anterior indica que se obtuvieron pesos moleculares bajos por la presencia de impurezas de monómeros monofuncionales en donde la parte terminal era ácido carboxílico. Esta interferencia no sólo se da en el análisis estadístico de la polimerización por pasos, sino también por la inhibición de la reacción por la interacción del ácido carboxílico con el catalizador de CuCl, por ejemplo. La obtención de bajos pesos moleculares, sin embargo, facilitó la solubilidad de los poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos, PHDAz y PCDAz en DMF para la formación de las películas respectivas.

#### **4.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.**

La distancia entre las cadenas en el cristal formado, en varias zonas de las películas de los poliésteres alifáticos con grupos diacetilénicos, PHDAz y PCDAz, es cercana a 4 Å. Esta distancia es la indicada para la polimerización topoquímica de los diacetilenos [40]. Por eso se formaron los PDAs correspondientes y se espera que su reactividad en estas zonas sea alta [35], ya que la conversión total estará relacionada al porcentaje de cristalinidad [40, 42]. Las películas de PHDAz aumentaron su cristalinidad ligeramente con respecto al PHDAz debido al templado, ocurrido al preparar la película a 50°C durante tres horas. El difractograma respectivo indica un reacomodo del cristal, aumentando la intensidad relativa de la distancia de 3.5 Å en relación a la distancia de 4.1 Å. La adición de la sal metálica de  $GdAc_3$  15% (w/w) a la película de PHDAz provocó un reacomodo de la estructura del cristalina, incrementado

la proporción del pico en 3.5 Å con respecto al de 4.1 Å. Sin embargo, el porcentaje de cristalinidad se conservó en 30 % con respecto a la película de PHDAz sin sal metálica.

### **4.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS TÉRMICO.**

De acuerdo a la Figura 8, la temperatura de fusión del PHDAz se ve incrementada de 60 a 68 °C cuando este polímero se prepara en forma de película. Esto se debe por el templado del polímero cuando se evapora la solución a vacío y se deja 3 horas a 50 °C. Cuando se agrega  $\text{EuCl}_3$  la temperatura de fusión de estas películas disminuye a 50°C. Esta disminución está de acuerdo a la propiedad coligativa que indica que la temperatura de fusión disminuye por la presencia de impurezas. Se puede considerar también que la reacción del catión de la sal metálica con el oxígeno del carbonilo puede provocar que el complejo sea más amorfo, lo cual disminuye la cristalinidad del polímero [94]. En los polímeros de PDA – PHDAz se presentaba una temperatura de fusión cercana a los 62°C, lo que indica que hay todavía polímero de PHDAz presente sin reaccionar.

Por otra parte, se ha observado que la temperatura de las reacciones térmicas es mayor a 150 °C. La diferencia de más de 90°C entre la temperatura de fusión y la temperatura de las reacciones térmicas permite un fácil procesamiento del polímero antes de que se presente la reticulación [35]. Además la curva exotérmica del PHDAz presenta un calor de reacción de 999 J/g que es mayor a los 572 J/g de la reacción de la reticulación del PHDAz [42], por lo que se considera que en la curva exotérmica además de presentarse la reacción de reticulación existen reacciones de adicionales.

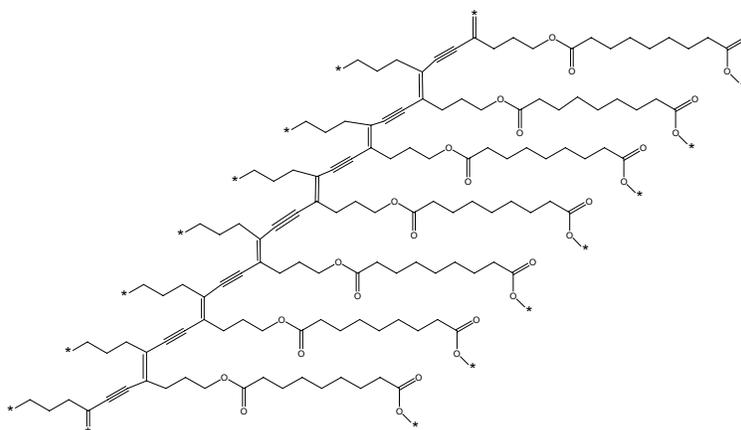
### **4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV/Vis.**

#### **A. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS.**

Se considera que se pudieron preparar soluciones de 17 g/L de PHDAz y de hasta 166 g/L de PCDAz, sin que se precipitará el polímero, debido a que tenían un peso molecular relativamente bajo y a la presencia de las cadenas alquílicas [35]. La razón de que se hayan formado películas anaranjadas en el PDA – PHDAz y películas

azules en el PCDAz depende de la planaridad en el largo de la conjugación de las películas, en donde el largo de la conjugación da el color del PDA [140, 141a, 164, 165]<sup>a</sup>. En las películas azules de PDA PCDAz la planaridad en el largo de la conjugación es mayor. El arreglo planar en las películas de PDA – PCDAz se ve facilitado por tener tres metilenos entre el grupo éster y los enlaces eninos de los PDAs tal como se muestra en el esquema 18. Estos grupos metilenos permiten una mayor flexibilidad para formar el arreglo planar de los enlaces eninos. En cambio, en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz sólo existe un grupo metileno entre el grupo éster y por tanto no permite longitudes de conjugación planares muy largas.

Para comprobar lo anterior, se calentaron las películas azules de PDA – PCDAz a 65 °C por 15 minutos, por lo que estas películas se volvieron amarillas. Lo anterior indica que el calentamiento de las películas de PDA – PCDAz provoca la distorsión de la cadena conjugada lo cual disminuye el largo de la conjugación planar efectivo de la cadena [41, 166] y por tanto la película se vuelve amarilla. Así el espectro de absorción UV/Vis de la Figura 32 muestra la formación de bandas en 486, 580 y 626 nm, las cuales le dan una coloración azul amarillento.



Esquema 18. Estructura del PDA – PCDAz con tres metilenos entre el grupo éster y los enlaces enino conjugados.

<sup>a</sup>De acuerdo a los resultados de Armitage [140] la absorción de un enino es cercana a 250 nm y también de acuerdo a la regla de Woodward – Fieser de un incremento cercano a 30 nm en el espectro de absorción-UV para alquinos y alquenos conjugados [141a], se necesitan sólo 4 unidades de PDA para obtener una coloración anaranjada y de 6 – 7 unidades de DA para obtener una coloración azul en los PDAs. Un análisis similar se hará en la sección 4.7 utilizando los conceptos de Raman. Es importante aclarar que se considera que la conjugación de los eninos es similar a la de los alquenos [164]. Por otra parte, existen otros estudios en donde se calculó que para la coloración roja se necesitan 10 unidades monoméricas y para la coloración azul, 50 unidades [165].

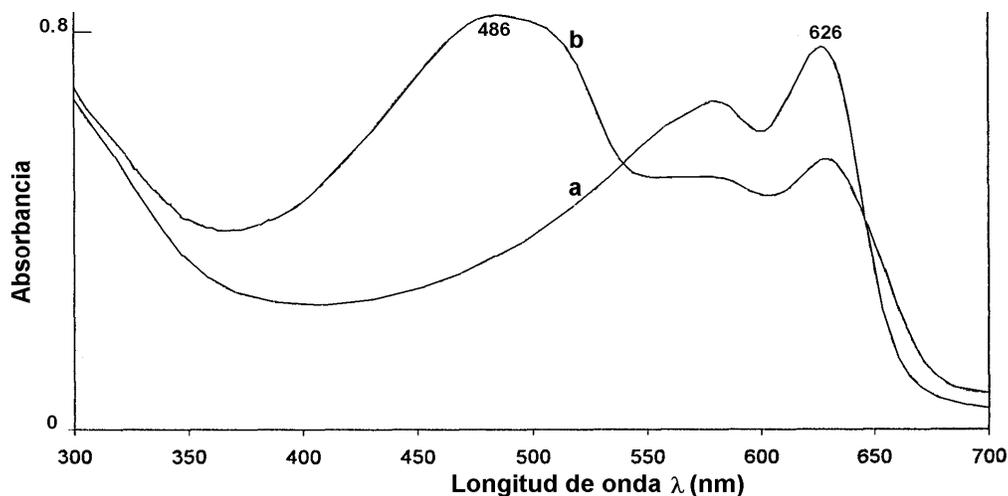


Figura 32. Películas azules de PDA - PCDAz irradiadas 15 minutos. a). Película azul de PDA – PCDAz sin calentar, b) Película azul de PDA - PCDAz calentada 15 minutos a 65 °C.

Por otro lado, la preparación de películas de PDA – PHDAz por moldeo por centrifugación produjo espectros con máximos no bien definidos como se muestra en la Figura 31. Se considera que la centrifugación de las soluciones de PHDAz para formar las películas provocó una torsión [116] de las cadenas de poliéster con grupos diacetilénicos. Esta torsión produjo que los DAs no presentaran arreglos bien ordenados. La consecuencia de estas estructuras amorfas fue no tener máximos bien definidos en PDA – PHDAz y una baja conversión.

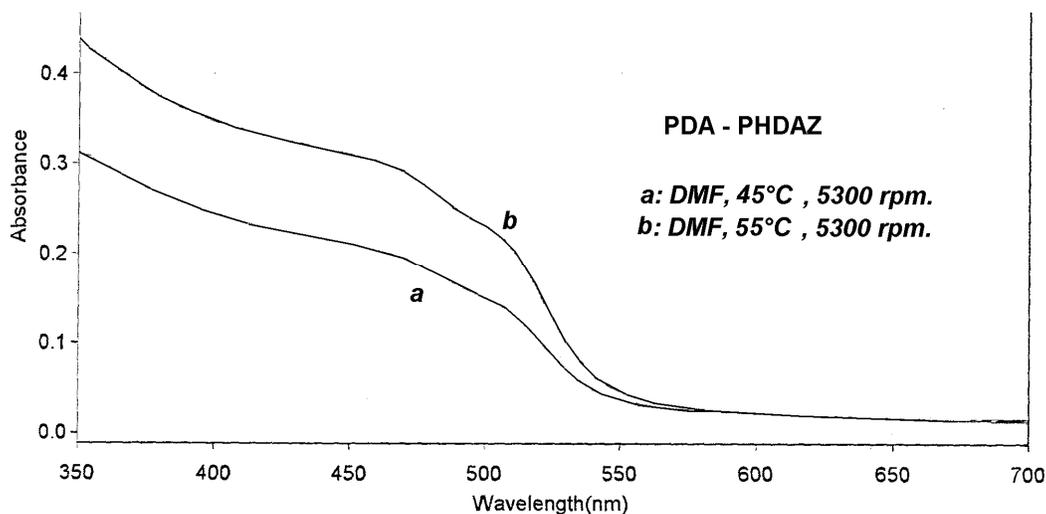


Figura 33. Películas de PDA – PHDAz obtenidas por moldeo por centrifugación.

## B. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV/Vis.

La lámpara de mediana presión de mercurio con la que se irradió presenta un intervalo de emisión de 250 a 300 nm. Ya que la fotopolimerización se efectúa en los PDAs en longitudes cercanas a 275 nm [109], las técnicas de caracterización de absorción UV/Vis y fotoluminiscencia (PL) incrementan la conversión de DAs.

El máximo en 500 nm (2.48 eV, 20000 cm<sup>-1</sup>) del espectro de absorción de la película de PDA-PHDaz corresponde a la transición excitónica 1Bu y la banda en 465 nm (2.67 eV, 21505 cm<sup>-1</sup>) corresponde a la transición vibrónica debida al acoplamiento de la transición excitónica con estiramiento de los dobles enlaces de 35 nm (0.19 eV, 1505 cm<sup>-1</sup>). La diferencia con respecto al valor teórico de 0.2 eV (1600cm<sup>-1</sup>) corresponde a la influencia de los grupos de éster alifático adicionados al doble enlace.

El espectro de absorción de la película de poliéster alifático con grupos diacetilénicos, PHDAz, antes de ser irradiada se muestra en la Figura 16. Se observa varias bandas cercanas a 250 nm con un coeficiente de absorción  $\alpha$  menor a 15000 cm<sup>-1</sup>. Cuando se irradian estas películas para formar las películas de PDA respectiva, tal como se muestra en las Figuras 14 y 15, el coeficiente de absorción  $\alpha$  se incrementa a más 20000 cm<sup>-1</sup>. En la hipótesis de absorción de cadenas cortas de PDAs lo anterior indica que la polimerización incrementa las cadenas conjugadas cortas de estructura enino, las cuales absorben cerca de 250 nm. La razón de este incremento de absorción es que las transiciones presentan mayor probabilidad de efectuarse debido a un mayor momento de transición en las cadenas cortas de PDAs que en los DAs respectivos. La asimetría de la distribución de la carga en los estados excitados de estas cadenas cortas también podría producir que las transiciones fueran más probables [140]. Lo mismo se puede decir en la hipótesis del grupo carbonilo.

Para analizar la influencia del compuesto metálico en el espectro de absorción de las películas de PDA-PHDaz se calculó el primer momento de la distribución  $\lambda^{(1)}$ , el cual esta definido como:

$$\lambda^{(1)} = \frac{\sum \lambda A}{\sum A} \quad (31)$$

Se ajustaron los datos de tal manera que sólo el espectro de absorción representativo de los PDAs se consideró para calcular  $\lambda^{(1)}$ , tal como se muestra en la Figura 34.

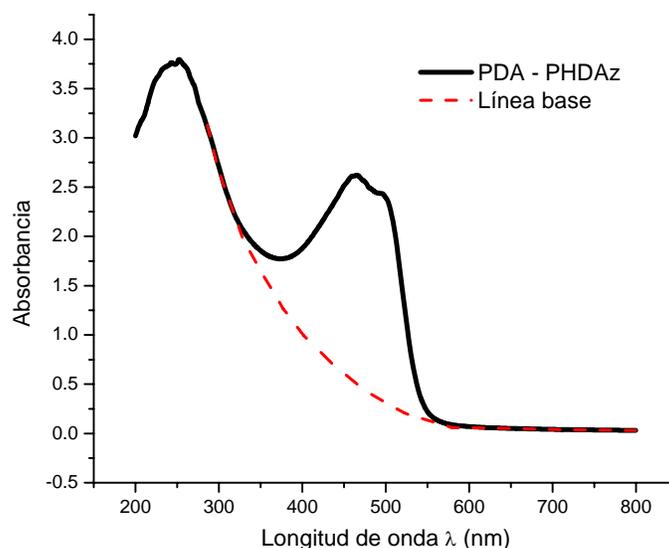


Figura 34. Colocación de la línea base para determinar el primer momento de la distribución (Sólo la absorbancia entre la línea base y el espectro de absorción de PHDAz se considera en los cálculos).

Los valores encontrados para  $\lambda^{(1)}$  para las películas de PDA-PHDAz con compuestos metálicos se dan en la tabla IX.

TABLA IX. Primer momento de la distribución de absorbancia  $\lambda^{(1)}$  de las películas de PDA-PHDAz con compuestos metálicos.

Película	$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda^{(1)}$ (nm)
PDA – PHDAz	465	463
PDA - PHDAz / ZnCl <sub>2</sub> 5 %	-	470
PDA - PHDAz / EuCl <sub>3</sub> 5 %	457	468
PDA - PHDAz / GdAc <sub>3</sub> 5 %	461	465
PDA - PHDAz / GdAc <sub>3</sub> 10%	465	471
PDA - PHDAz / GdAc <sub>3</sub> 15%	464	465
PDA - PHDAz / GdCl <sub>3</sub> 5 %	459	468
PDA - PHDAz / YbCl <sub>3</sub> 5 %	461	468

El cálculo de  $\lambda^{(1)}$  depende de la elección de los puntos de la línea base, por lo que se puede presentar una variación en varios nanómetros. Se encontró que el valor del primer momento en el PHDAz tiene un desplazamiento, en general, hacia menor energía con respecto al máximo de la banda vibrónica. Además, el que los valores de  $\lambda^{(1)}$  sean cercanos a la banda de 465 nm indica que la absorción fundamental es producto de un fenómeno vibrónico, es decir, del acoplamiento de una transición electrónica, el excitón, y la vibración del polímero. El efecto de la sal metálica fue desplazar a menores energías  $\lambda^{(1)}$ , lo que parece indicar influye en las vibraciones del material.

El espectro UV del PCDAz mostró máximos a cercanos a 580 nm ( 2.14 eV, 17241  $\text{cm}^{-1}$ ) y 627 nm (1.98 eV, 15949  $\text{cm}^{-1}$ ). La señal en 627  $\text{cm}^{-1}$  es la transición excitónica y la señal en 580  $\text{cm}^{-1}$  es la transición vibrónica. La diferencia de longitud de onda de 47 nm (0.16 eV, 1292  $\text{cm}^{-1}$ ) no se puede asignar a la transición debida al estiramiento de los dobles enlaces la cual es cercana a los 1600  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia del metal desplaza los máximos a mayor energía. Se observa un desplazamiento a mayor energía de las bandas en 580 y 627 nm principalmente por la presencia  $\text{EuCl}_3$ , después del  $\text{ZnCl}_2$  y del  $\text{GdCl}_3$ . El  $\text{YbCl}_3$  5% no provoca cambios significativos y el  $\text{GdAc}_3$  5% lo hace sólo en la banda excitónica en 627 nm, pero desplazando el máximo a menor energía. Es importante resaltar que el desplazamiento por la presencia de la sal metálica en las películas de PDA – PCDAz es menor con respecto al desplazamiento en las películas de PDA – PHDAz. Lo anterior parece indicar que la interacción del compuesto metálico con la cadena conjugada es mayor cuando la energía de absorción es mayor. El cálculo de  $\lambda^{(1)}$  para las películas de PCDAz se muestra en la tabla X:

TABLA X. Primer momento de la distribución de absorbanza  $\lambda^{(1)}$  de las películas de PDA-PCDAz con sales metálicas.

Película	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda^{(1)}$ (nm)
PDA – PCDAz	580	565
PDA – PCDAz / ZnCl <sub>2</sub> 5 %	577	563
PDA – PCDAz / EuCl <sub>3</sub> 5 %	576	556
PDA – PCDAz / GdAc <sub>3</sub> 5 %	581	574
PDA – PCDAz / GdCl <sub>3</sub> 5 %	576	564
PDA – PCDAz / YbCl <sub>3</sub> 5 %	579	570

Se observa que al contrario de las películas de PDA – PCDAz sin compuesto metálico, el primer momento  $\lambda^{(1)}$  está desplazado a mayor energía con respecto al máximo cercano de la banda vibrónica. Esto se debe a que la cola del espectro de absorción-UV, localizada a mayor energía con respecto al máximo de la banda vibrónica, es más alargada por lo que  $\lambda^{(1)}$  se desplaza a mayor energía. De todas maneras, se observa también que la transición vibrónica es la transición fundamental para esta curva de absorción. Por otra parte, se observa que las sales metálicas de GdCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> y EuCl<sub>3</sub> desplazan  $\lambda^{(1)}$  a mayores energías con respecto a las películas azules de PDA-PCDAz, en cambio las sales metálicas de GdAc<sub>3</sub> e YbCl<sub>3</sub> desplazan a menores energías. Lo anterior indica que las sales metálicas influyen de diferente manera en las vibraciones de estos materiales.

#### 4.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE FOTOLUMINISCENCIA.

En la Figura 35 se muestra el diagrama configuracional<sup>b</sup> de las transiciones de absorción y emisión de la película anaranjada de PDA – PHDAz. En este diagrama

<sup>b</sup> Las curvas de potencial electrónico basal y 1er estado electrónico excitado del diagrama configuracional se asocian a los potenciales electrónicos de los orbitales HOMO y LUMO, respectivamente.

también se presenta la emisión correspondiente al excitón autoatrapado STE. Se considera que la interacción con la sal metálica produce una diferente conformación en el estado excitado. Esta conformación causa un desplazamiento de la curva de energía potencial electrónica a valores más altos de la coordenada configuracional (Q). Este desplazamiento a mayores energías de Q provoca que las transiciones de absorción se incrementen en energía y que las transiciones de emisión decrezcan en energía. De acuerdo a los resultados de THG, la nube electrónica también se vuelve más localizada. Una nube electrónica más localizada indica una menor conjugación en el enlace del sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs. Además, una menor conjugación provoca un desplazamiento de los máximos de absorción UV de este sistema conjugado hacia mayor energía. Lo anterior se verificó en los espectros de absorción UV de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz y también en las películas azules de PDA – PCDAz. El desplazamiento a mayor energía del espectro de absorción UV, inducido por la disminución de la conjugación, se podría representar en el diagrama de coordenada configuracional de la siguiente manera. Como la curva de potencial del estado excitado incrementa su diferencia de energía con respecto al estado basal, entonces en la Figura 35 se observaría un incremento de la altura de la energía de la curva potencial electrónica del estado excitado. Es decir, no sólo hay un desplazamiento hacia mayor coordenada configuracional Q de la curva de potencial electrónico, sino también un incremento de la altura de esta curva con respecto al estado basal. Es importante aclarar que un análisis más preciso necesitaría de una simulación molecular del sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs solos y también interactuando con las sales metálicas de los PDAs.

De acuerdo a los resultados de fotoluminiscencia (PL) para las películas anaranjadas de PDA - PHDAz, se determinó que el carbonilo es la especie que emite en 394 nm. De los resultados de los espectros de absorción UV en la zona cercana al máximo de 253 nm y de los espectros de excitación con  $\lambda_{\text{emi}} = 400$  nm con máximo en 250 nm, se deduce que el carbonilo es la especie que absorbe en 253 nm y que por consiguiente emite en 394 nm.

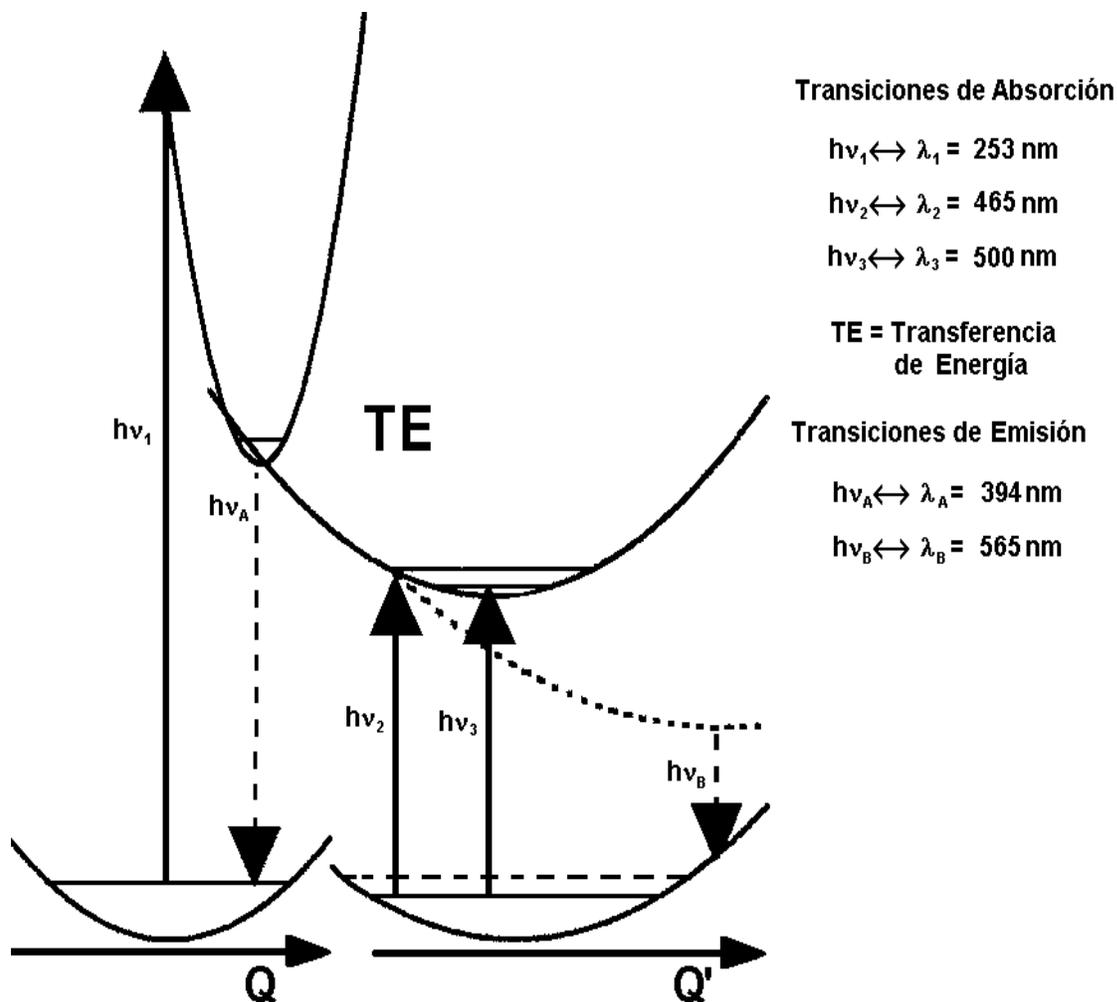


Figura 35. Diagrama configuracional del Polímero PDA – PHDAz el cual considera la curva de potencial basal, las dos curvas de potencial del estado excitado y la curva de potencial del excitón autoatrapado (curva en guiones).

En la Figura 36 se muestra el diagrama configuracional para la película azul de PDA – PCDAz. Se ha observado que las formas de las bandas de excitación con máximo cercano a 250 nm y de las bandas de emisión con máximo cercano a 394 nm son casi iguales para las películas anaranjadas de PDA – PHDAz y las películas azules de PCDAz, lo cual indica curvas de potencial semejantes tal como se indica en las Figuras 35 y 36. De esta manera la curva de potencial electrónica de alta energía se asocia al carbonilo. Por su parte, la curva de potencial electrónico a menor energía se asocia al sistema conjugado  $\pi$  de los PDAs. Los resultados de los espectros de absorción indicaron un máximo de absorción cercano a 215 nm y los resultados de los espectros

de excitación con  $\lambda_{\text{emi}} = 400$  nm indicaron un máximo en 250 nm. Lo anterior sugiere que el máximo de absorción no es el máximo de excitación para la banda de emisión del carbonilo cercana a los 395 nm. Por otra parte, se ha encontrado que las sales metálicas producen menores desplazamientos del máximo de la banda de emisión en 395 nm en las películas azules de PDA – PCDAz en comparación con el máximo de la banda de emisión correspondiente de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz. Por esta razón se considera que la curva de potencial del carbonilo de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz sufre un mayor desplazamiento de la coordenada configuracional (Q) por la interacción con las sales metálicas. Probablemente la interacción del catión de la sal metálica con el grupo carbonilo del éster en posición alílica presente en las películas anaranjadas de PDA – PHDAz provoca una mayor deformación de la configuración.

Por otra parte, se ha encontrado en los espectros Raman de las películas azules de PDA – PCDAz que la sal de  $\text{ZnCl}_2$  5% produce una menor conjugación en los enlaces dobles y triples del sistema  $\pi$  conjugado por lo que las señales Raman se desplazan a mayor energía. Este desplazamiento a mayor energía se podría representar en el diagrama de coordenada configuracional de la siguiente manera. Como el nivel de energía del estado vibracional excitado ( $\Omega$ ) del estado basal incrementa su energía, entonces en la Figura 36 la altura de la curva horizontal del estado vibracional incrementaría ligeramente su altura.

Es relevante notar que la luminiscencia de los PDAs es producida por grupos donadores de electrones, como por ejemplo OH [167] o en PDAs con grupos carbonilo C=O, por ejemplo en PDAs de poliésteres. El C=O es un cromóforo que presenta una alta deslocalización de la carga [139, 144]. Consideramos que el desorden en los PDAs produce que el OH o el C=O interactúe directamente con los enlaces  $\pi$  [168] y entonces los estados electrónicos del PDA son afectados, con un subsiguiente decremento del nivel 1Bu con respecto al nivel 2Ag, y entonces la luminiscencia se incrementa. El efecto del desorden en la cadena carbonada para incrementar la luminiscencia de los PDAs es un fenómeno reconocido [102, 106, 169]. La influencia del ambiente cercano a los enlaces conjugados se había vislumbrado por Olmsted [101].y Hattori [167].

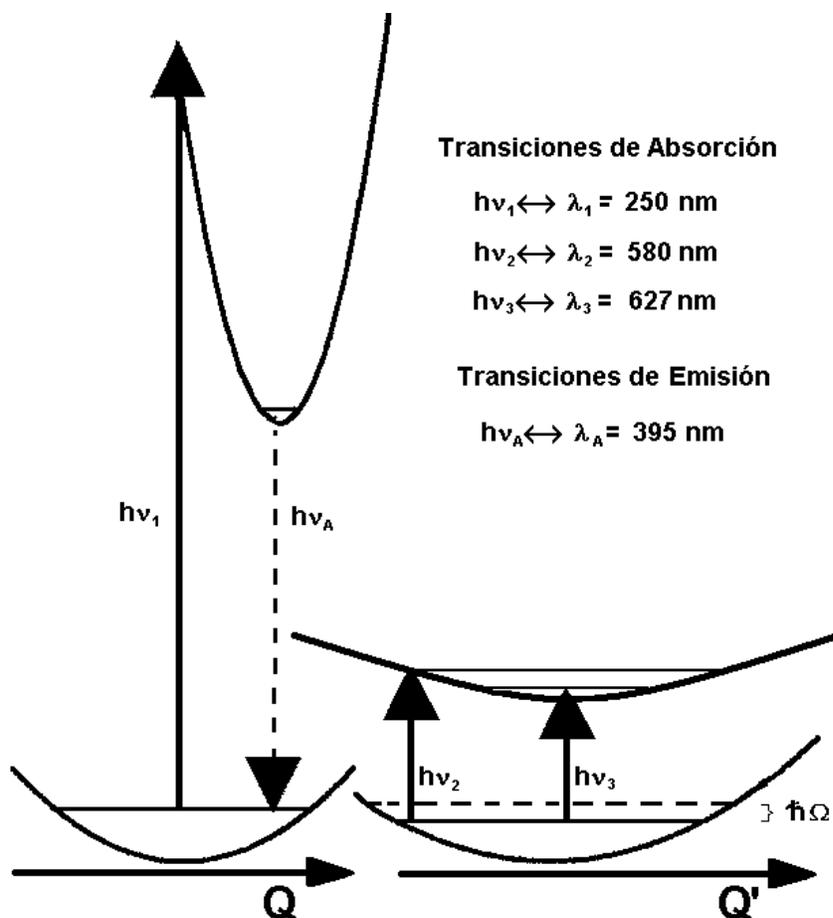


Figura 36 Diagrama Configuracional del PDA – PCDAz que describe las transiciones de excitación y de emisión.

Por otra parte, se espera que el PDA - PHDAz presente mayor luminiscencia que el PDA – PCDAz, pues a mayor longitud de cadena conjugada se tiene una fluorescencia menor [101, 166, 170, 171]. Este incremento es producido por el incremento del tiempo de transición radiativa [172] y al incremento de la energía del excitón [102, 171]. En realidad existe una relación proporcional entre estos dos factores.

Por último, consideramos que la diferente forma de los espectros de absorción y luminiscencia; el desplazamiento de Stokes de 141 nm (1.81 eV,  $14619 \text{ cm}^{-1}$ ) entre la banda de excitación en 250 nm y la banda de emisión en 394 nm; y el desplazamiento de Stokes de 99 nm (0.47 eV,  $3760 \text{ cm}^{-1}$ ) entre la banda de excitación en 467 nm y la banda de emisión en 565 nm indican que existe una diferente conformación entre los

estados excitados que absorben con respecto a los estados excitados que emiten [112].

#### 4.6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE XPS.

Los valores de concentración del metal en el polímero encontrados por XPS, en general, son mayores a la cantidad añadida a la solución de compuesto metálico por un factor de hasta 9. Esto indica que existe migración del metal a la superficie de la película. No se pudo correlacionar las composiciones atómicas a las composiciones en masa debido a que el porcentaje de oxígeno determinado por XPS era menor a la cantidad de oxígeno en el polímero original.

Cuando se utiliza DMF en las soluciones para preparar las películas de polímero con compuesto metálico, es muy posible que la DMF desplace al H<sub>2</sub>O y a los grupos cloruro de la primera esfera de coordinación del metal [90, 135]. Para los lantánidos la fórmula general sería:



De esta manera esta es la razón de que aparezca N en la composición atómica de las películas.

#### 4.7. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE RAMAN.

Las películas poliéster alifático con redes de PDAs al ser irradiadas por el láser de 532 nm presentaban espectros en Raman que tenían luminiscencia. Los valores de Raman con línea base luminiscente se habían presentado en películas de PDAs de poliéster aromático [35]. Las películas de poliéster alifático con grupos diacetilénicos antes de ser irradiadas, ya presentaban un poco de conversión al PDA respectivo. Las frecuencias de vibración de los grupos C=C y del C≡C de las películas de este polímero de DA, PHDAz, eran de 1520 y 2122 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Cuando se irradiaron estas películas las frecuencias de vibración se desplazaron ligeramente a mayor energía. Para el C=C aumentó a 1524 cm<sup>-1</sup> y para el C≡C aumentó a 2127 cm<sup>-1</sup>. Con la presencia del EuCl<sub>3</sub> la frecuencia del C=C antes y después de ser irradiada, fue de

1518 y 1524  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, es decir, aumentaba 6  $\text{cm}^{-1}$ . Este valor podría indicar la interacción del metal con el polímero, pero la incertidumbre experimental es cercana a 4  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que no son resultados concluyentes. Para el caso del  $\text{C}\equiv\text{C}$  la frecuencia se mantenía alrededor de 2126  $\text{cm}^{-1}$  antes y después de la irradiación. Es importante señalar que las frecuencias encontradas por Raman son extremadamente sensibles a esfuerzos en el cristal y al grado de polimerización [173]. Por lo anterior si se encuentran datos de estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$  por fluorescencia o por excitación, estos valores serán más representativos de las vibraciones del polímero que los datos obtenidos por Raman. Se han podido asignar algunas bandas de Raman, así la banda en 950  $\text{cm}^{-1}$  es el modo de torsión de la cadena, 1200  $\text{cm}^{-1}$  modo de estiramiento  $\text{C}-\text{C}$ , 1250  $\text{cm}^{-1}$  monómero residual o fuerte contribución de grupos colaterales [115]. En el anexo B se hace un análisis más detallado de los espectros Raman y las bandas asociadas los compuestos relacionados con el PDA – PCDAz.

Los espectros Raman de las películas de PCDAz mostraron una mayor cantidad de bandas debido a que la longitud de 532 del láser incidente estaba cercana a la resonancia vibrónica de 538 nm. De esta manera se obtenía un espectro Raman preresonante en donde estaban presentes vibraciones polarizadas, despolarizadas e inversamente despolarizadas [174]. Además las frecuencias de vibración de los dobles y triples enlaces de las películas azules de PDA – PCDAz están a menor energía que las frecuencias de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz. Lo anterior se asocia al menor orden de enlace en los polímeros azules debido a la mayor conjugación de los enlaces  $\pi$  [112, 130]. Inclusive se puede calcular las unidades conjugadas en el PDA ( $n_{\text{eff}}$ ) a partir de la frecuencia del desplazamiento Raman por medio de la siguiente ecuación: [164]

$$\nu(n_{\text{eff}}) = 1459 + 360/(n_{\text{eff}} + 0.5) \quad (33)$$

Donde  $n_{\text{eff}}$  es el número de unidades de monómero en los PDAs que presentan conjugación. De esta manera se obtuvo de acuerdo a la Figura 25, que el PDA – PHDAz tiene 5 unidades conjugadas y PDA – PCDAz 7 unidades conjugadas con cierta concordancia con los resultados de la sección 4.4.A.

#### 4.8. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE THG.

En las mediciones de los valores de  $\chi^{(3)}$  de las películas anaranjadas de PDA-PHDaz y azules de PDA-PCDAz de referencia, se encontró que estas fueron casi iguales para las geometrías de polarización SP y PP en las mediciones de THG. Sin embargo, a medida que las sales metálicas fueron añadidas, la configuración SP dio la máxima variación de los coeficientes de  $\chi^{(3)}$  por la interacción de los PDAs con las sales metálicas. Esto indica que la sal metálica provoca una nube electrónica más localizada y la mayor respuesta fue en la misma dirección que la polarización del rayo incidente fundamental (geometría de polarización PP, en este caso).

De acuerdo a la teoría, se espera que los valores de  $\chi^{(3)}$  sean mayores cuando se tiene una menor brecha óptica de acuerdo a la siguiente relación [79]:

$$\chi^{(3)} \propto \frac{1}{Eg^6} \quad (34)$$

De esta manera, se esperaría que las películas azules de PDA – PCDAZ dieran mayores valores de  $\chi^{(3)}$  que las películas anaranjadas de PDA – PHDAz por absorber a mayor longitud de onda ( $Eg$  menor). Sin embargo, los valores mayores de  $\chi^{(3)}$  se encontraron en las muestras anaranjadas de PDA – PHDAz, lo cual se asignó a una mayor concentración de los PDAs en estas películas y probablemente a un incremento de la deslocalización de sistema electrónico  $\pi$ , causado por los grupos éster alílicos [140]. Este incremento de la deslocalización también provocó una mayor asimetría de la nube electrónica  $\pi$ -conjugada, lo cual causó que algunas transiciones prohibidas llegaran a ser permitidas y entonces, los coeficientes de absorción y de  $\chi^{(3)}$  pudieran ser incrementadas. Los últimos fenómenos llegaron a ser más relevantes para los experimentos de THG en donde más niveles de energía están envueltos. Los valores de  $\chi^{(3)}$  de las películas anaranjadas de PDA - PHDAz en la geometría de polarización

SP fueron  $25.5 \times 10^{-13}$  esu ( $3.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{V}^2$ ) y  $8.1 \times 10^{-13}$  esu ( $1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ), respectivamente. Los valores de  $\chi^{(3)}$  de los compositos disminuyeron a  $11.6 \times 10^{-13}$  esu, esto significa un decremento por un factor de 3. Por otro lado, los valores de  $\chi^{(3)}$  de las películas azules de PDA-PCDAz decrecieron más que este factor por la interacción con las sales metálicas. En este caso la sal de Zn provocó otra vez el decremento más apreciable a  $2.3 \times 10^{-13}$  esu; esto significa un decremento por un factor cercano a 3.

Los bajos valores de estas películas comparados con los obtenidos para otros PDAs con grupos ésteres ( $10^{-10}$  esu) [68] son explicados por las condiciones de resonancia ( $\lambda_{\text{incidente}} = 532 \text{ nm}$ ) utilizadas en ese trabajo y a las diferentes estructuras de los PDAs. La técnica utilizada fue Mezclado de Cuatro Ondas Degenerada (DFWM), la cual usualmente da una menor precisión en los valores obtenidos. Así por ejemplo, para soluciones de poliésteres alifáticos con redes de PDAs similares y que tienen coloración roja se han encontrado valores del orden de  $10^{-12}$  esu a  $\lambda_{\text{incidente}} = 532 \text{ nm}$  [175], valores que concuerdan a los presentados en este trabajo. Asimismo, para cristales del PDA – PTS se obtuvieron valores de  $9 \times 10^{-9}$  esu a  $\lambda_{\text{incidente}} = 651.5 \text{ nm}$  y  $5 \times 10^{-10}$  esu a  $\lambda_{\text{incidente}} = 701.5 \text{ nm}$  [176]. Estos altos valores se deben a la alta concentración de PDAs en los cristales de PDA – PTS, concentración que es mucho mayor a la concentración presente en las películas de PDAs de poliéster obtenidas en este trabajo.

Consideramos que el decremento de la respuesta de ONL de estos polímeros causada por las sales metálicas fue debido a la presencia de cationes y aniones los cuales interfieren con la deslocalización de la nube electrónica de los PDAs. Las menores variaciones de los valores de  $\chi^{(3)}$  aparecieron para las películas anaranjadas de PDA-PHDAz y es asignado a un efecto de contrabalanceo debido al incremento en la deslocalización de los electrones  $\pi$  cuando el ion metálico fue coordinado con el carbonilo de los grupos éster en posición alílica a los eninos como muy probablemente ocurre en las películas anaranjadas de PDA - PHDAz. Adicionalmente, la carga nuclear efectiva ( $Z$ ) del catión  $\text{Zn}^{2+}$  y su radio iónico  $r$  produjo un potencial iónico  $\phi (=Z/r)$  mayor

[126] que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  y entonces la perturbación en la polarización de la nube electrónica de los PDAs fue mayor. Se observó también que el ión  $\text{Yb}^{3+}$  disminuyó  $\chi^{(3)}$  en un porcentaje mayor que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ , esto se asoció a que presenta un ligero potencial iónico mayor. Se puede mejorar los cálculos si se utilizan los potenciales electrostáticos obtenidos por métodos *ab initio* [177]. Por otra parte, se encontró para el  $\text{GdAc}_3$  una mayor disminución del valor de  $\chi^{(3)}$  que para el  $\text{GdCl}_3$ . Lo anterior se asoció a la deslocalización de la carga electrónica negativa en los iones carboxilatos, lo cual interfirió en una mayor proporción en la deslocalización de la nube electrónica que el efecto causado por los aniones cloruros.

# CAPÍTULO 5.

## CONCLUSIONES.

La adición de sales metálicas a películas de PDAs de poliéster causó la interacción de las sales metálicas con el sistema  $\pi$  conjugado y los grupos éster de estos polímeros. La sal metálica provocó una mayor localización de la carga en el sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs. Esta interacción se correlacionó y verificó experimentalmente en los espectros de absorción UV/Vis, fotoluminiscencia, Raman y THG. En particular la THG indicó una mayor localización de la nube electrónica en los enlaces conjugados de los PDAs. Por su parte, la interacción de la sal metálica con el grupo carbonilo de los ésteres se determinó por IR.

Con respecto a las sales metálicas, las características del ión metálico como radio iónico  $r$  y la carga nuclear efectiva  $Z$  tuvieron una influencia en su interacción con estos PDAs. Se podría decir entonces de que un mayor potencial iónico  $\phi(=Z/r)$ , o más bien, una mayor densidad de carga  $\rho_e (=Z/r^3)$  de los cationes de las sales metálicas provoca una mayor localización de la nube electrónica y por tanto disminuye la polarizabilidad en los PDAs, y en consecuencia puede afectar también sus propiedades de ONL. A través de mediciones de THG, esta hipótesis fue verificada y los valores de  $\chi^{(3)}$  decrecieron por la interacción de los PDAs de poliéster con las sales metálicas, donde las geometrías de polarización SP y PP indicaron una fuerte localización de la nube electrónica. Además, se encontró que si el grupo éster estaba en la posición alílica a los enlaces conjugados de los PDAs, la interacción del ion metálico con el grupo carbonilo incrementaba la conjugación con los enlaces del sistema  $\pi$  conjugado de los PDAs. Por esta razón las propiedades de ONL disminuían en menor proporción que en los PDAs donde el grupo éster no estaba en posición alílica. Sin embargo, no se cumplió el objetivo de la tesis de incrementar los valores de ONL, pero se pudo vislumbrar el mecanismo por el cual se pueden incrementar estas propiedades. Por otro lado, se encontró que la formación del excitón autoatrapado (STE) en PDAs de poliéster dependió del acoplamiento vibrónico entre las transiciones excitónicas y la vibración del doble enlace. La formación del STE en los PDAs también fue afectada por la interacción

de las sales metálicas. De esta manera, el espectro de emisión del STE mostró un desplazamiento a menor energía y/o un decremento en intensidad.

### 5.1. TRABAJO FUTURO.

Utilizando la metodología encontrada en este trabajo, se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis, IR y Raman de poliamidas aromáticas de PDAs con sales metálicas. Los espectros IR de las poliamidas aromáticas con las sales metálicas presentó un ensanchamiento de las bandas de IR. Sabiendo que las vibraciones afectan la ONL, se espera que las propiedades de ONL sean afectadas por estas sales metálicas. Se encontró además que el ión de Gd provoca un ligero desplazamiento estadístico de las señales Raman a menor energía, lo cual podría indicar que con este ión se podría aumentar las propiedades de ONL. Se tiene planeado preparar películas homogéneas y transparentes de estos PDAs con sales metálicas y así poder medir sus propiedades de ONL:

PDAs con una cristalinidad cercana al 100% presentan un valor de  $\chi^{(3)}$  mayor que los PDAs amorfos. Sin embargo, la cristalinidad en los PDAs no permite la preparación de películas transparentes. Por esta razón se han preparado películas de PDAs de uretano cristalinos dispersos en polímeros anfitriones amorfos con grupos uretano. La concentración de los PDAs cristalinos ha sido menor al 20% y se han obtenido películas transparentes. Se espera agregar las sales metálicas a estas películas, y como los PDAs dispersos son cristalinos, se espera que el efecto de las sales metálicas sobre los valores de  $\chi^{(3)}$  sea mayor.

Se encontró que un catión de transición con un bajo potencial iónico es el  $\text{Ag}^{1+}$  con una baja carga positiva y un radio iónico relativamente grande. Es así que el  $\text{Ag}^{1+}$  es un ácido blando que puede interaccionar con una base blanda como son los enlaces  $\pi$  de los PDAs. Otro catión es el  $\text{Y}^{3+}$  que tiene características de ácido duro que le permite aceptar la carga de las bases duras. Además el  $\text{Y}^{3+}$  tiene además orbitales d vacíos no apantallados por los orbitales 5s y 5p como los lantánidos, por lo que se puede contrastar su comportamiento con estos cationes.

Con respecto a los lantánidos se encontró que el lantánido con menor potencial iónico es el lantano  $\text{La}^{3+}$  con una baja carga nuclear efectiva y un radio iónico mayor al de los demás lantánidos. También es conveniente utilizar el catión  $\text{Eu}^{2+}$  el cual es un ácido blando que puede interaccionar con los enlaces  $\pi$  del sistema conjugado de los PDAs o con los enlaces  $\pi$  del anillo aromático de las PDAs de amidas aromáticas.

Por lo anterior se recomienda efectuar experimentos con los cationes  $\text{Ag}^{1+}$ , y  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Y}^{3+}$  en ese orden de relevancia.

La verificación más contundente de que el carbonilo produce la banda de emisión a 394 nm sería medir la eficiencia cuántica de la luminiscencia antes y después de irradiar las películas de poliéster con grupos diacetilénicos. Se podría realizar con el PHDAz o con el PCDAz. Si la eficiencia cuántica no cambia apreciablemente, entonces es el carbonilo el que emite. Si cambia en una gran proporción, serían entonces las cadenas cortas de los PDAs las que emitirían.

Los espectros de alta resolución  $^{13}\text{C}$  en fase gel de las películas de PDA – PHDAz y PDA – PCDAz solas y con sales metálicas no mostraron las señales características de dobles enlaces y triples enlaces de los PDAs. Se ha encontrado que si el solvente no produce que las cadenas se muevan entonces no aparecen sus señales en RMN  $^{13}\text{C}$  [178, 179]. De esta manera se recomienda utilizar DMF o DMSO deuterados a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  para que aparezcan las señales de acetileno y triples enlaces y se pueda observar el efecto de las sales metálicas en los enlaces conjugados de los PDAs. Por otra parte, el efecto de las sales metálicas en los PDAs se puede analizar por medio de sus tiempos de relajación  $T_1$  [178, 180] por lo que se recomienda medir  $T_1$ .

Los lantánidos  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  son paramagnéticos y su señal se puede detectar por EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica). Por lo que se sugiere hacer mediciones de EPR para observar si la interacción de los lantánidos con los PDAs, produce una modificación de su señal en EPR.

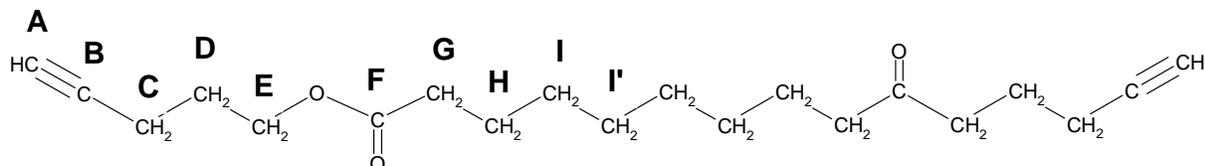
Es recomendable intentar analizar el fenómeno Raman por medio de láser pulsado para analizar la variación de la vibración a través del tiempo, y así poder determinar, por ejemplo, con mayor claridad la vibración asociada al acoplamiento de la vibración del metileno acoplado al doble enlace. Por esta razón el método CARS (Espectroscopía de Dispersión Raman Antiestokes Coherente) es el conveniente [172, 181, 182]

# ANEXO A.

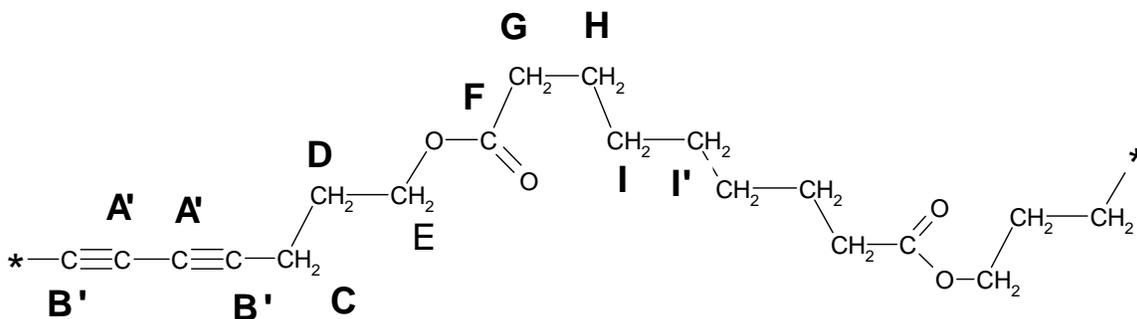
## CARACTERIZACIÓN POR RMN $^1\text{H}$ , RMN $^{13}\text{C}$ E IR DE MONÓMEROS BISACETILÉNICOS, PELÍCULAS DE DAs Y PDAs.

### A. 1. ANÁLISIS POR RMN $^1\text{H}$ .

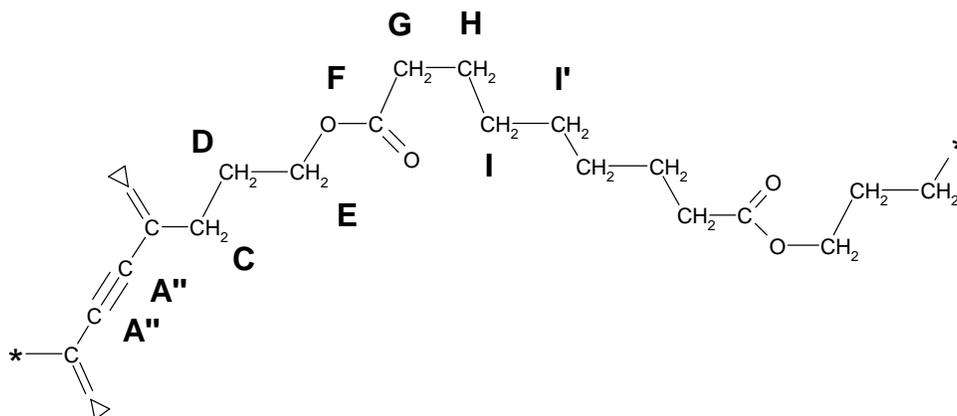
#### APEO



#### PCDAz



#### PDA - PCDAz



Esquema 19. Asignación de bandas para RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero bisacetilénico APEO, del diacetileno PCDAz y del polidiacetileno PDA - PCDAz.



Figura 37. RMN  $^1\text{H}$  del monómero bisacetilénico Azelato del bis (4-pentin-4-ilo) APEO, del poliéster de diacetileno PCDAz y de las películas sólidas de PDA –PCDAz sola y con  $\text{EuCl}_3$  5 % ó con  $\text{GdCl}_3$  5%.

RMN  $^1\text{H}$  APEO (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) [183]<sup>a</sup>:  $\delta$  4.09 (t,  $^3J_{\text{ED}} = 6.45$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{E}}$ ); 2.22 (c,  $^4J_{\text{CA}} = 2.93$  Hz,  $^3J_{\text{CD}} = 7.03$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 2.22(t,  $^3J_{\text{GH}} = 7.62$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.91(t,  $^4J_{\text{AC}} = 2.93$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{A}}$ ), 1.77 (q,  $^3J_{\text{DE}} = 6.45$  Hz,  $^3J_{\text{DC}} = 7.03$ , 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.54 (q,  $^3J_{\text{HI}} = 7.03$  Hz,  $^3J_{\text{HG}} = 7.62$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 1.24 (q,  $^3J_{\text{IH}} = ^3J_{\text{II}'} = 7.03$  Hz, 3H,  $\text{H}^{\text{I}}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  PCDAz (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.13 (q,  $^3J_{\text{ED}} = 6.04$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{E}}$ ); 2.34 (c,  $^3J_{\text{CD}} = 6.55$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 2.28(t,  $^3J_{\text{GH}} = 7.55$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.83 (q,  $^3J_{\text{DE}} = 6.04$  Hz,  $J_{\text{DC}} = 6.55$ , 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.59 (q,  $^3J_{\text{HI}} = 7.05$  Hz,  $^3J_{\text{HG}} = 7.55$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 1.30 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{I}}$ ).

<sup>a</sup> Los valores de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  se reportan en relación a la señal de cloroformo de acuerdo a [183].

RMN  $^1\text{H}$  PDA - PCDAz (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.09 (t,  $^3J_{\text{ED}} = 5.04$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{E}}$ ); 2.31 ( $^3J_{\text{CD}} = 6.04$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 2.25 (t,  $^3J_{\text{GH}} = 6.55$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.80 (q,  $^3J_{\text{DE}} = 5.04$  Hz,  $^3J_{\text{DC}} = 6.04$ , 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.56 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 1.27 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{I}}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  PDA - PCDAz /  $\text{EuCl}_3$  5% (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.10 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{E}}$ ); 2.30 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 2.26 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.80 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.56 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 1.27 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{I}}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  PDA - PCDAz /  $\text{GdCl}_3$  5% (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.13 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{E}}$ ); 2.34 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{C}}$ ), 2.28 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{G}}$ ), 1.83 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{D}}$ ), 1.59 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{H}}$ ), 1.29 (s, 3H,  $\text{H}^{\text{I}}$ ).

## A. 2. ANÁLISIS POR RMN $^{13}\text{C}$ .

RMN  $^{13}\text{C}$  APEO (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  173.36 (C=O, 1C,  $\text{C}^{\text{F}}$ ); 82.43 ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{A}}$ ), 68.52 ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 62.16 (O- $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{E}}$ ), 33.62 (O=C- $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 28.34 ( $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{I}}$ ), 27.00 (1 $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ); 24.29 ( $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{H}^{\text{b}}}$ [184]), 14.63 ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ - $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{C}}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  PCDAz (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  173.90 (C=O, 1C,  $\text{C}^{\text{F}}$ ); 76.50 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{B}'^{\text{c}}}$ [185]), 69.31 ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{B}}$ ), 66.14 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{A}'}$ ), 63.04 (O- $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{E}}$ ), 34.41 (O=C- $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{G}}$ ), 29.24 ( $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{I}}$ ), 27.78 ( $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{D}}$ ); 25.16 ( $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{H}}$ ), 16.38 ( $\text{CH}_2$ , 1C,  $\text{C}^{\text{C}}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  PDA - PCDAz (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  173.97 (C=O, 1C,  $\text{C}^{\text{F}}$ ); 76.44 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{B}'^{\text{d}}}$ ), 66.10 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ , 1C,  $\text{C}^{\text{A}'}$ ), 63.00 (O- $\text{CH}_2$ , 1C,

<sup>b</sup> Según Kühling [18] el carbono  $\text{C}^{\text{H}}$  tiene los valores de  $\text{C}^{\text{I}}$ , pero de acuerdo a Bovey [184], Hernández-López [32] y al análisis de HETCOR que realizamos, el valor de  $\text{C}^{\text{H}}$  es 24.65 ppm en vez de ser 28.71 ppm, valor que corresponde a  $\text{C}^{\text{I}}$ . Así se encuentra que la secuencia de  $\text{C}^{\text{D}}$ ,  $\text{C}^{\text{H}}$ ,  $\text{C}^{\text{I}}$  en RMN  $^1\text{H}$  se cambia por la secuencia  $\text{C}^{\text{I}}$ ,  $\text{C}^{\text{D}}$ ,  $\text{C}^{\text{H}}$  en RMN  $^{13}\text{C}$ .

<sup>c</sup> Está reportado que el  $\text{C}^{\text{B}'}$  del triple enlace  $-\text{C}^{\text{B}'}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^{\text{B}'}$  de los DAs está en el rango de 73 y 78 ppm [26, 32, 43, 185]. En el caso del PHDAz lo encontramos en 73.8 ppm.

<sup>d</sup> Las señales de A' y B' se presentan en el análisis del PDA debido a que el  $\text{CDCl}_3$  utilizado para formar la fase gel no produjo la movilidad de las cadenas de polidiacetileno, pero sí del diacetileno DA residual. Por esta razón las señales del doble enlaces B'' y del acetileno A'' no aparecen, pero sí las señales A' y B' de los acetilenos del diacetileno.

$C^E$ ), 34.43 (O=C-CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>G</sup>), 29.16 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>I</sup>), 27.70 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>D</sup>); 25.09 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>H</sup>), 16.29(CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>C</sup>).

RMN <sup>13</sup>C PDA – PCDAz/ EuCl<sub>3</sub> 5% (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 173.90 (C=O, 1C, C<sup>F</sup>), 76.40 (C≡C -C≡C, 1C, C<sup>B'</sup>), 66.06 (C≡C- C≡C, 1C, C<sup>A'</sup>), 62.95 (O-CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>E</sup>), 34.39 (O=C-CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>G</sup>), 29.13 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>I</sup>), 27.67 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>D</sup>); 25.06 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>H</sup>), 16.25 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>C</sup>).

RMN <sup>13</sup>C PDA – PCDAz/ GdCl<sub>3</sub> 5% (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 174.02 (C=O, 1C, C<sup>F</sup>), 76.49 (C≡C -C≡C, 1C, C<sup>B'</sup>), 66.13 (C≡C- C≡C, 1C, C<sup>A'</sup>), 63.04 (O-CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>E</sup>), 34.48 (O=C-CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>G</sup>), 29.23 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>I</sup>), 27.76 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>D</sup>); 25.15 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>H</sup>), 16.34 (CH<sub>2</sub>, 1C, C<sup>C</sup>).

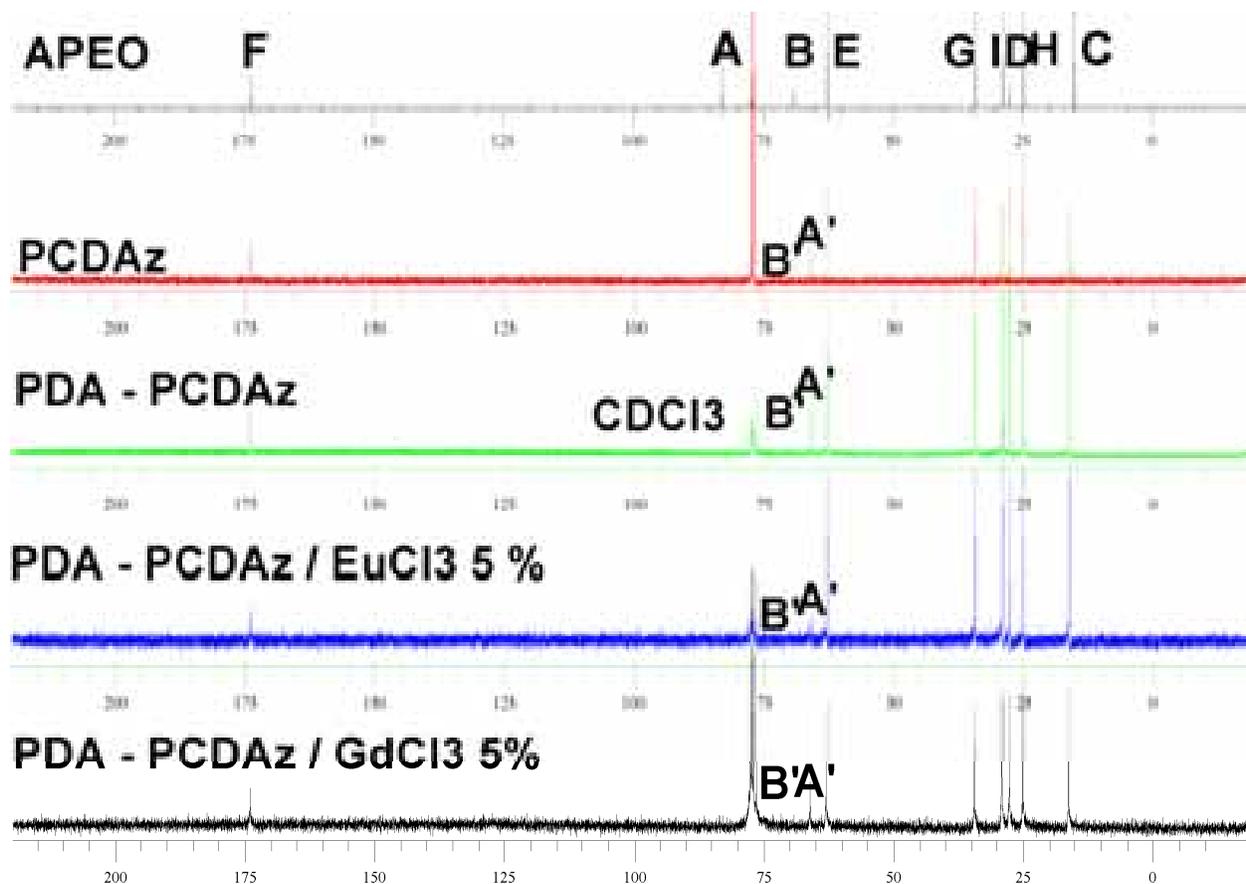


Figura 38. RMN <sup>13</sup>C del monómero bisacetilénico Azelato del bis (4-pentin-4-ilo) APEO, del poliéster de diacetileno PCDAz, de las película sólidas de PDA – PCDAz sola, y con EuCl<sub>3</sub> 5% ó GdCl<sub>3</sub> 5% (Intervalo de 220 a - 19 ppm).

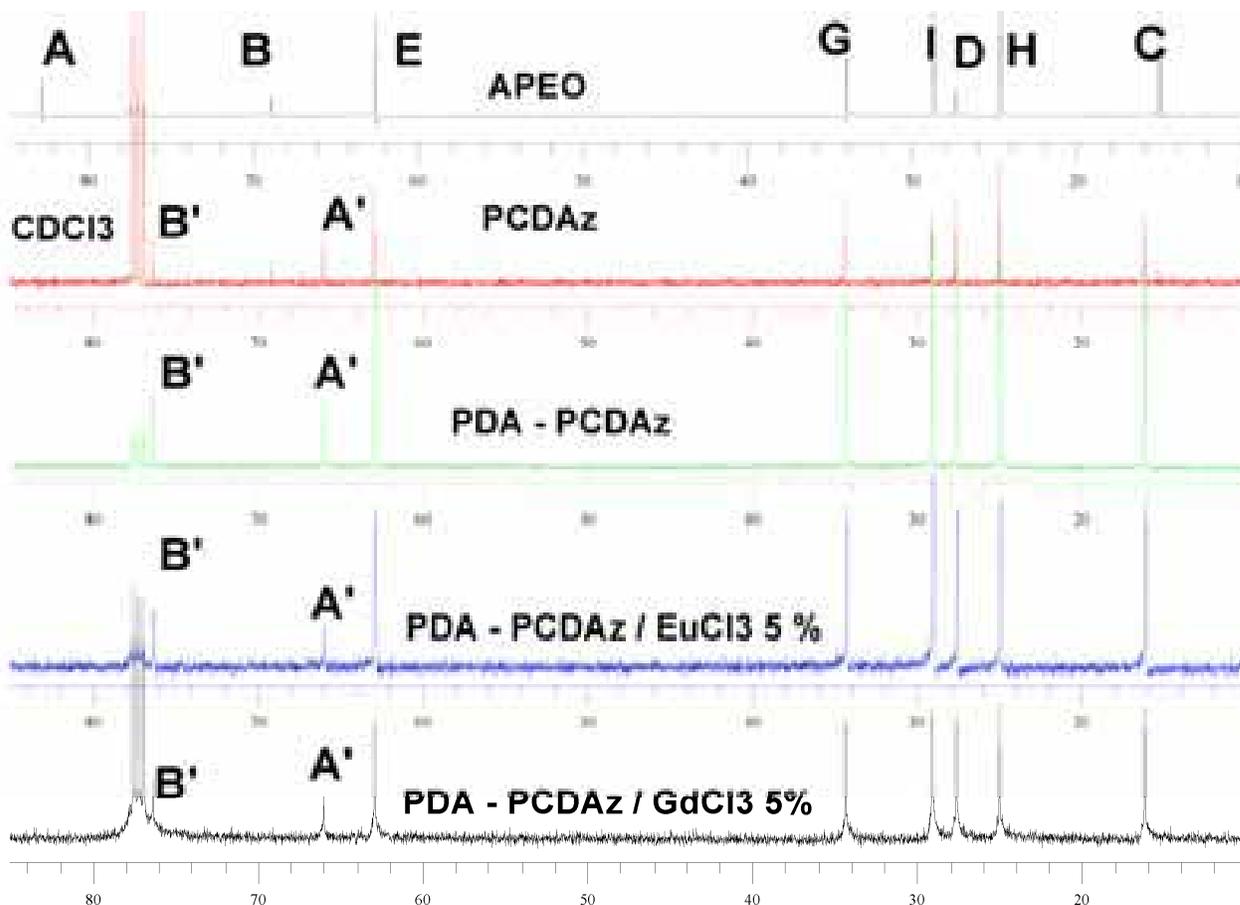


Figura 39. RMN  $^{13}\text{C}$  del monómero bisacetilénico Azelato del bis (4-pentin-4-ilo) APEO, del poliéster de diacetileno PCDAz, de las película sólidas de PDA – PCDAz sola, y con  $\text{EuCl}_3$  5% ó  $\text{GdCl}_3$  5% (Intervalo de 85 a 10 ppm).

### A. 3. ANÁLISIS POR IR.

IR APO (del líquido,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3464 ( $\nu_1$ ; OH; vw), 3296 ( $\nu_2$ ;  $\equiv\text{CH}$ ; m), 2939 ( $\nu_3$ ; CH sim; m), 2858 ( $\nu_4$ ; CH asim; m), 2129 ( $\nu_6$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; m), 1741 ( $\nu_7$ ;  $\text{C}=\text{O}$  éster; vs), 1452 ( $\nu_{10}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en R- $\text{CH}_2$ -R;  $\nu_3$ , m), (1437, 1417) ( $\nu_{11}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$  ó  $\text{CH}_3$   $\delta$  asim impureza ó  $\text{COO}^-$  st sim; m, m), 1381 ( $\nu_{12}$ ;  $\text{CH}_3$   $\delta$  sim impureza ó C-OH ip en alcohol o ácido; m), 1350 ( $\nu_{13}$ ;  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ ; w), (1271, 1228) ( $\nu_{15}$ ; C-O st asim; m,m), 1165 ( $\nu_{16}$ ; C-O st sim, vs), (1093, 1026, 999) ( $\nu_{17}$ ; C-O st alcohol doblete; m, m, m), (958, 939) ( $\nu_{19}$ ;  $\text{COO}^-$   $\delta$ ; w, w), 679 ( $\nu_{21}$ ;  $\text{HC}\equiv$   $\delta$ , s), 542 ( $\nu_{22}$ ;  $\text{OC}=\text{O}$ , w).

IR APEO (del líquido,  $\text{cm}^{-1}$ ): (3588, 3484, 3448, 3432, 3365) ( $\nu_1$ ; OH; m), 3297 ( $\nu_2$ ;  $\equiv\text{CH}$ ; m), 2933 ( $\nu_3$ ; CH sim; s), 2858 ( $\nu_4$ ; CH asim; m), 2119 ( $\nu_6$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; w), 1736 ( $\nu_7$ ;  $\text{C}=\text{O}$  éster; s), 1464 ( $\nu_{10}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ ; m), 1437 ( $\nu_{11}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$  ó  $\text{CH}_3$   $\delta$  asim impureza ó  $\text{COO}^-$  st sim; m), 1392 ( $\nu_{12}$ ;  $\text{CH}_3$   $\delta$  sim impureza ó C-OH ip en alcohol o ácido; m), (1362, 1325) ( $\nu_{13}$ ;  $\text{H}-\text{C}\equiv$   $\delta$  ó  $(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}$ ; m,m ), 1248 ( $\nu_{14}$ ; C-O st asim; s), 1174 ( $\nu_{15}$ ; C-O st sim; s), (1093, 1034) ( $\nu_{16}$ ; C-O st alcohol doblete; m, m), 973 ( $\nu_{17}$ ;  $\text{COO}^-$   $\delta$ ; w), 889 ( $\nu_{19}$ ; OC-OH  $\delta$  oop; w), 642 ( $\nu_{21}$ ;  $\text{HC}\equiv$   $\delta$ ; m), 525 ( $\nu_{22}$ ;  $\text{OC}=\text{O}$ ; w).

IR PDA – PHDAz (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3464 ( $\nu_1$ ; OH del alcohol en polímero ó OH del  $\text{H}_2\text{O}$ , w), 3298 ( $\nu_2$ ;  $\equiv\text{CH}$ ; w), 2930 ( $\nu_3$ ; CH sim; s), 2853 ( $\nu_4$ ; CH asim; w), (2697, 2675) ( $\nu_5$ , hw), (2154, 2058) ( $\nu_5$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; w, w), 1740 ( $\nu_7$ ;  $\text{C}=\text{O}$  éster, vs), 1462 ( $\nu_{10}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ ; m), (1440, 1424) ( $\nu_{11}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$  ó  $\text{CH}_3$   $\delta$  asim impureza ó  $\text{COO}^-$  st sim; m, m), 1388 ( $\nu_{12}$ ;  $\text{CH}_3$   $\delta$  sim impureza ó C-OH ip en alcohol o ácido; s), (1343, 1309) ( $\nu_{13}$ ;  $\text{H}-\text{C}\equiv$   $\delta$ ; s, s), (1266, 1219) ( $\nu_{14}$ ; C-O st asim; s, vs), 1166 ( $\nu_{15}$  C-O st sim; vs), (1098, 1058, 1013, 989) ( $\nu_{16}$ ; C-O st alcohol doblete; m, m, s, m), 950 ( $\nu_{17}$ ;  $\text{COO}^-$   $\delta$ ; ), 904 ( $\nu_{18}$ ; OC-OH  $\delta$  oop), 869 ( $\nu_{19}$ ; OC-OH  $\delta$  oop; vw) (773, 725, 675, 636) ( $\nu_{20}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$ ; w, w, w, w), (580,541) ( $\nu_{22}$ ;  $\text{OC}=\text{O}$ ; w, w).

IR PDA – PHDAz /  $\text{ZnCl}_2$  15%(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3516 ( $\nu_1$ ; OH del  $\text{H}_2\text{O}$ , w), 2931 ( $\nu_3$ ; CH sim; s), 2851 ( $\nu_4$ ; CH asim; w), (2154, 2069) ( $\nu_5$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; w, w), 1740 ( $\nu_7$ ;  $\text{C}=\text{O}$  éster, vs), (1660, 1647) ( $\nu_8$ ,  $\text{C}=\text{O}$  coordinado con  $\text{Zn}^{2+}$ ; vs, vs), 1460 ( $\nu_{10}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ ; m), (1439, 1424) ( $\nu_{11}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$  ó  $\text{CH}_3$   $\delta$  asim impureza ó  $\text{COO}^-$  st sim; m,m), 1381 ( $\nu_{12}$ ;  $\text{CH}_3$   $\delta$  sim impureza ó C-OH ip en alcohol o ácido; s), (1342, 1309) ( $\nu_{13}$ ;  $\text{H}-\text{C}\equiv$   $\delta$ ; s, s), (1265, 1218) ( $\nu_{14}$ ; C-O st asim; m, vs), 1171 ( $\nu_{15}$  C-O

st sim; s), (1100, 1058, 1013, 989) ( $\nu_{16}$ ; C-O st alcohol doblete; m, m, s, m), 950 ( $\nu_{17}$ ;  $\text{COO}^-$   $\delta$ ; m), 904 ( $\nu_{18}$ ; OC-OH  $\delta$  oop, m), 865 ( $\nu_{19}$ ; OC-OH  $\delta$  oop; vw) (775, 722, 691, 636) ( $\nu_{20}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$ ; w, w, w, w), (579, 539) ( $\nu_{22}$ ; OC=O; w, w).

IR PDA - PCDAz (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3441 ( $\nu_1$ ; OH; m), 2932 ( $\nu_3$ ; CH sim; s), 2862 ( $\nu_4$ ; CH asim), (2162, 2059) ( $\nu_6$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; w, w), 1732 ( $\nu_7$ ; C=O éster, vs), 1456 ( $\nu_{10}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en R- $\text{CH}_2$ -R; s), (1439, 1431) ( $\nu_{11}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$  en - $\text{CH}_2$ -C=C ó  $\text{CH}_3$   $\delta$  asim impureza ó  $\text{COO}^-$  st sim; m, m), 1406 ( $\nu_{12}$ ;  $\text{CH}_3$   $\delta$  sim impureza ó C-OH ip en alcohol o ácido, s), (1360, 1377) ( $\nu_{13}$ ; H-C $\equiv$   $\delta$  ó  $(\text{CH}_2)_2$ -C $\equiv$ C; s, s), (1302, 1228) ( $\nu_{14}$ ; C-O st asim; w, m), 1167 ( $\nu_{15}$ ; C-O st sim; vs), (1090, 1030) ( $\nu_{16}$ ; C-O st alcohol doblete; s, s, s), 955 ( $\nu_{17}$ ;  $\text{COO}^-$   $\delta$ , m), (885) ( $\nu_{19}$ ; OC-OH  $\delta$  oop, s; w), (733, 719) ( $\nu_{20}$ ;  $\text{CH}_2$   $\delta$ ; w, w, w), (654, 634) ( $\nu_{21}$ ; HC $\equiv$   $\delta$ ; w, w) (586, 525) ( $\nu_{22}$ ; OC=O; w, w).

IR PDA - PCDAz / Zn  $\text{Cl}_2$  15 % (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3528 ( $\nu_1$ ; OH del  $\text{H}_2\text{O}$ ; vs), 2932 ( $\nu_3$ ; CH sim; s), 2864 ( $\nu_4$ ; CH asim), (2160, 2137) ( $\nu_6$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; w, s), 1719 ( $\nu_7$ ; C=O éster, s), 1630 ( $\nu_8$ , C=O coordinado con  $\text{Zn}^{2+}$ ; s), 1406 ( $\nu_{12}$ ;  $\text{CH}_3$   $\delta$  sim impureza ó C-OH ip en alcohol o ácido, s), 1240 ( $\nu_{14}$ ; C-O st asim; w, m), 1180 ( $\nu_{15}$ ; C-O st sim; vs); (1085, 1035) ( $\nu_{16}$ ; C-O st alcohol doblete; s, s, s), 935 ( $\nu_{17}$ ;  $\text{COO}^-$   $\delta$ , m), 521 ( $\nu_{22}$ ; OC=O; w, w).

Notación: vs = muy intensa; s = intensidad alta; m = intensidad media; w = intensidad débil; h = hombro; vw = intensidad muy débil.

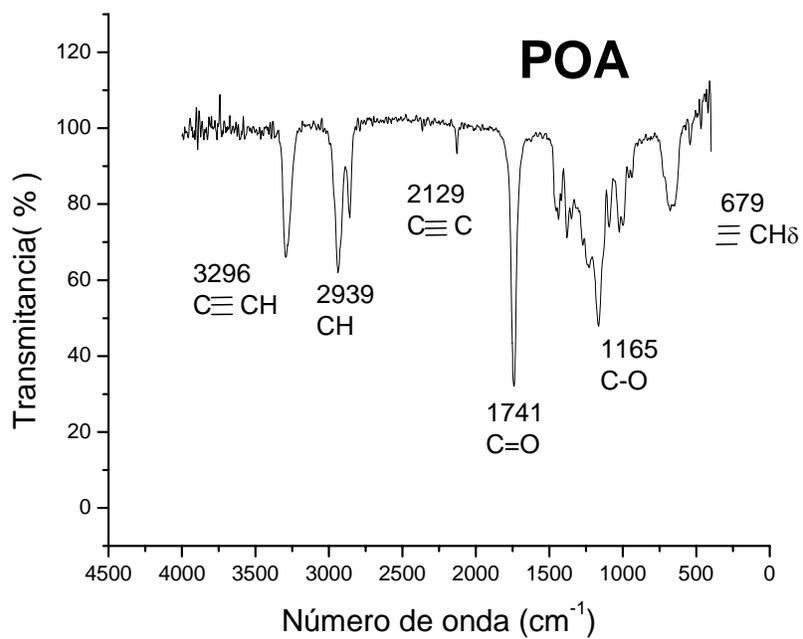


Figura 29. IR del monómero bisacetilénico Azelato de bis(propin-2-ilo) APO.

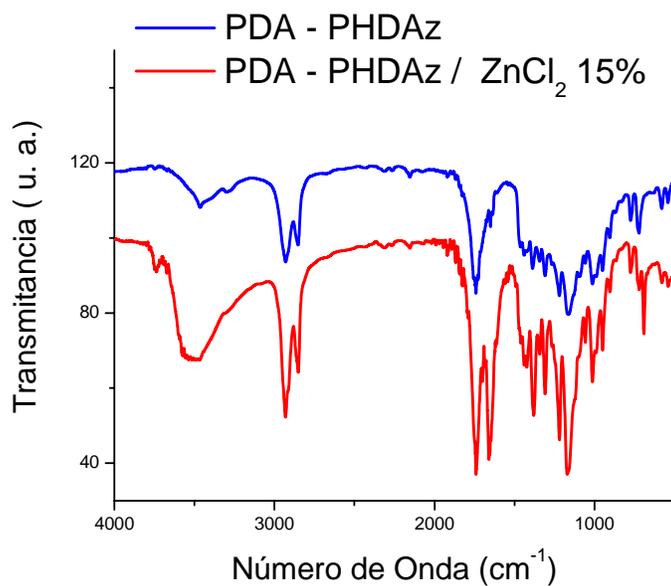


Figura 40. Espectro IR de las películas anaranjadas de PDA – PHDAz y PDA – PHDAz / ZnCl<sub>2</sub> 15%.

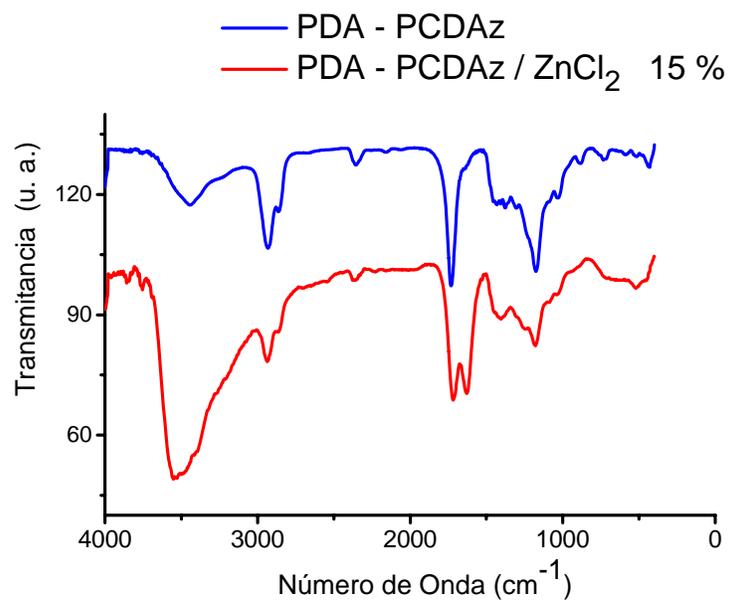


Figura 41. Espectro IR de las películas azules de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 15%.

# ANEXO B

## ANÁLISIS POR RAMAN.

A continuación se realizará el análisis de los espectros Raman del monómero bisacetilénico PEOA sólo y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ , y de las películas de PCDAz y de PDA – PCDAz solas y con la sal de  $\text{ZnCl}_2$ . Las longitudes de excitación ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) de la luz láser utilizada fueron de 532 nm y 1064 nm. El láser con  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm se utilizó a baja resolución (LR) y alta resolución (HR). Los espectros Raman a baja resolución LR presentan una incertidumbre en las medidas de  $\sim 4$   $\text{cm}^{-1}$  y los espectros Raman a alta resolución HR presentan una incertidumbre de  $\sim 2$   $\text{cm}^{-1}$ , por lo que sus mediciones son más exactas. Cuando se utiliza el láser a alta resolución HR, se enfoca más el haz, por lo que existe la posibilidad de incrementar la conversión en las películas de DAs hacia PDAs. Por lo que respecta al láser con  $\lambda_{\text{exc}} = 1064$  nm, éste se utilizó a baja resolución LR. En las Figuras 42, 43, 44, 45 y 46 se dan ejemplos de los espectros Raman con las condiciones y compuestos ya mencionados.

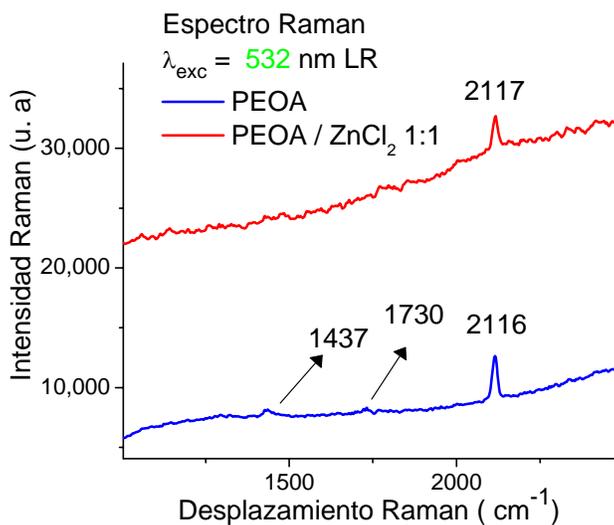


Figura 42. Espectro Raman a  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm a Baja Resolución LR del monómero bisacetilénico PEOA (líquido) y con  $\text{ZnCl}_2$  en proporción 1:1 (w).

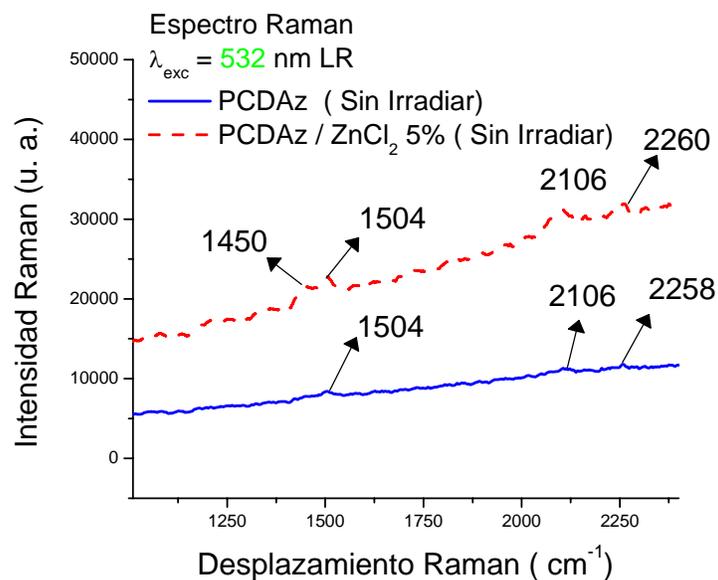


Figura 43. Espectro Raman a  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$  a Baja Resolución LR de las películas no irradiadas de PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ .

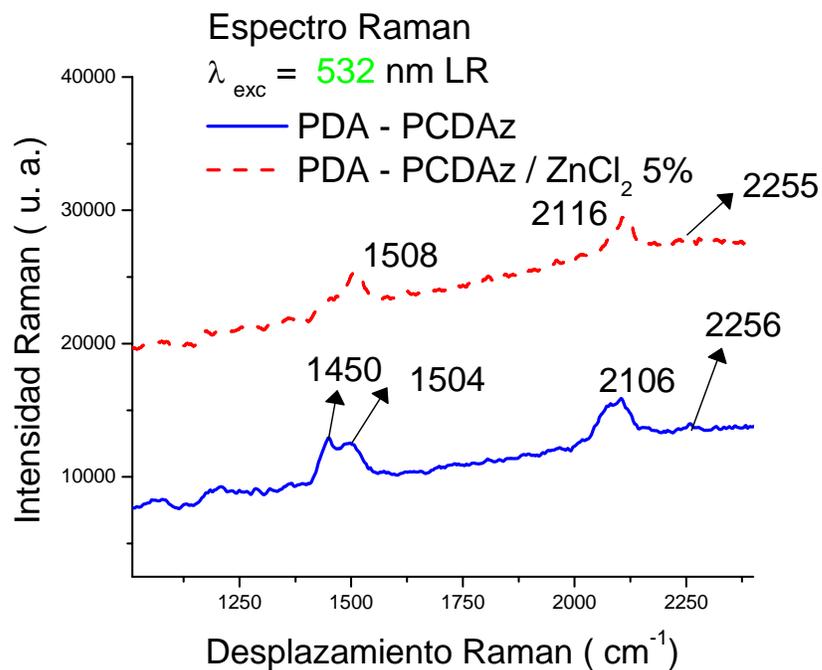


Figura 44. Espectro Raman a  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$  a Baja Resolución LR de las películas irradiadas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ .

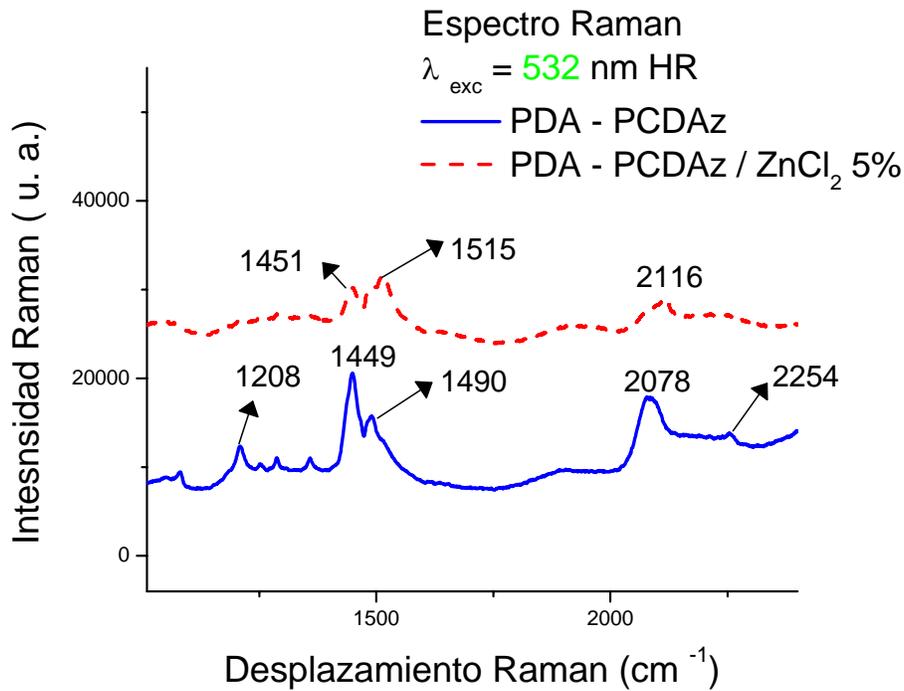


Figura 45. Espectro Raman a  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$  a Alta Resolución HR de las películas irradiadas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ .

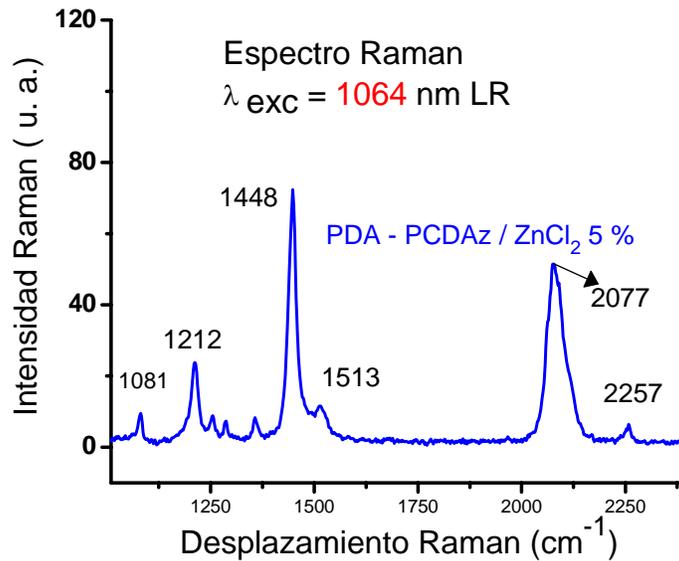


Figura 46. Espectro Raman a  $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$  a Baja Resolución LR de las películas irradiadas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ .

Se observa que los espectros Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  y LR, presentan una línea base cuya intensidad se incrementa con la frecuencia del desplazamiento Raman, lo anterior se asocia a la fluorescencia de los compuestos analizados o por la emisión Térmica [181]. Se utilizaron 6 muestras para la caracterización de cada una de las películas semicristalinas de PDA - PCDAz (PDA – PC) y PDA – PCDAz /  $\text{ZnCl}_2$  5% (PDA-PC /  $\text{ZnCl}_2$ ) 5% por Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  a baja resolución (LR) y alta resolución (HR). Para estas mismas películas, en el análisis de Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$  se utilizaron 3 muestras. Por otra parte, se utilizaron 6 muestras para la caracterización de cada una de las películas semicristalinas de PCDAz no irradiada (PC) y PDA – PCDAz /  $\text{ZnCl}_2$  5% no irradiada (PC/ $\text{ZnCl}_2$  5%) por Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  a baja resolución (LR). Para el monómero bisacetilénico PEOA sólo se utilizó una muestra líquida. Los resultados estadísticos de los máximos se dan en las Tablas XI y XII. Se observa que el monómero bisacetilénico PEOA presenta sólo una banda característica con máximo en  $2116 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia al triple enlace. El máximo de esta banda prácticamente no es afectada por la interacción con la sal de  $\text{ZnCl}_2$  5%. Por lo que respecta a las películas de PCDAz y PDA – PCDAz solas y con sal de  $\text{ZnCl}_2$  5% se encontró que las señales de mayor intensidad son (basándose en los resultados  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  a alta resolución HR):  $\nu_2$  ( $1207\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_6$  ( $1447 - 1449 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_7$  ( $1480\text{-}1490 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_9$  ( $2068\text{-}2086 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_{10}$  ( $2249\text{-}2257 \text{ cm}^{-1}$ ).  $\nu_1$  se asocia al estiramiento C-C;  $\nu_6$  y  $\nu_7$  se asocian al doble enlace de los PDAs,  $\nu_9$  se asocia al triple enlace de los PDAs y  $\nu_{10}$  se asocia al triple enlace en los DAs [35, 42, 115, 151,186]. Aunque en realidad las frecuencias resultan del acoplamiento de varias vibraciones en el PDA [151] como se observa en la Figura 47. Se observa en esta figura que las vibraciones  $\nu_0$  y  $\nu_2$  se asocian a flexiones de varios átomos, que  $\nu_6$  y  $\nu_7$  se asocian al estiramiento del doble enlace y que  $\nu_9$  también se asocia a su vez al estiramiento de los triples enlaces.

Con respecto a la interacción de la sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$  5% con el PDA - PCDAz, se observa en las Tablas XI y XII un desplazamiento hacia mayor energía en las señales  $\nu_7$  y  $\nu_9$  con respecto a PDA – PCDAz sola tanto a  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  a LR y HR como a  $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$  a LR, tal como ya se analizó en la sección 3.8.

TABLA XI. Señales de Raman con  $\lambda_{exc} = 532$  nm de PEOA, PCDAz (PC) a baja resolución (LR); y PDA - PCDAz (PDA-PC) para baja resolución (LR) y alta resolución (HR); y con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a baja resolución (LR).

	$\nu_1^3$	$\nu_2^3$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$	$\nu_{10}$
<b>PEOA</b>										
532 nm LR										
s									2116	
<b>PC</b>										
532 nm LR										
m						(1452-1458)	(1504-1506)		(2106-2108)	(2256-2258)
w										
vw	(1049-1055) (1080-1082)									
<b>PDA-PC</b>										
532 nm LR										
s						(1448-1452)	(1496-1508)		(2098-2106)	
m	(1053-1057)	(1177-1184)								(2255-2260)
w	(1076-1084)	(1204-1211)								
532 nm HR										
s		(1207-1210)				(1447-1449)	(1480-1490)		(2068-2086)	(2249-2257)
m	(1079-1083)			1286-1289	(1357-1359)					
w	(1047-1051)		(1251-1253)							
1064 nm LR										
vs										2258
s		(1211-1214)				(1440-1444)			(2061-2073)	
m	(1081-1083)			(1292-1303)	(1355-1361)					
w			(1257-1263)							

Notas:

1. El número de muestras se da en el texto.
2. vs = señal con intensidad muy fuerte; s = señal de intensidad media, m = señal de intensidad media; w = señal de intensidad débil; vw= señal muy débil.
3. Los máximos están muy cercanos y se asignan a una sola frecuencia.

TABLA XII. Señales de Raman de las películas de PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5% (PC/ZnCl<sub>2</sub> 5%) no irradiado con  $\lambda_{exc} = 532$  nm a baja resolución (LR); y de las películas de PDA – PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5% (PDA – PC/ZnCl<sub>2</sub> 5%) con  $\lambda_{exc} = 532$  nm baja resolución (LR) y alta resolución (HR) y con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a baja resolución (LR).

	V <sub>1</sub> <sup>3</sup>	V <sub>2</sub> <sup>3</sup>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>6</sub>	V <sub>7</sub>	V <sub>8</sub>	V <sub>9</sub>	V <sub>10</sub>
<b>PEOA / ZnCl<sub>2</sub> 50%</b>										
532 nm LR										
s									2117	
<b>PC / ZnCl<sub>2</sub> 5%</b>										
532 nm LR										
w						(1448-1452)	(1502-1506)		(2104-2107)	(2258-2260)
vw	(1053) (1080)									
<b>PDA-PC / ZnCl<sub>2</sub> 5%</b>										
532 nm LR										
s						1452	(1497-1516)		(2104-2116)	(
m										
w	(1049-1055)									(2255-2260)
532 nm HR										
s						(1448-1451)	(1488-1515)		(2095-2116)	
m	(1046-1057)							(1908-1940)		(2195-2248)
w		(1177-1185) (1210-1211)	(1251-1253)	(1287-1289)	(1356-1380)					
1064 nm LR										
s		(1211-1212)				1448	(1513-1519)		(2077-2078)	
m	(1077-1081)		(1253-1255)	(1286-1288)	(1355-1357)					
w										(2257-2258)

Notas:

1. El número de muestras se da en el texto.
2. vs = señal con intensidad muy fuerte; s = señal de intensidad media, m = señal de intensidad media; w = señal de intensidad débil; vw= señal muy débil.
3. Los máximos están muy cercanos y se asignan a una sola señal.

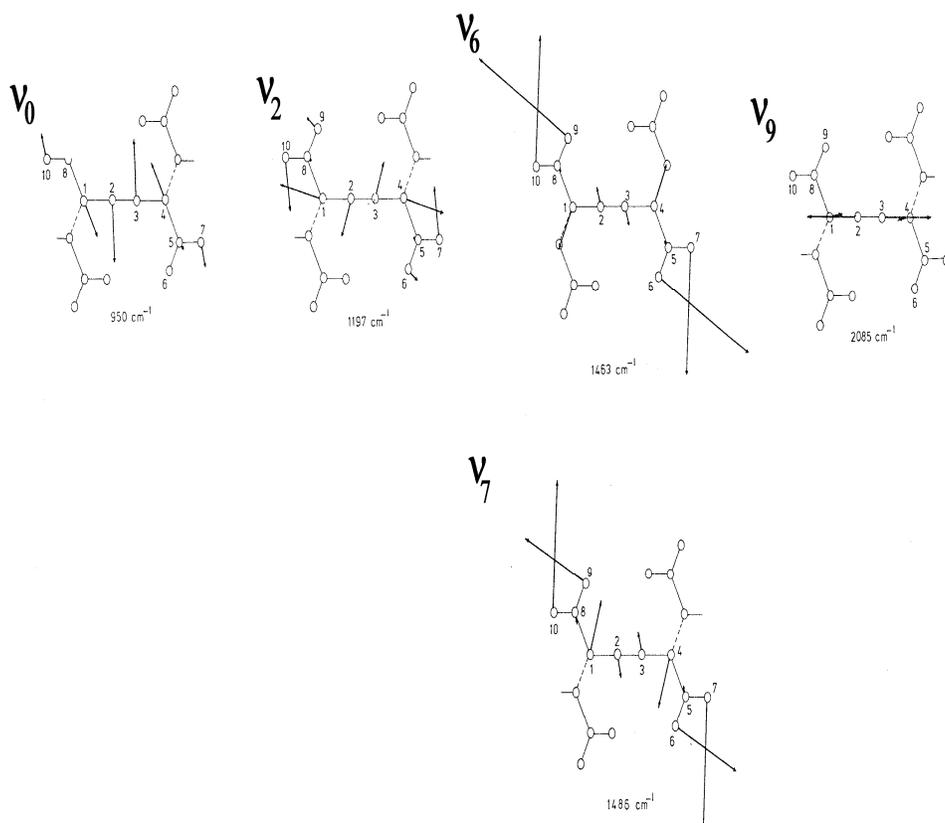


Figura 47. Vibraciones de los átomos de la cadena del PDA para las señales en Raman del PTS. La parte central corresponde al triple enlace y los enlaces inferior izquierdo y superior derecho a los dobles enlaces del PDA.

En las Figuras 48, 49 y 50 se muestra la distribución estadística de las señales  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  con  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$  a baja resolución (LR), donde se corrobora con una muestra mucho mayor (28 puntos) que la sal metálica desplaza los máximos de las señales  $\nu_6$  y  $\nu_7$  (doble enlace de PDAs) y  $\nu_9$  (triple enlace de PDAs) hacia mayor energía, siendo en la señal  $\nu_9$ , más visible el desplazamiento a mayor energía de  $(2068 - 2107 \text{ cm}^{-1})$  en el PDA – PCDAz a  $(2089-2118 \text{ cm}^{-1})$  en el PDA / PCDAz/  $\text{ZnCl}_2$  5%. Se observa también que la señal  $\nu_6$   $(1447-1450 \text{ cm}^{-1})$  en el PDA – PCDAz sólo, presenta un intervalo de frecuencias muy estrecho, y sin embargo la interacción con la sal de  $\text{ZnCl}_2$  5% desplaza la señal  $\nu_6$  a mayor energía  $(1447-1452 \text{ cm}^{-1})$ , aunque el

desplazamiento está en el intervalo de incertidumbre del láser ( $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$  con  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  a HR). El intervalo estrecho de la señal  $\nu_6$  podría indicar que el acoplamiento del metileno con el doble enlace se da en un intervalo estrecho de energía.

Por otra parte, en la Tabla XI, los espectros Raman con  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$  a LR de las películas de PCDAz sin irradiar muestran un intervalo similar de las señales  $\nu_6$  ( $1452 - 1458 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_7$  ( $1504 - 1506 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_9$  ( $2106 - 2108 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_{10}$  ( $2256 - 2258 \text{ cm}^{-1}$ ) con respecto a las señales correspondientes de las películas de PDA – PCDAz irradiadas [ $\nu_6$  ( $1448 - 1452 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_7$  ( $1496 - 1508 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_9$  ( $2098 - 2106 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_{10}$  ( $2255 - 2260 \text{ cm}^{-1}$ ) ], considerando una resolución de  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo que se supone que tienen la misma tensión [151]. Se observa también que la adición de  $\text{ZnCl}_2$  5% a las películas de PCDAz, no irradiadas, no varía de manera apreciable el intervalo de frecuencias de las señales  $\nu_6$  ( $1448-1452 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_7$  ( $1502-1506 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_9$  ( $2104-2107 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_{10}$  ( $2258-2260 \text{ cm}^{-1}$ ) y en cambio la adición de la sal de Zn a las películas de PDA – PCDAz el valor máximo de los intervalos se incrementa en las señales  $\nu_6$  ( $1452 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_7$  ( $1497-1516 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_9$  ( $2104-2116 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual indica que la interacción de la sal metálica de Zn es mayor en los PDAs que en los DAs.

Por otro lado, se considera que la presencia de los tres metilenos unidos al doble enlace en el PDA – PCDAz provoca que tenga mayor número de señales que el PDA – PHDAz pues el grupo éster después del metileno en este último PDA actúa como desacoplador de las vibraciones atómicas [10]. Se ha encontrado experimentalmente que las frecuencias entre  $1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  son muy sensibles a la contribución de los metilenos unidos al doble enlace; especialmente la señal cercana a  $1200 \text{ cm}^{-1}$  es muy sensible a cambios en la estructura cristalina al pasar del DA al PDA [10].

Se analizó también la influencia de la sal metálica de Zn en las películas de PDA – PCDAz por medio de la deconvolución de las bandas  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  asociadas al doble y triple enlace con el fin de determinar el efecto de la sal metálica en sus relaciones de ancho de banda a la mitad del máximo FWHM, de intensidad, de área y en las películas de PDA - PCDAz solas y con sal metálica de  $\text{ZnCl}_2$ . En las Figuras 51 y 52 se muestra las curvas deconvolucionadas de las señales  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  asociadas al doble y triple enlace.

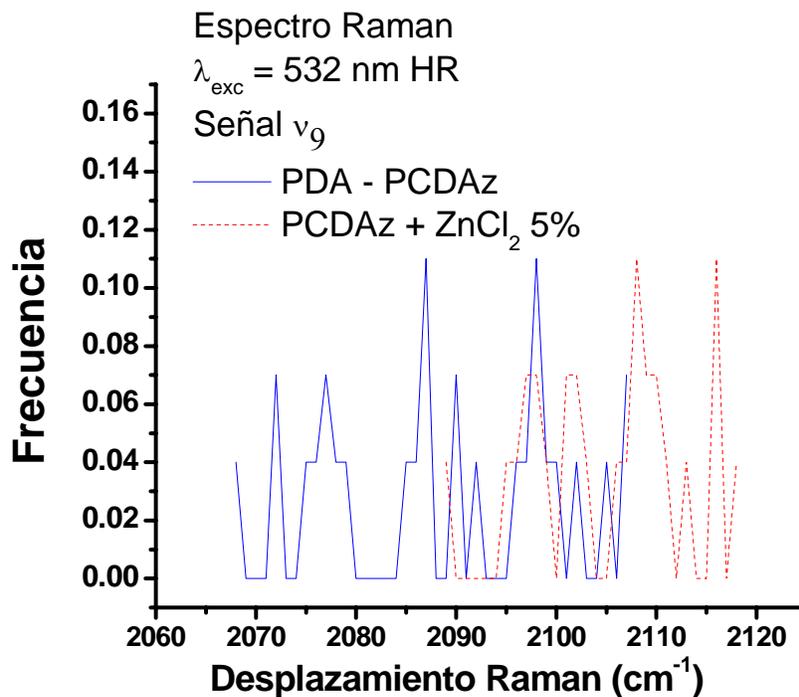


Figura 48. Distribución de Frecuencias para 28 puntos de la películas de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz/ ZnCl<sub>2</sub> 5% para la señal  $\nu_9$ .

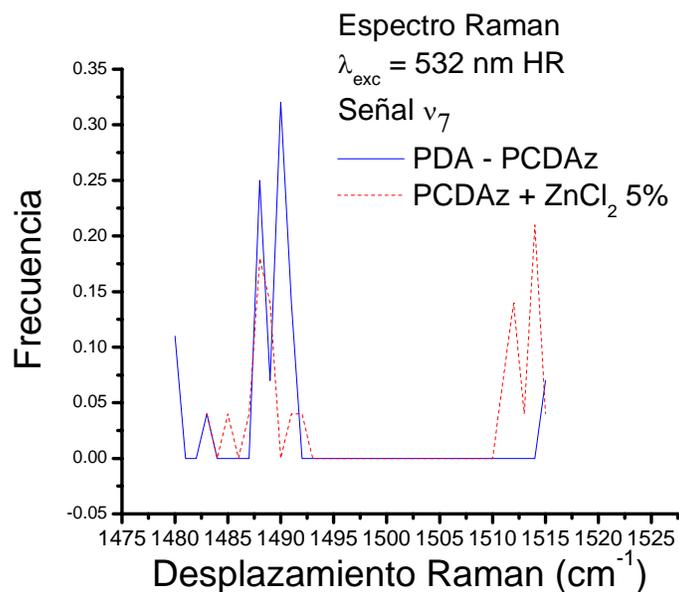


Figura 49. Distribución de Frecuencias para 28 puntos de la películas de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz/ ZnCl<sub>2</sub> 5% para la señal  $\nu_7$ .

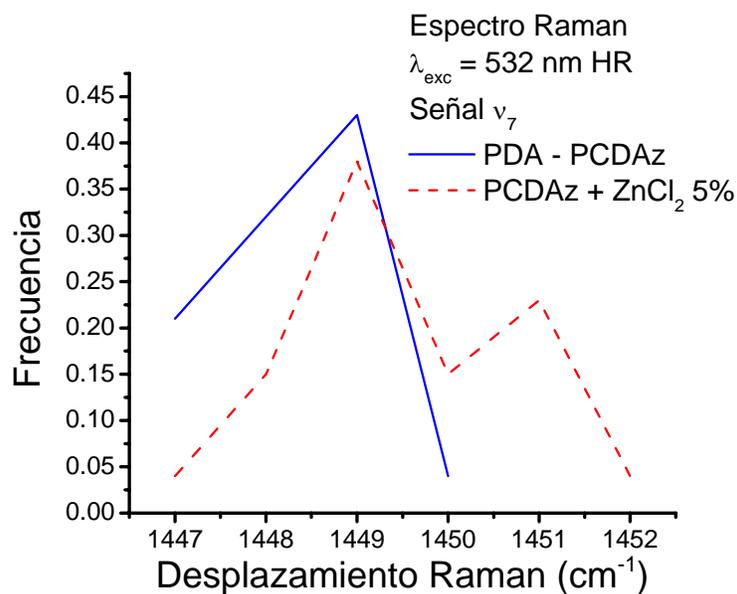


Figura 50. Distribución de Frecuencias para 28 puntos de la películas de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz/ ZnCl<sub>2</sub> 5% para la señal  $\nu_6$ .

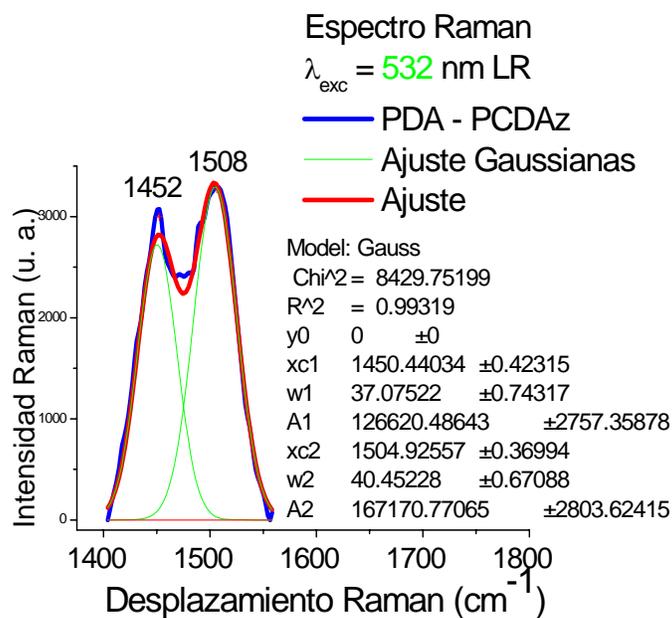


Figura 51. Deconvolución con curvas Gaussianas de las bandas asociadas al doble enlace en la película de PDA - PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5%. Xc representa los máximos de las curvas Gaussianas y w representa el FWHM de la banda.

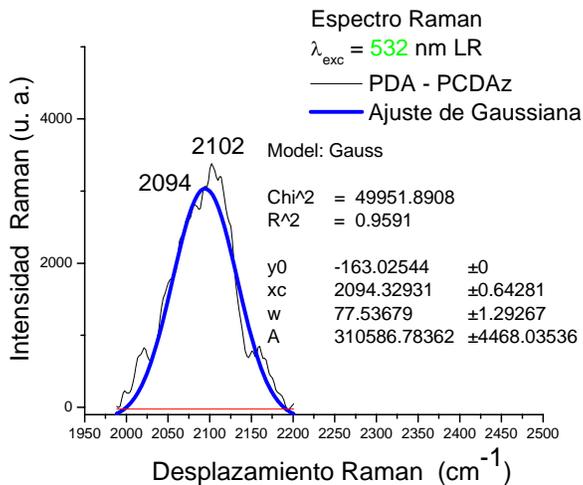


Figura 52. Deconvolución con curvas Gausianas de la banda asociada al triple enlace en la película de PDA - PCDAz / ZnCl<sub>2</sub> 5%. Xc representa los máximos de las curvas Gausianas y w representa el FWHM de la banda.

Los resultados de la deconvolución se muestran en la Tabla XIII.

TABLA XIII. Intervalo de valores característicos por la deconvolución de las bandas  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  de las películas de PDA – PCDAz (PDA – PC) y PDA – PCDAz con ZnCl<sub>2</sub> 5% (PDA – PC / ZnCl<sub>2</sub> 5%) con  $\lambda_{exc} = 532$  nm a baja resolución LR.

Variable	$\nu_6$		$\nu_7$		$\nu_9$	
	PDA - PC	PDA – PC +ZnCl <sub>2</sub> 5%	PDA – PC	PDA – PC +ZnCl <sub>2</sub> 5%	PDA - PC	PDA – PC +ZnCl <sub>2</sub> 5%
$\nu_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	(1448 , 1452)	1452	(1496, 1508)	(1497, 1514)	(2094, 2106)	(2184, 2116)
$\nu_{Gauss}$ (cm <sup>-1</sup> )	(1447 , 451)	(1445, 1452)	(1494, 1505)	(1492, 1512)	(2087, 2094)	(2089, 2115)
FWHM (cm <sup>-1</sup> )	(30,42)	(31, 37)	(30, 45)	(32, 47)	(67,78)	(37, 69)
$\Delta F$ (cm <sup>-1</sup> )	(-19, 3)	(-16, -8)			(23,43)	(5, 28)
R <sub>F</sub>	(0.6,1.1)	(0.7,0.8)			(1.5,2.1)	(1.2,1.8)
R <sub>I</sub>	(1.0,1.1)	(0.5,1.1)			(2.0,2.0)	(0.9,1.3)
R <sub>A</sub>	(0.6,1.0)	(0.4,1.1)			(1.3,2.2)	(1.2,1.9)

## Nota.

1. Notación:  $\lambda_{\max} = \lambda$  máxima de la banda,  $\lambda_{\text{Gauss}} = \lambda$  máxima de la gaussiana ajustada; FWHM = Ancho de banda a la mitad del máximo de la gaussiana ajustada;  $\Delta F = \text{diferencia entre FWHM } \nu - m \text{ FWHM } \nu_7$  para bandas  $\nu_7$  y  $\nu_7$  de la misma película;  $R_F$ ,  $R_A$  y  $R_I$  son las relaciones de FWHM, intensidad y área entre la banda  $\nu$  y la banda  $\nu_7$ .

Al analizar los resultados de la Tabla XIII, se encontró que el FWHM de la señal  $\nu_9$  correspondiente al triple enlace, tanto de las películas de PDA – PCDAz solas o con sal de  $\text{ZnCl}_2$  al 5 %, es mayor que el FWHM de las señales  $\nu_6$  y  $\nu_7$  [Ref. 186], lo cual indica que la vibración en el triple enlace se presenta un menor tiempo de duración [59, 172] o que existe una deformación del ángulo de enlace lo que provoca una variación en la longitud de la cadena [186] o que existen PDAs con diferentes largos de conjugación [10, 151, 187]. También se encontró, que al adicionar la sal metálica de Zn disminuye el valores de FWHM de la señal  $\nu_9$  asociada al triple enlace. En la hipótesis relacionada al tiempo de la vibración, lo anterior indica que la vibración del triple enlace produce un mayor tiempo de duración por la interacción del triple enlace del PDA con el Zn. Este efecto es muy visible, inclusive hay una disminución a un  $\text{FWHM} = 37 \text{ cm}^{-1}$ , siendo que el promedio está en  $61 \text{ cm}^{-1}$ . En la hipótesis asociada al ángulo de enlace, lo anterior indica que la sal metálica produce una distribución más estrecha de ángulos de enlace. En la hipótesis de distribución de largos de conjugación, la sal metálica de Zn produce una distribución más estrecha en el largo de la conjugación, es decir, produce una polimerización más uniforme. De esta manera, el estrechamiento del FWHM del triple enlace indica que la sal metálica influye en la vibración o en la conformación del PDA o en la reacción para obtener el PDA respectivo. Por otro lado, al analizar los intervalos de frecuencias de variación de las curvas gaussianas de las señales  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  para las películas de PDA – PCDAz y PDA – PCDAz /  $\text{ZnCl}_2$  5%, se observa un incremento del valor máximo de frecuencia por la interacción con la sal metálica de Zn, es decir, las señales  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  y  $\nu_9$  se desplazan a mayor energía por la interacción de los dobles y triples enlaces con la sal metálica de Zn. De esta manera, el análisis por

deconvolución de las bandas da resultados similares a los encontrados en el análisis de los máximos reportado en las Tablas XI y XII. Sin embargo, se considera que el análisis por deconvolución es más laborioso de realizar.

En la sección 3.8. se analizaron los resultados de los espectros Raman con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a LR. Se encontró que al efectuar el análisis de la deconvolución de la señal  $\nu_9$  asociada al triple enlace para las películas de PDA – PCDAz solas y con la sal metálica de  $ZnCl_2$  5%. Se encontró que la sal metálica si produce un desplazamiento a mayores energías de esta señal. Además si se calculan las intensidades relativas de las señales Raman con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a LR, con respecto a la intensidad de la señal del triple enlace  $\nu_9$ , se observa que la interacción con la sal de Zn, disminuye la intensidad de las señales  $\nu_1$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  y  $\nu_{10}$ . Lo anterior parece indicar que el efecto de la sal metálica es disminuir la variación de la polarizabilidad al vibrar las moléculas. Por otro lado también se observó en los espectros Raman de las películas de PDA – PCDAz con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm a LR que el intervalo de variación de las señales  $\nu_4$  (1292-1303  $cm^{-1}$ ),  $\nu_5$  (1355-1361  $cm^{-1}$ ),  $\nu_6$  (1440-1444  $cm^{-1}$ ) y  $\nu_9$  (2061-2073  $cm^{-1}$ ) disminuye por la interacción con la sal metálica de Zn [ $\nu_4$  (1286-1288  $cm^{-1}$ ),  $\nu_5$  (1355-1357  $cm^{-1}$ ),  $\nu_6$  (1440-1444  $cm^{-1}$ ) y  $\nu_9$  ((2077 - 2078  $cm^{-1}$ )). Se encontró además que en la señal  $\nu_4$ , el intervalo se desplazaba a menor energía. Es importante observar que la señal  $\nu_{10}$  (cerca a 2254  $cm^{-1}$ ) con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm es más intensa que con  $\lambda_{exc} = 532$  nm a LR o a HR, lo que indica que su intensidad depende de la longitud de onda del láser utilizado [10, 188]. Con estos resultados, la hipótesis de Butera de que la longitud de onda del láser ve solamente las cadenas del PDA con el largo de conjugación asociada a su longitud de onda es cuestionada [10]. Butera afirma que si la longitud del láser es de 515 nm, entonces el láser analizará solamente las cadenas conjugadas con 9 unidades, y si la longitud del láser es de 633 nm entonces analizará solamente las cadenas conjugadas de PDAs con un largo de conjugación casi infinito. Si excitamos con un láser con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm, entonces qué longitud de cadena conjugada del PDA analizará? Además si la señal  $\nu_{10}$  corresponde a la señal del diacetileno en el

monómero, entonces es muy corto su largo de conjugación y por esta razón no debería ser analizada esta vibración por un láser con  $\lambda_{exc} = 1064$  nm.

Se analizó también el efecto de una mayor exposición de la luz láser con  $\lambda_{exc} = 532$  nm en HR para las películas de PDA – PCDAz / GdCl<sub>3</sub> 5 %, como se muestra en la Figura 53.

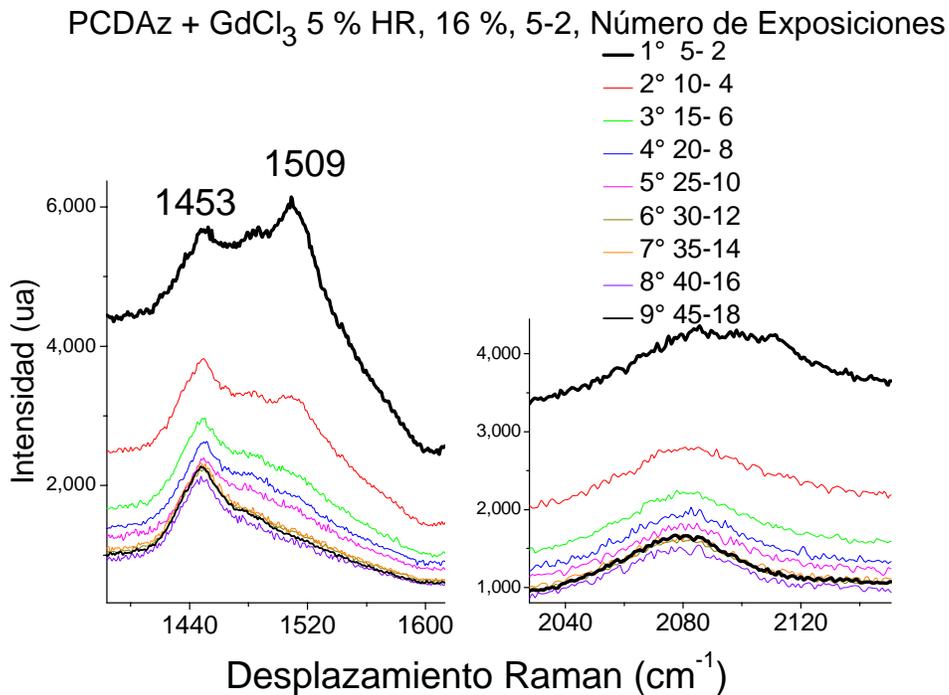


Figura 53. Espectro Raman con  $\lambda_{exc} = 532$  nm del PDA – PCDAz con GdCl<sub>3</sub> 5% del mismo punto con Alta Resolución (HR) y 10X.

Se observa la desaparición de la señal  $\nu_7$  (1509  $cm^{-1}$ ), en cambio la señal  $\nu_6$  (1453  $cm^{-1}$ ) no es afectada por un mayor tiempo de irradiación. Este cambio se ha asociado a una deformación de la red cristalina del PDA producido por el incremento de la tensión en el polímero [189, 190] o al cambio en la distribución de las cadenas con diferente largo en la conjugación. En este último caso una mayor conversión produce un incremento de las cadenas con mayor largo en la conjugación, lo cual produce la desaparición de una señal  $\nu_7$  [187]. Nosotros consideramos que se dan los dos fenómenos. Por lo que respecta a la señal  $\nu_9$  se observa un desplazamiento

a menor energía con mayor irradiación, lo cual indica que una mayor conjugación asociada a una mayor conversión hacia PDAs produce un desplazamiento a menores energías en esta señal asociada al triple enlace de los PDAs probablemente también producida por una menor tensión en la película [191]. Se observa también un decremento de la intensidad con un mayor tiempo de irradiación y si se comparan las líneas negras gruesas existe un punto donde se incrementa la intensidad con mayor tiempo de irradiación.

En la Tabla XIV se hace la comparación de las señales similares en los espectros de IR y Raman 1064 nm para las películas de PDA – PCDAz

Tabla XIV. Señales similares en IR y Raman con un láser con  $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$  a baja resolución LR para las películas de PDA - PCDAz.

Raman $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ LR			IR $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ LR			Asignación
v	Intervalo ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	v	Intervalo ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	Señal asignada en IR
v <sub>1</sub>	(1081-1083)	m	v <sub>16</sub>	(1090, 1030)	s	C- O st doblete
v <sub>2</sub>	(1292-1303)	m	v <sub>14</sub>	(1302, 1228)	s	C-O st asimétrico
v <sub>3</sub>	(1355-1361)	m	v <sub>13</sub>	(1360, 1377)	s	HC≡ δ
v <sub>4</sub>	(1440-1444)	s	v <sub>11</sub>	(1439, 1431)	S	CH <sub>2</sub> – C=C
v <sub>5</sub>	(2061-2073)	s	v <sub>6</sub>	(2162, 2059)	w	C≡C

Nota:

1. v = número de señal en los espectros, I = intensidad banda.

Con estos resultados se confirma que la señal de 1440 – 1444  $\text{cm}^{-1}$  en Raman con  $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$  a LR es la del estiramiento de CH<sub>2</sub> – C=C. Es posible que la asignación de CO – st asimétrico v<sub>15</sub> (1284, 1234) en IR dado por el Pretsch [141a],

que debe estar a mayor número de onda que el CO- st simétrico  $\nu_{16}$  ( $1192\text{ cm}^{-1}$ ) en IR, también indica que este estiramiento asimétrico sin un centro de simetría presenta un cambio en la polarizabilidad por lo que es activo en Raman [174]. Se intentó asignar las demás señales como sobretonos o mezcla frecuencias [151], pero no se encontró una señal con estas características.

## ANEXO C

### DESCRIPCIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE HUELLAS DE MAKER DE THG PARA DETERMINAR $\chi^{(3)}$ .

El equipo consiste de una láser YAG:Nd a 1064 nm cuyo rayo de luz después se polariza ya sea en sentido P ó S para posteriormente en una placa de KDP, por ejemplo, generar un segundo armónico  $2\omega$  el cual interacciona con luz de frecuencia  $\omega$  en la muestra para generar el tercer armónico, del cual sólo se analiza la polarización P. De esta manera se tienen las configuraciones de polarización PP y SP. Asimismo en el detector se analiza la intensidad de la luz con triple de frecuencia  $I_{3\omega}$ . El arreglo del equipo se muestra en la Figura 54. Este equipo se encuentra localizado en el Centro de Ciencia Aplicada y Desarrollo Tecnológico (CCADET) en Ciudad Universitaria de la UNAM. El Dr. Omar Morales Saavedra determinó los valores de ONL-3 por esta técnica.

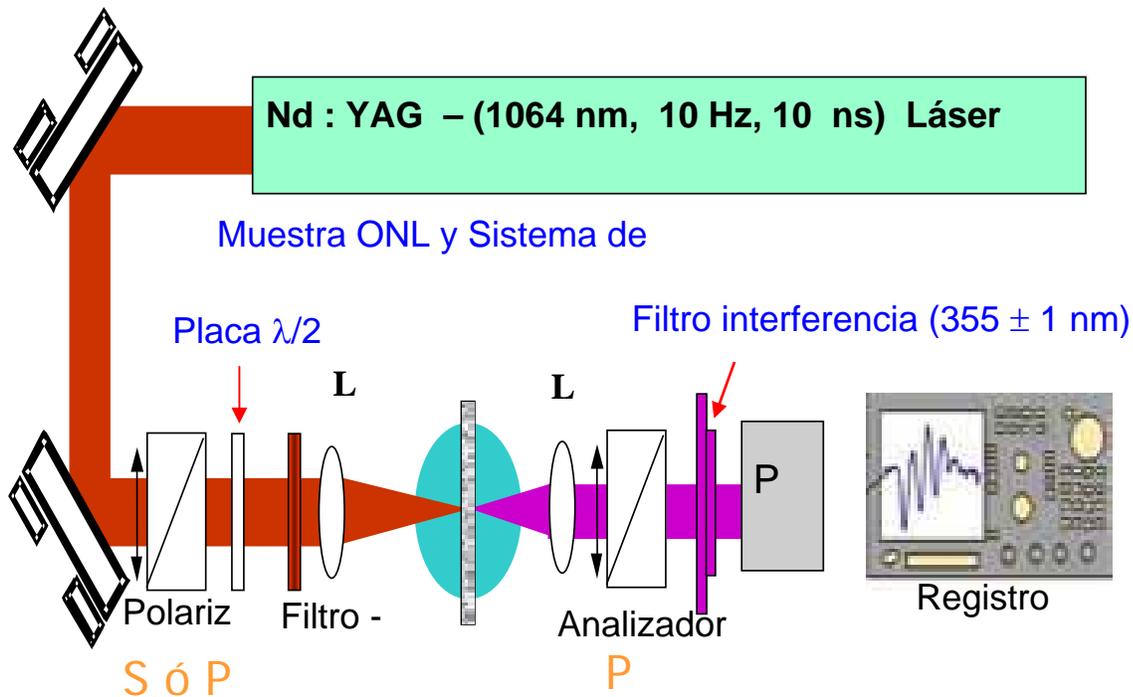


Figura 54. Arreglo del equipo para determinar el THG por Huellas de Maker.

## ANEXO D.

### INCERTIDUMBRE DE HUELLAS DE MAKER EN THG.

Según Wang [156] el valor máximo de la incertidumbre utilizando la ecuación **30** es del 25 %. Nosotros consideramos un valor de incertidumbre del 20%. Para analizar de manera analítica la incertidumbre de THG nos basamos de Baird [192] y el valor de la incertidumbre relativa fue:

$$\frac{\Delta \chi_{Film}^{(3)}}{\chi_{Film}^{(3)}} = \frac{\chi_S^{(3)}}{\chi_S^{(3)}} + \frac{\Delta I_c^S}{I_c^S} + \frac{\Delta A_{Film}}{A_{Film}} + \frac{\Delta l_{Film}}{l_{Film}} + \frac{\exp\left(\frac{-A_{Film}}{2 \log(e)}\right)}{\left(1 - \exp\left(\frac{-A_{Film}}{2 \log(e)}\right)\right)} \frac{\Delta A_{Film}}{2 \log(e)} + \frac{1}{2} \frac{\Delta I_{3\omega}^{Film}}{I_{3\omega}^{Film}} + \frac{1}{2} \frac{\Delta I_{3\omega}^S}{(I_{3\omega}^S)^{1/2}}$$

**(35)**

Notas:

A: Se consideró un incertidumbre experimental de  $\Delta A_{Film} = 0.0005$  y con valores de  $A_{Film}$  de 1 a 2 por lo que se elimina.

Para los cálculos se utilizó:

$$\left(1 - \exp\left(-\alpha_{3\omega} l_{Film} / 2\right)\right) = \left(1 - \exp\left(\frac{-A_{Film}}{2 \log(e)}\right)\right)$$

**(36)**

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta l}{l}$$

**(37)**

Los valores de incertidumbre relativa de  $\frac{\Delta \chi_S^{(3)}}{\chi_S^{(3)}}$  y  $\frac{\Delta I_c^S}{I_c^S}$  del cuarzo fundido se tomaron de Kajzar and Messier [155] y fueron de  $\pm 5$  y  $\pm 2\%$ , respectivamente. Se consideró una

incertidumbre relativa acumulada de  $\frac{l^{Film}}{\Delta I^{Film}}$ ,  $\frac{\Delta I_{3\omega}^{Film}}{I_{3\omega}^{Film}}$  y  $\frac{I_{3\omega}^S}{\Delta I_{3\omega}^S}$  del 13 %. Si se considerase una incertidumbre relativa promedio de  $\frac{l^{Film}}{\Delta I^{Film}}$  del 15% y incertidumbre relativa acumulada de  $\frac{\Delta I_{3\omega}^{Film}}{I_{3\omega}^{Film}}$  y  $\frac{\Delta I_{3\omega}^S}{I_{3\omega}^S}$  del 20%, es decir, una incertidumbre acumulada de las tres anteriores variables del 35%; Todavía la aseveración de que  $\chi^{(3)}$  de las películas anaranjadas de PDA – PCDAz es mayor que el  $\chi^{(3)}$  de las películas azules de PDA – PCDAz seguiría siendo válida. Con estos valores de incertidumbre relativa también tendría validez la aseveración de que la sal de Zn disminuye el valor de  $\chi^{(3)}$  para la configuración de polarización SP para las películas anaranjadas de PDA – PHDAz y para las películas azules de PDA – PCDAz.

# ANEXO E

## GLOSARIO

[126, 193-196].

- Ácido Duro:** Ácido de Lewis con un centro aceptor (como por ejemplo el  $\text{Na}^+$ ) con baja polarizabilidad. Se prefiere coordinar con bases duras.
- Ácido Suave:** Ácido de Lewis con un centro aceptor (como por ejemplo  $\text{Ag}^+$ ) con alta polarizabilidad y que exhibe una preferencia de coordinación con una base suave.
- Bases Duras:** Base de Lewis que tiene un centro donador de electrones (como por ejemplo el N) y que presenta baja polarizabilidad. Se prefiere coordinar con ácidos duros.
- Base Suave:** Base de Lewis que tiene un centro donador de electrones (por ejemplo el O) y que presenta alta polarizabilidad. Un ejemplo es el grupo carbonilo CO. Se prefiere coordinar con bases suaves.
- Excitones:** Se forman por el enlace entre un electrón y una partícula imaginaria denominada hueco, a través de una fuerza de atracción coulombica. En óptica, un fotón excita un electrón de la banda de valencia de un semiconductor hacia su banda de conducción. Este electrón deja en la banda de valencia un hueco de carga positiva, el cual es atraído por el electrón por una fuerza coulombica. Esto produce una energía de enlace  $E_{\text{ex}}$  que disminuye la energía del excitón a un valor menor que la energía de la banda de conducción como se muestra en la Figura 55 [197].

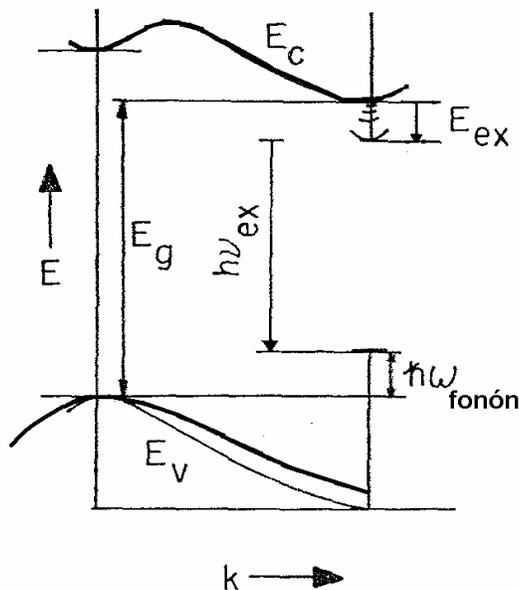


Figura 55.

Excitón en semiconductores.

- Ligante:** Átomo, ion o molécula que generalmente donan uno o más electrones a través de un enlace coordinado o a través de un enlace covalente con uno o más átomos o iones centrales (estos ligantes actúan como bases de Lewis).
- Plasmón Superficial:** Son oscilaciones colectivas de electrones confinados en la superficie que separa a un dieléctrico (que puede ser un polímero) y un medio conductor (que puede ser un metal).
- Semiconductor:** Sustancia que tiene una conductividad eléctrica que se incrementa con la temperatura. En términos de la teoría de bandas, un semiconductor es un sólido en donde la banda de conducción es accesible térmicamente de la banda de valencia. El salto de energía de un semiconductor a temperatura ambiente es del orden de 1 eV.
- Zwitterion:** Compuesto químico que es eléctricamente neutro, pero que tiene cargas formales positivas y negativas sobre átomos diferentes.

## BIBLIOGRAFÍA

1. [www.fotonica.fis.unb.br/throh/fotonica.htm](http://www.fotonica.fis.unb.br/throh/fotonica.htm)
2. H. J. Cantow (Editor). 1984. *"Polydiacetylenes"*, *Adv. In Polym. Sci*, 63, Springer Verlag, Heidelberg (1984).
3. D. Bloor and R. R. Chance (Editors). 1985. *"Polydiacetylenes"*, Martinus Nijhoff Publishers (NATO), Dordrecht (1985).
4. N. M. Agh-Atabay, W. E. Lindsell, P. N. Preston, P. J. Tomb, A. D. Lloyd, R. Rangel-Rojo, G. Spruce and B. S. Wherrett. "Synthesis, Characterization and Optical Properties of Metal-Containing Polydiacetylenes", *J. Mater. Chem.*, 2 (12), 1241-1247 (1992).
5. Ogawa et al., *Resultados no Publicados* (2000).
6. P. Siemsen, R. C. Livingston, and F. Diederich. "Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction", *Ang. Chem. Int. Ed.*, 39, 2632 – 2657 (2000).
7. L. Fomina, B. Vázquez, E. Tkatchouk, and S. Fomine. 2002. "The Glaser Reaction Mechanism. A DFT Study", *Tetrahedron*, 58, 6741 – 6747 (2002).
8. S. Boileau, L. Boutellier and A. Kowalewska. 2004. "Polysiloxanes Containing Crosslinkable Diacetylene Units in the Main Chain", *Polym. Int.*, 53, 191 – 107 (2004).
9. Takanishi, S., Murata, E., Sonogashira, K. And Hagihara, N. 1980. "Studies on Polyynes Polymers Containing Transition Metals in the Main Chain. IV. Polymer Synthesis by Oxidative Coupling of Transition Metal-Bisacetylide Complexes", *Journal of Polym. Sci., Part A.*, 18, 661 – 669 (1980).
10. R. J. Butera, B. Simic-Glavawski and J. B. Lando. 1990a. "Cross-Polymerization of Poly( $\alpha$ ,  $\omega$ -alkyldiyne) Macromonomers", *Macromolecules*, 23, 199 – 210 (1990)
11. R. J. Butera and J. B. Lando. 1989. "Thermal Behavior of Poly(1,8-nonadiyne) and Its Cross-Polymerized Product", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 27, 2451 – 2468 (1989).
12. H. Okawa, M. Sekiya, J. Osawa, T. Wada, A. Yamada, H. Sasabe and T. Uryu. 1991. "A Nonlinear Optical Waveguide of Poly(1,9-decadiyne)", *Polym. J.*, 23, 147 – 153 (1991).

13. E. W. Kwock, T. Baird Jr. and T. M. Miller. 1993. "Synthesis and Characterization of Soluble, High Molecular Weight Poly(aromatic Diacetylenes)", *Macromolecules*, 26. 2935 – 2940 (1993).
14. S. Fomin. R. Neyra and T. Ogawa. 1994a. "Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Diacetylene Containing Thermoplastic Polyesters: Poly(octa-2,5-diynylene Succinate), Poly(octa-3,5-diynylene Adipate), and Poly(octa-3,5-diynylene Sebacate)", *Polym. J.*, 26, 7, 845 – 850 (1994).
15. S. Fomine, S. Sánchez and T. Ogawa. 1995 a. "Diacetylene-Containing Polymers VII. Synthesis and Characterization of New Diacetylene- Containing Polyesters and Copolyesters derived for Dipropargyl-1,10-Decanate, Dipropargyl Terephthalate, 4,4'-Dipropargyloxy Diphenyl, and 4,4'-Bis(Carbopropargyloxy)pentoxy]diphenyl", *Polym. J.*, 27, 2, 165 – 172 (1995).
16. G. Mendoza. 1998. *Resultados no Publicados*.
17. A. Moreno, J. G. Robledo, A. M. Mendoza, M. Beristáin and T. Ogawa. 2002. "Diacetylene-Containing Polymers X. Poly (hexa-2,4-diynylene Alkandicarboxylates). Morphology and Properties", *Rev. Soc. Quím. Mex.*, 46, 1 32 -37 (2002).
18. S. Kühling, H. Keul and H. Höcker. 1990. "Poly(2,4-hexadiyn-1,6-ylyene carbonate". Synthesis and Topochemical Crosslinking Reaction", *Macromolecules*, 23, 4192 – 4195 (1990).
19. S. Fomine, A. Maciel, and T. Ogawa. 1994b. "Diacetylene - Containing Polymers VI: Effect of Electron Beam on Mechanical Properties of Poly(Octa-3,5-Diynylene Sebacate) and Poly(Hexa-2,4-Diynylene Sebacate)", *Polym. J.*, Vol. 26, No. 11, pp. 1270 – 1276 (1994).
20. S. Hernández and T. Ogawa. 2001. "Diacetylene – Containing Polymers. XI. Synthesis and Characterization of Poly (Hexa-2,4-Diynylene – 1- 6-Dioxydebenzoate) and Poly(Octa-3,5-Diynylene – 1, 8 – Dicarboxilate) Containing p-Nitroaniline Groups", *Polym. Bull.*, 47, 127 – 134 (2001).
21. H. Miura and T. Ogawa. 2002. "Diacetylene-Containing Polymers XIII. Poly(hexa - 2, 4 - Diynylene-1,6 - Dioxydicinnamates) Containing an Azo Dye, Disperse Red 19", *Polym. Bull.*, 49, 105 – 110 (2002).

22. S. Hernández, M. F. Beristáin, and T. Ogawa. 2002. "Diacetylene-Containing Polymers XII. Synthesis and Characterization – of Dye-Containing Poly(hexa-2-4-Butadiynyleneoxidebezoates)", *Desig. Mon. and Polym.*, 5, 125 – 139 (2002).
23. C. Ramírez, M. F. Beristáin and T. Ogawa. 2004. "Diacetylene-Containing Polymers. XV. Synthesis and Characterization of Poly(Dipropargyloxibenzoates) Containing Disperse Red 1", *Design. Mon. Polym.*, 7, 1-2, 85 – 99 (2004).
24. T. Aoyama, T. Wada, M. F. Beristáin and T. Ogawa. 2006. "Orientational Properties in Nonlinear Optical Polymers of Azo - Containing Poly(dipropargyloxibenzoates), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 446, 55 – 60 (2006).
25. S. Hernández, E. A. Castillo and T. Ogawa. 2004. "Diacetylene-Containing Polymers XIV: Poly(Octa – 3, 5-Diynylene – 1, 8 – Dicarboxylates) Containing Some Polar Azo Dyes", *Polym. Bull.* , 51, 333 – 342 (2004).
26. G. Gómez-Sosa, T. Ogawa, T. Isoshima and M . Hara. 2006. "Second-Order nonlinear Optical Susceptibilities of Poly[(hexa-2,4diynylene-1,6-dioxy)benzoates] Containing Azo Chromophore Disperse Red 19 By Electroabsorption Spectroscopy", *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.*, 15, 4, 455 – 463 (2006).
27. S. Fomin. M. Marín and T. Ogawa. 1994c. "Diacetylene – Containing Polymers IV: Novel Diacetylene – Containing Polyamides and Copolyamides", *Macromol. Symp.*, 84, 91 – 101 (1994).
28. S. Fomine, I. Posada and T. Ogawa. 1995 b. "Diacetylene Containing Polymers, 8. Synthesis and Characterization of Novel high Molecular Weight Diacetylene-Containing Poly(ester-co-urethane)", *Macromol. Chem. Phys.*, 3723 - 3732 (1995).
29. A. S. Hay, D. A. Bolon, K. R. Leimer and R. F. Clark. 1970. "Photosensitive Diacetylenes", *J. Polym. Sci. Part B, Polym Phys.*, 8, 97 (1970).
30. N. T. Karangu, T. F. Girardeau, G. K. Storgill, M. E. Rezac and H. W. Beckham. 2001. "Solution Polymerization on an  $\alpha, \omega$ -diethynyldiimide via Oxidative Coupling", *Polymer*, 42, 2031- 2037 (2001).
31. H. R. Kricheldorf. 1992. "*Handbook of Polymer Synthesis*", Parte B, p. 1370, Marcel Dekker,

32. S. Hernández-López. 2003. “*Síntesis y Caracterización de Compuestos Orgánicos y Polímeros, para Aplicación en Fotónica*”, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM (2003).
33. G. Wegner. 1970. “Topochemische Reaktionen von Monomeren mit Konjugierten Dreifachbindungen”, *Makromol. Chemie*, 134, 219- 229 (1970).
34. A. O. Patil, D. D. Deshpande, S. S. Talwar and A. B. Biswas. 1981. “Photocrosslinking and Thermal Behavior of the Polyesters Containing Conjugated Diacetylenes”, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Phys.*, 19, 1155 – 1166 (1981).
35. X. Hu and X. Li. "Preparation and Structure / Property Relationships of Polyesters Containing Conjugated Diacetylene Groups", *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 37, 965 – 974 (1999).
36. G. R. Lescano, N. O. Rau and R. C. Schulz. 1986. „Solid State Polymerization of New Polyesters Containing Diacetylene Groups“, *Macromol. Symp.*, 2, 47 – 55 (1986).
37. M. R. Estrada, G. Burillo and T. Ogawa. 1992. “Diacetylene-Containing Polymers, II. Polyesters and Polyurethanes Containing m, m' – Butadiynylenedibenzyl Groups”, *Poly. Adv. Tech.*, 3, 419 – 428 (1992).
38. R. C. Liang and A. Reiser. 1987. “On the Photoreactivity of Diacetylene Containing Thermoplastic Block Copolymers”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 25, 451 – 465 (1987).
39. L. Yu, M. Chen and L. R. Dalton. 1991. “Synthesis and Characterization on New Polymers Exhibiting Large Optical Nonlinearity. II. Processible Copolymers Containing Diacetylenic Segments”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 29, 127 – 129 (1991).
40. P. A. Lovell, J. L. Stanford, Y. F. Wang and R. J. J. Young. 1994. “Synthesis and Properties of Polydiacetylene-Containing Polyesters”, *Polym. Int.*, 34, 23 – 33 (1994).
41. P. A. Lovell, J. L. Stanford, Y. F. Wang and R. J. Young. 1993. “Structure – Property Relationships on Novel Polydiacetylene – Containing Oligoester: Polyolefin Blends”, *Polym. Bull* 30, 347 – 352 (1993).

42. Hu and X. Li. "Reactions and Structural Changes During Thermal Annealing in a Semicrystalline Aromatic Diacetylene – Containing Polyester", *J. Polym. Sci., Part B*, 40, 2354 – 2363 (**2002**).
43. W. Beckham and M. F. Rubner. 1989. "Synthesis and Optical Properties of a New Class of Polyamides Containing Reactive Diacetylene Groups", *Macromolecules*, 22, 2130 – 2138 (**1989**).
44. F. Rubner. 1986. "Synthesis and Characterization of Polyurethane - Diacetylene Segmented Copolymers", *Macromolecules*, 19, 2114 – 2128 (**1986**).
45. I, H. 1984. "*Spectroscopy of the Intermediate States of the Solid State Polymerization Reaction in Diacetylene Crystals*", p. 56, en Cantow, H.J. (Editor). Op. Cit. (**1984**).
46. Fomine, S. and Ogawa, T. 1994d. "Diacetylene - Containing Polymers III. Poly(m,m' - Butadiynylsuccindianilide) and Poly(m,m' - Butadiynylene Sebacodyanilide) : Novel Materials for Preparation of Transparent Polydiacetylene Containing Films", pp. 94 - 96, *Polym. J.*, 26, 1, 93 – 97 (**1994**).
47. H. W. Beckham and M. F. Rubner. 1991. "Mechanical Properties of Diacetylene Functionalized Polyamides", *Polym.*, Vol. 22, No. 10, pp. 1821 – 1825 (**1991**).
48. Wooten, F. 1972. "*Optical Properties of Solids*", pp. 24 – 29, Academic Press. (**1972**).
49. J. D. Jackson. 1999. "*Classical Electrodynamics*", 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, pp. 780 - 781, (**1999**).
50. P. N. Prasad and D. J. Williams. 1991. "*Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*", pp. 24- 25, John Wiley & Sons (**1991**).
51. C. Flytzanis. 1975. "*Nonlinear Optical Susceptibilities*", pp. 25 – 30, en H. Rabin and C. L. Tang, "*Quantum Electronics*", V. 1, Nonlinear Optics, Part. A., Academic Press, New York (**1975**).
52. G. E. Mase. 1970. "*Mecánica del Medio Continuo*", pp.12, 14, 16, 27, Mc Graw Hill, México (**1970**).
53. M. Fox. 2001. "*Optical Properties of Solids*", 1<sup>st</sup> Edition, Oxford University Pres, p. 241 (**2001**)
54. R. W. Boyd. "*Nonlinear Optics*", Academic Press (**1992**).

55. Y. Z. Yu, K. Y. Wong and A. F. Garito. 1997. "Introduction to Nonlinear Optics", p. 2, en H. S. Nalwa, Miyata, S. Edits. *Op. Cit.* (1997).
56. H. S. Nalwa. 1997a. "Nonlinear Optical Properties of  $\pi$  – Conjugated Materials", en H. S. Nalwa, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Vol. 4. *Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications*, John Wiley and Sons (1997).
57. J. F. Ward, J. F. 1965. "Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities Using Diagrammatic Perturbation Theory", *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 37, N. 1, pp. 1 –19 (1965).
58. En el desarrollo se sigue principalmente a Prasad et al., *Op. Cit.*, pp. 52 –53, aunque tiene errores en las ecuaciones. Revisar para contrastar: **a.** J. F. Ward 1965, *Op. Cit.*, pp. 3- 4 (por ejemplo ecuaciones II.16 y III.11) y **b.** H. S Nalwa 1997a. *Op. Cit.*, pp. 262 – 264.
59. Atkins, P.W and R. S. Friedman. 1997. "Molecular Quantum Mechanics", Third Edition, p. 236. Oxford (1997).
60. i). Para  $\beta(2\omega)$ : **a.** Ward, J. F. 1965, *Op. Cit.*, Tabla I, p. 9 y ecuación III.11, p. 4 y **b.** Nalwa, S.S. 1997a, *Op. Cit.*, ecuación 6.8, p. 263. ii). Para  $\gamma(3\omega)$ : **a.** Ward J. F. 1965. *Op. Cit.*, Tabla VI, p. 13 y ecuación AIV.7, p.6 y **b.** Nalwa, S.S. 1997a, *Op. Cit.*, ecuación 6.9, p. 263.
61. H. S. Nalwa. 1997b. "Measurement Techniques for Third – Order Optical Nonlinearities", pp. 574 – 575, 578 – 581, 597 – 601, 603 -604, en Nalwa, H.S and Miyata, S. (Editors). "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers", CRC Press, Florida (1997).
62. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, E. W. V. Stryland. 1990. "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities using a Single Beam", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26, 4, pp. 760 – 769 (1990).
63. P. B. Chapple, J. Staromlynka, J. A. Hermann, T. J. McKay and R. G. McDuff. 1997. "Single – Beam Z-scan: Measurement Techniques and Analysis", *J. Nonl. Opt. Phys. Mat.*, 6, 3, 251 – 293 (1997).

64. K. Yang, W. Kim, L. Li, S. Tripathy and J. Kumar. 1997. "Dispersion of  $\chi^{(3)}$  in Polydiacetylene Films for Electroabsorption Spectroscopy", pp. 253 - 255, *Opt. Comm.*, Vol. 144, pp. 252 – 258 (1997).
65. T. Noh, T. Isoshima, T. Ogawa, T. Wada, and H. Sasabe, H. 1999. "Anisotropy of Third-Order Nonlinear Optical Responses in Fluorescein Derivatives by Electroabsorption Spectroscopy", pp. 162 – 164, *Proceedings of the SPIE*, Vol. 3796, pp. 160 – 169 (1999).
66. J. F. Reintjes. 1984. "Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases", p. 21, Academic Press, Florida (1984).
67. J. M. Hernández - Alcántara, J. M. *Comunicación Personal* (2002).
68. H. S. Nalwa. 1997c. "Organic Materials for Third-Order –Nonlinear Optics", pp. 615 – 616, 648, 777-779 en H. S. Nalwa and S. Miyata, Edits. ***Op. Cit.***, CRC Press, Florida (1997).
69. S. Fomine, E. Adem and T. Ogawa. 1995c. "Third Order Nonlinear Optical Susceptibility of Films of Polydiacetylene – Containing Polyamides and Polyesters", *Polym. Bull.*, 34, 165-173 (1995), p. 170.
70. Shi, S. 1999. "Nonlinear Optical Properties of Inorganic Clusters", pp. 61, 62 en Roundhill, D. M. and Facklerm, J. P. Jr. (Editors). *Op. Cit.* (1999)
71. Sandaman, D. J.; Carter, G. M.; Chen, Y. J.; Elman, B. S.; Thakur, M. K. and Tricpathy, S. K. 1985. "Toward Polydiacetylenes as Utile Optical and Electronic States", p. 305, en Bloor, D.; Chance, R. R. (Editors). *Op. Cit.* (1985)
72. Heeger, A. J. 1985. "Charge Storage in Conducting Polymers: Solitons, Polarons, and Bipolarons", pp. 201 -203, *Polymer J.*, 17, 1, pp. 201 – 208 (1985).
73. C. Flytzanis. 1986. "Optical Nonlinearities and Photoinduced Solitons in Conjugated Polymer Crystals", pp. 179 – 183, en Williams, D. J. 1986. "Nonlinear Organic and Polymeric Materials", ACS Symposium Series 233, Washington (1986).
74. M. P. Carreón, L. Fomina, S. Fomine, D. Rao, F. J. Aranda and T. Ogawa. 1997. "Third-Order Nonlinear Susceptibility of Polydiacetylene-Containing Polymeric

- Systems*", p. 206, en Jenekhe, S. A and Wynne, K. J. (Editors). " *Photonic and Optoelectronic Polymers*", AChS Series 672. (1997).
75. H. S. Nalwa, H. S. 1997d. " *Computational Evaluation of Third – Order Optical Nonlinearities*", pp. 548 – 562, en H. S. Nalwa and S. Miyata, Edits. *Op. Cit.*, CRC Press, Florida (1997).
  76. N. J. Long. 1998. " *Organometallic for Nonlinear Optics*", p. 112 – 113, en Roundhill, D. M. and Facklerm, J. P. Jr. (Editors), " *Optoelectronic of Inorganic Compounds*", Plenum Press (1998).
  77. E. Hecht (1998, 2000). " *Óptica*", 3<sup>a</sup> Edición, Addison Wesley Iberoamericana, pp. 68, 130, 660 (1998).
  78. Van-Krevelen, D. W. and Hoftzyer, P. J. 1976. " *Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*", pp. 212, 223, Elsevier Scientific Publishing Company. (1976)
  79. G. P. Agrawal, C. Cojan and C. Flytzanis. 1978. "Nonlinear Optical Properties on One-Dimensional Semiconductors and Conjugated Polymers", *Phys. Rev. B*, 17, 2, 776 – 789 (1978).
  80. F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis. 1986. "Optical Nonlinearities of Small Particles: Surface – Mediated Resonance and Quantum Size Effects", *J. Opt. Soc. Am., Part B*, 3, 12, 1647 – 1655 (1986).
  81. M. J. Bloemer, J. W. Haus and P. R. Ashley. 1990. "Degenerate Four - Wave Mixing in Colloidal Gold as a Function of Particle Size", *J. Op. Soc. Am., Part B, Vol. 7, No. 5*, (1990).
  82. N. Kalyaniwalla; J. W. Haus; R. Inguva and M. H. Birnboim. 1990. "Intrinsic Optical Bistability for Coated Spheroidal Particles", *Phys. Rev. A*, 42, 9, 5613 – 5621 (1990) p. 5613.
  83. H. S. Zhou, T. Wada, H. Sasabe and Komiyama. 1996. "Synthesis and Optical Properties of Nanocomposite Silver – Polydiacetylene", *Synth. Mat.*, 8, 129 – 132 (1996).
  84. H. Zhou, T. Wada and H. Sasabe. 1995. "Enhanced Photopolymerization of Diacetylene in Colloidal Gold Solution", *J. Chem. Soc., Chem. Comm., Vol. 5*, 1525 -1526 (1995).

85. M. H. Birnboim and W. P. Ma. 1990. "Nonlinear Optical Properties of Structured Nanoparticle Composites", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 164, 277 – 282 (1990).
86. D. W. Wolfe, S. J. Oldenburg, S. L. Westcott, J. B. Jackson, M. S. Paley and N. J. Halas. 1999. "Preparation and Characterization of Polymer Coated Nanoparticles", *SPIE*, Vol. 3793, 129 – 137 (1999).
87. A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka and H. Nakanishi. 2001. "Hybridized Microcrystals Composed of Metal Fine Particles and  $\pi$ -Conjugated Organic Microcrystals", *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 40, L1129-1131 (2001).
88. M. Nandi, J. A. Conklin, L. Salvati, Jr. and A. Se. 1991. "Molecular Lever Ceramic/Polymer Composites. 2. Synthesis of Polymer-Trapped Silica and Titania Nanoclusters". *Chem. Mat.*, Vol. 3, pp. 201 – 206 (1991).
89. Southward, R. E.; Thompson, D. S.; Thompson, D. W. and St. Clair, A. K. 1996. "Enhancement of Dimensional Stability in Soluble Polyimides Via Lanthanide (III) Additives", en Ch. U. Pittmann Jr., Ch. E. Carraher, M. Zeldin Jr., J. E. Sheats and B. M. Culbertson (Editors). "Metal-Containing Polymeric Materials", Symposium on Containing Polymeric Systems, Plenum Press (1996).
90. P. K. Das, I. Ruzmaikina and L. A. Belfiore. 2000. " Poly(vinylamine) Complexes with f-Block Salts from the Lanthanide Series that Exhibit Significant Glass Transition Temperature Enhancement", *J. of Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, Vol. 38, 1931 – 1938 (2000).
91. L. A. Belfiore and M. P. McCurdie. "Reactive Blending via Metal-Ligand Coordination", *J. Polym. Sci., Part B*, 33, 105-124 (1995).
92. M. Jiang, C. Zhou and Z. Zhang. 1993. „Compatibilization in Ionomer Blends. 2. Coordination Complexation and Proton Transfer", *Polym. Bull.*, 30, 455 – 460 (1993).
93. G. Petersen, A. Brodin, L. M. Torell and M. Smith. 1994. "Light Scattering and Luminescence Studies of  $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$  - Polyether Complexes Containing Trivalent Cations", *Solid State Ionics*, 72, 165-171 (1994)

94. J. Tang, C. K. S. Lee and L. A. Belfiore. 2000. "Effects of Several Lanthanide Trichloride Hydrates on the Melting Behavior and Spherulitic Superstructure of Poly(ethylene oxide)", *J. Polym. Sci., Part B*, 2200 – 2213 (**2003**).
95. L. A. Belfiore and M. P. McCurdie. 2000. "Solid State Complexes of Poly(Lysine) with Metal Chlorides from the 1<sup>st</sup> Row of the d-Block", *Polym. Eng. Sci.*, 40, 3, 738 – 746 (**2000**).
96. W. Y. Xu, Y.S. Wang, D. G. Zheng and S. L. Xia. "Synthesis and Characterization of Polymers Containing Rare Earth Metals", *J. Macromol. Sci. Chem.*, A25 (10 - 11), 1397 – 1406 (**1988**).
97. E. Banks, Y. Okamoto and Y. Ueba. "Synthesis and Characterization of Rare Earth Metal-Containing Polymers I. Fluorescent Properties of Ionomers Containing Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>", *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 359 – 368 (**1980**).
98. Y. Okamoto, J. Kido, H. G. Brittain and S. Paoletti. "Investigation of Ion-Binding Properties of Synthetic Polyelectrolytes with the Tb(III) Luminescence Probe", *J. Macromol. Sci. – Chem.*, A25(10 - 11), 1385 -1396 (**1988**).
99. A. Race, W. Barford and J. Bursill. "The Low-lying Excitations of Polydiacetylene", *Synth. Met.*, 119, 625 – 626 (**2001**).
100. Y. Kawabe, F. Jarka, N. Peygambarian, D. Guo, S. Mazumdar, S. N. Dixit and F. Kajzar. 1991. "Roles of band status and two-photon transitions in the Electroabsorption of a Polydiacetylene", *Phys. Rev. B*, 44, 12, 6530 – 6533 (**1991**).
101. J. Olmsted III and M. Strand. "Fluorescence of Polymerized Diacetylene Bilayer Films", *J. Phys. Chem.*, 87, 4790 – 4792 (**1983**).
102. M. Yoshizawa, A. Yasuda and T. Kobayashi. 1991. "Ultrafast Optical Response in Polydiacetylenes and Polythiophenes", *App. Phys. B* 53, 296 – 307 (**1991**).
103. P.A. Gass, I. Abram, R. Raj and M. Schott. "The Nonlinear Optical Spectrum of Polydiacetylene in the Near Infrared", *J. Chem. Phys.*, 100 (1), 88 – 97 (**1994**).
104. S. Spagnoli, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer and M. Schott. "Polydiacetylene Chains diluted in their Single-crystal Monomer Matrix", *J. Chem. Phys.*, 100, 9, 6195-6202 (**1994**).

105. M. Yoshizawa, A. Kubo and S. Saikan. 1999. "Femtosecond Relaxation Kinetics of Fluorescent and Nonfluorescent States in Blue- and Red-phase Polydiacetylene", *Phys. Rev. B*, 60, 23, 15632 – 15635 (1999).
106. S.D.D.V. Rughooputh, D. Bloor, D. Phillips, Jankowiak, R., Schütz and H. Bässler. 1988. "Fluorescence studies of Polydiacetylenes in 2-methyltetrahydrofuran Vitreous Glasses at Low Temperatures", *Chem. Phys.*, 123, 355 – 373 (1988).
107. B. Chu and R. Xu. 1991. "Chromatic Transition of Polydiacetylene in Solution", *Acc. Chem. Res.*, 24, 384 – 389, (1991).
108. C. Lapersonne Meyer, 2001. "Excitons on a 1D Periodic Conjugated Polymer Chain: Two Electronic Structures on Polydiacetylene Chains", *Int. J. of Mod. Phys. B*, 15, 28-30, 3593 – 3596 (2001).
109. R. Lécuyer, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer and M. Schott. 1998. "Dual Resonance Fluorescence of Polydiacetylene Chains Isolated in their Crystalline Monomer Matrix", *Phys. Rev. Lett.* 80, 18 4068 – 4071 (1998).
110. D. Comoretto, I. Moggio, C. Cuniberti and G. Dellepiane. 1998. "Photoinduced Absorption Spectra of Poly[1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne] (polyDCHD) by Excitation on the Carbazole group", *Synth. Met.* 94, 229 – 234 (1998).
111. K. Lochner, H. Bässler, L. Sebastian, G. Weiser, G. Wegner and V. Enkelmann. 1981. "Sensitized Photoconduction in a Polydiacetylene Crystal (DCHD)", *Chem. Phys. Lett.*, 78, 2, 366- 370 (1981).
112. D. Comoretto, I. I. Moggio, C. Cuniberti, G. Dellepiane, M. E. Giardini and A. Borghesi. 1997. "Long lived Photoexcited States in Polydiacetylenes with Different Molecular and Supramolecular Organization", *Phys. Rev. B*, 56, 16, 10264-10270 (1997).
113. M. Alloisio, I. Moggio, D. Comoretto, C. Cuniberti, C. Dell'Erba and G. Dellepiane. 2001. "Soluble Polydiacetylenes: Molecular Properties and Solid State Organization". *Synth. Met.*, 124, 253 – 255 (2001).
114. A. Cravino, I. Moggio, C. Dell'Erba, D. Comoretto, C. Cuniberti, G. Dellepiane, E. Giorgetti, D. Grando, M. Margheri and S. Sottini. 2003. "Films of a Novel Polydiacetylene for Photonic Studies". *Synth. Met.*, 115, 275 – 277 (2000).

115. D. Comoretto, M. Ottonelli, G. F. Musso and G. Dellepiane. 2004. "Triplet in Acyl- and Alkyl-substituted Polycarbazolyldiacetylenes: A Spectroscopical and Photophysical Study", *Phys. Rev. B*, 69, 115215 (2004).
116. D. Cavallo, M. Alloisio, C. Dell'Erba, C. Cuniberti, D. Comoretto and G. Dellepiane. 2002. "Polydiacetylenes for Photonic Application: Chemical Modulation of Optical Properties", *Synth. Met.*, 127, 71 -74 (2002).
117. E. Giorgetti, S. Sottini, T. Rosso, G. Margheri, M. Alloisio and G. Dellepiane. 2004. "Electroluminescent Behavior of Polydiacetylene films", *Synth. Met.*, 147, 271 – 274 (2004).
118. S. D. D. V. Rughooputh, D. Phillips, D. Bloor and D. J. Ando. 1984. "Spectroscopic Studies of Polydiacetylene Solutions and Glasses", *Chem. Phys. Lett.*, 106, 4, 247 – 251 (1984).
119. M. Yoshizawa, Y. Hattori and T. Kobayashi. "Femtosecond Time-resolved Resonance Raman Gain Spectroscopy", *Phys. Rev. B*, 49, 13259 – 13262 (1994).
120. M. Pope and C. E. Swenberg. "*Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*", Oxford University Press (1999).
121. T. A. Pham, A. Daunois, J.-C. Merle, J. Le Moigne and J. Y.-Y Bigot. "Dephasing Dynamics of the Vibronic States of Epitaxial Polydiacetylene Films", *Phys. Rev. Lett.*, 74, 904-907 (1995).
122. Y. Yuasa, M. Ikuta, T. Kobayashi and H. Matsuda. "Vibrational Chirp in the Dynamics Stokes Shift Process due to Ultrafast Geometrical Relaxation in a Polydiacetylene", *Phys. Rev. B*, 72, 134302 (2005).
123. K. A. Gschneider, Jr and L. R. Eyring (Editors). "*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V. 1. Metals*", Fig. 1.20., North – Holland Publishing Company, Amsterdam (1978).
124. C. Álvarez-Toledano. 1995. "*Bloque I*", en J. A. Chamizo y J. Morgado (Comp.). "*Química Organometálica*", Facultad de Química, UNAM (1995).
125. R. G. Pearson. 1985. "Absolute Electronegativity and Absolute Hardness of Lewis Acids and Bases", *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6801 – 6806 (1985).

126. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter. "*Inorganic Chemistry*", Harper Collins College Publishers, New York (1993).
127. S. Ahrland. 1966. "Factors Contributing the (b)[Comentario: Soft] – Behaviour in Acceptors [Comentario: Soft Acids]", *Structure and Bonding Berlin*, 1, 220 – 220 (1966).
128. H. Torrens-Miquel. 1995. "Aspectos Generales de los Compuestos Organometálicos", en J. A. Chamizo y J. Morgado (Comp.), Op. Cit., (1995).
129. M. A. Paz-Sandoval. 1995. "Bloque d", en J. A. Chamizo y J. Morgado (Comp.), Op. Cit., (1995).
130. C. Elschenbroich and A. Salzer. 1992. "*Organometallics*", 2<sup>nd</sup> Edition (1992).
131. M. Gussoni, C. Castiglioni and G. Zerbi. 1991. "*Vibrational Spectroscopy of Polyconjugated Materials: Polyacetylene and Polyenes*", in R. J. H. Clark and R. F. Hester (Edits.). "*Spectroscopy of Advanced Materials*", John Wiley and Sons (1991).
132. L. A. Belfiore and P. K. Das. 2004. "1, 2 Polybutadiene Complexes with Pseudo Square Planar Transition – Metal Salts Based on Nickel (II), Palladium (II), and Platinum (II) ", *J. Polym. Sci., Part B*, 42, 2270 – 2285 (2004).
133. Hay, A. S. "Oxidative Coupling of Acetylenes", *J. Org. Chem.*, 27, 3320–3321, (1962).
134. H. W. Beckham and M. F. Rubner. "Structural Characterization of the Cross-Polymerization of a Diacetylene-Functionalized Polyamide", *Macromolecules*, 26, 5192-5197 (1993).
135. T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato and Z. Yoshida. "Luminescence Study on Preferential Solvation of Europium (III) in Water / Non-aqueous Solvent Mixtures", *J. Alloys and Comp.*, 323 – 324 (2001).
136. O. P. Dimitriev and V. V. Kislyuk. "Green Luminescence of the Europium Chloride: Dimethylformamide Charge Transfer Complex", *Chem. Phys. Lett.* 377, 149 – 153 (2003).
137. W. L. Driessen, W. L. Groeneveld and F. W. Van der Wey. 1970. "Complexes with Ligands Containing the Carbonyl Group. Part II", *Rec. Trav. Chim.*, 89, 353 – 367 (1970).

138. M. F. Lippert. 1961. "Coordination Compounds having Carboxylic Esters as Ligands. Part I. Stoichiometry, Structure, and Stereochemistry", *J. Chem. Soc.*, 817 – 822 (1961).
139. C. N. R. Rao. "Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications", 3<sup>rd</sup> Edition, Butterworths (1975).
140. J. B. Armitage and M. C. Whiting. "Researches on Acetylenic Compounds. Part XXXV. The Influence of Propargylic Substituents on the Ultra-violet Absorption of Diacetylenes", *J. Chem. Soc.*, 2005 - 2010 (1952).
141. No se encontró el valor de absorción del carbonilo para el éster alílico, pero las siguientes referencias indican los límites más probables de las longitudes de onda mínima, intermedia y máxima de la absorción del carbonilo del éster alílico:  
 a). Mínimo: 210 nm: E. Pretsch, P. Buhlman and C. Affolter. 2000. "Structure Determination of Organic Compounds", 3<sup>rd</sup> Edition, Springer Verlag (2000) p. 386;  
 b). Intermedio: 254-256 nm: D. L. Lide. 1995. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 76<sup>th</sup> Edition, Boca Raton (1995) pp. 9-89, 9-91, 9-92; c). Máximo: 285 nm. Lukác, Cs. Kósa, U. Salz, N. Moszner. 1997. "Photochemical changes of poly(metacryloyloxyethyl-3-N-n-butylaminocrotonate) at > 300 nm", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 102, 259 – 263 (1997), p. 262.
142. J. W. Sidman. 1958. "Electronic Transitions due to Nonbonding Electrons in Carbonyl, Aza-Aromatic, and Other Compounds", *Chem. Rev.*, 58, 1958, 704 – 719 (1958).
143. B. C. Roy, M. A. Fazal, A. Arruda, S. Mallik, A. D. Campiglia, "Polymerized Fluorescent Liposomes Incorporating Lanthanide Ions", *Org. Lett.*, 2, 3067 - 3070, (2000).
144. Guillet, J. "Polymer Photophysics and Photochemistry"; Cambridge University Press, Cambridge, Chapter 7, pp. 141 – 194, Chapter 10, pp. 261-264, (1985).
145. T. Anno and A. Sado. 1957. "Calculation on the Electronic States of the Formaldehyde Molecule by a Semiempirical Molecular Orbital Method", *J. Chem. Phys.*, 26, 1759 - 1760, (1957).

146. G. Herzberg and K. Franz. 1932. „Fluoreszenz des H<sub>2</sub>CO (Anregungsbedingungen and Schwingungsanalyse)“, *Zeitschr. für Phys.*, 720 – 728 (1932).
147. J. C. D. Brand. 1956. “The Electronic Spectrum of Formaldehyde”, *J. Chem. Soc.*, Part I, 858 – 872 (1956).
148. E. I. Rashba and M. D. Sturge (Editors). “*Excitons Selected Chapters*”, North Holland, Amsterdam, Chapters 1, 7 (1987).
149. A. M. North and D. A. Ross. “Singlet Energy Migration Down Conjugated Polymer Chains”, *J. Polym. Sci. Symp. No. 55*, 259 – 267 (1976).
150. H. Murrieta, M. Hipólito y J. M. Hernández. *Comunicación Personal*(2005).
151. D. N. Batchelder and D. Bloor. “Resonance Raman Spectroscopy of Conjugated Macromolecules” in R. J. H. Clark and R. E. Hester, Eds. “*Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*”, Vol. 11, Wiley Heyden, Chichester, Chapter 4, pp. 133-209 (1984).
152. B. I. Greene , J. F. Mueller, J. Orenstein, D. H. Rapkine, S. Schmitt-Rink and M. Thakur. 1988. “Phonon-mediated optical nonlinearity in Polydiacetylene”, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 325 – 328 (1988).
153. F. D’Amore, A. Zappettini, G. Facchini, S. M. Pietralunga, M. Martinelli, C. Dell’Erba, C. Cuniberti, D. Comoretto and G. Dellepiane. “Third Order Optical Characterization of a  $\pi$ -Conjugated Polydiacetylene by Maker Fringes Technique”, *Synth. Met.*, 127, 143 – 146 (2002).
154. B. Buchalter and G. R. Meredith. “Third-Order Optical Susceptibility of Glasses determined by Third Harmonic Generation”, *Appl. Opt.*, 21, 3221-3224 (1982).
155. F. Kajzar, J. Messier. “Third Harmonic Generation in Liquids”, *Phys. Rev. A*, 32, 4, 2352-2363 (1985).
156. X. H. Wang H, D. P. West, N. B. McKeown and T. A. King. “Determining the cubic susceptibility  $\chi^{(3)}$  of Films or Glasses by the Maker Fringe Method: A Representative Study of Spin-Coated Films of Copper Phtalocyanine derivation”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 15, 1895-1903 (1998).

157. K. Miyano, T. Nishiwaki and A. Tomioka, "A Simple and Accurate Method to Determine the Third – Order Nonlinear Susceptibility of Thin Films", *Opt. Commun.* 501-508 (1992).
158. Bethune, D. S. "Optical Harmonic Generation and Mixing in Multilayer Media: Analysis using Optical Transfer Matrix Techniques", *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 910-916 (1989).
159. H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada and M. Kato. "Evaluation of Nonlinear Optical Susceptibility of Polydiacetylenes by Third Harmonic Generation", *Polym. Adv. Tech.*, 1, 75-79 (1990).
160. G. R. Meredith. "Cascading in Optical Third Harmonic Generation in Crystalline Quartz", *Phys. Rev. B*, 24, 10, 5522-5532 (1981).
161. P. A. Chollet, F. Kajzar and J. Messier. "Nonlinear Spectroscopy in Polydiacetylenes", *Synth. Met.*, 18, 459 – 464 (1987).
162. P. I. Flory. 1953. "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press (1953).
163. G. Odian. 1993. "*Principles of Polymerization*", 3<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, pp. 78 – 82 (1993).
164. G. Wenz, M. A. Müller, M. Schmidt and G. Wegner. 1984. "Structure de Poly(diacetylenes) in Solution". *Macromolecules*, 17, 837 – 850 (1984).
165. H. Tanaka, M. Thakur, M. A. Gomez and A. E. Tonelli. 1991. "Study of the Correlation between the Backbone Conformation and the Electronic Structure of Polydiacetylenes by Solid State <sup>13</sup>C N M R", *Polymer*, 32, 1834 – 1840 (1991).
166. J. Morgan, G. Rumbles, B. Crystall and T. A. Smith. 1992. "Photophysics of the chiral soluble polydiacetylene poly(9RMBU). Evidence for Emission from Short Conjugated Sequences", *Chem. Phys. Lett.*, 196, 5, 455 – 481 (1992).
167. T. Hattori, W. Hayes and D. Bloor. "Photoinduced Absorption and Luminescence in Polydiacetylenes", *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 17, L881 – L888 (1984).
168. E. L. Wehry. "*Modern Fluorescence Spectroscopy*", Plenum Press, New York, p. 420.

169. S. D. D. V. Rughooputh, D. Bloor, D. Phillips and B. Movaghar. 1987. "One dimensional Exciton Diffusion in a Conjugated Polymer". *Phys. Rev. B*, 35, 15, 8103-8108 (1987).
170. K. S. Wong, W. Hayes, T. Hattori, R. A. Taylor, J. F. Ryan, K. Kaneto, Y. Yoshino and D. Bloor. 1985. "Picosecond Studies of Luminescence in Polythiophene and Polydiacetylene", *J. Phys., C, Solid State Phys.*, 18, L843 –L847 (1985).
171. H. Sixl and R. Warta. 1985. "Elementary Excitations in Linear-Chain Conjugated Polydiacetylene Molecules", 116, 4, *Chem. Phys. Lett.*, 307-311 (1985).
172. A. Requena-Rodríguez and J. Zúñiga-Román. "Espectroscopía", Pearson Educación (2004).
173. H. Eichele and M. Schwoerer. 1977. "Fluorescence of Localized States in a Partially Diacetylene Single Crystal", *Phys. Stat. Sol.*, 43, 465 (1977).
174. K. Nakamoto. 1978. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3<sup>rd</sup> Edition (1978).
175. W. M. Dennis, W. Blau and D. J. Bradley. "Picosecond Degenerate Four-Wave Mixing in Soluble Polydiacetylenes", *Appl. Phys. Lett.* 47, 200 – 202 (1985).
176. G. M. Carter, M. K. Thakur, Y. J. Chen and J. V. Hryniewicz. "Time and Wavelength Resolved Nonlinear Optical Spectroscopy of a Polydiacetylene in the Solid State Using Picosecond Dye Laser Dye Laser Pulses", *Appl. Phys. Lett.* 47, 457 – 459 (1985).
177. C.J. Crasto and E.D. Stevens. 1998. "Use of electrostatic potentials to study non-bonded intramolecular interactions in 1,8-disubstituted naphthalenes with carbonyl groups as electrophilic substituents", *J. Mol. Struct. Theochem*, 454, 51 – 59 (1998).
178. A. D. Nava, M. Thakur, A. E. Tonelli. "13 C NMR Structural Studies of a Soluble Polydiacetylene Poly(4BCMU)", *Macromolecules*, 23, 3055 - 3063 (1990).
179. G. E. Babbitt and G. N. Patel. 1981. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies on Soluble Poly(diacetylenes)", *Macromolecules*, 14, 554 – 557 (1981).
180. H. Tanaka, M. A. Gómez, A. E. Tonelli, M. Thakur. 1989b. "Thermochromic Phase Transition of a Polydiacetylene, Poly(ETCD), Studied by High Resolution Solid State <sup>13</sup>C NMR", *Macromolecules*, 22, 1208 – 1215 (1989), p. 1209.

181. B. Schrader. 1995. "*Infrared and Raman Spectroscopy*", VCH (1995).
182. A. Verheilig, T. Chen, P. Waltner, W. Kiefer, A. Materny and A. H. Zewail. 1999. "Femtosecond Dynamics of Ground State Vibrational Motion and Energy Flow: Polymers of Diacetylene", *Chem. Phys. Lett.*, 1312, 349 – 356 (1999).
183. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman. 1997. "NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities", *J. Org. Chem.*, 62, 7512 – 7515 (1997).
184. F. A. Bovey, L. Jelinski and P. A. Mirau. 1988. "*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*", 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press (1988).
185. H. Matsuzawa, S. Okada, H. Matsuda and H. Nakanishi. 1996. "Synthesis and Optical Properties of Polydiacetylenes from dodecadiene derivatives", *SPIE 2851*, 14 – 25 (1996).
186. D. Bloor, L. Koski, G. C. Stevens, F. H. Preston and D. J. Ando. 1975. "Solid State Polymerization of bis-(p-toluene sulphonate) of 2,4-hexadiene-1,6-diol. Part I X-ray-Diffraction and Spectroscopic Observations", *J. Mat. Sci.*, 10, 1678 – 1688 (1975).
187. R. J. Butera, B. Simic-Glavaski and J. B. Lando. 1990b. "Chromic Transitions in Cross Polymerized Poly( $\alpha,\beta$ -alkyldiene) Macromonomers", *Macromolecules*, 23, 211 – 218 (1990).
188. L. X. Sheng, R. E. Benner and Z. V. Vardeny. 1990. "Resonant-Raman-scattering studies of Disorder in Solution-cast Polydiacetylene Films", *Phys. Rev. B*, 42, 5, 3235 - 3238 (1990)
189. B. Tieke, D. Bloor and R. J. Young. 1982. "Solid – State Polymerization of Tricosanoic Acid", *J. Mat. Sci.*, 17, 1156 – 1166 (1982).
190. D. N. Batchelder and D. Bloor. 1979. "Strain Dependence of the Vibrational Modes of a Diacetylene Crystal", *J. Poly. Sci. Part B, Polym. Phys.*, 17, 569 -581 (1979).
191. D. Bloor, R. I. J. Kennedy and D. N. Batchelder. 1979. "Raman Spectroscopic Studies of the Solid – State Polymerization of Diacetylenes. I. Thermal Polymerization of 1,6 – di – p-Toluenesulfonyloxy-2,4- Hexadiene", *J. Poly. Sci. Part B, Polym. Phys.*, 17, 1355 – 1366 (1979).

192. D. C. Baird. 1988. *"An Introduction to Measurement Theory and Experimental Design"*, Prentice Hall (**1988**).
193. <http://wikipedia.org>
194. <http://iupac.org>
195. [http://www.meta-synthesis.com/webbook/43\\_hsab/HSAB.html](http://www.meta-synthesis.com/webbook/43_hsab/HSAB.html)
196. P. W. Atkins. *"Quanta, a Handbook of Concepts"*, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press (**1991**).
197. M. Hvam. *"Nonlinear Spectroscopy in Inorganic Materials: Exciton in Semiconductors"*, en B. D. Bartolo and B. Bowlby *"Nonlinear Spectroscopy of Solids: Advances and Applications"*, Plenum Press (**1994**).