



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN  
(2-NLO) DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M en CI. ANA LAURA PÉREZ MARTÍNEZ



TUTOR: Dr Takeshi Ogawa

AÑO: 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

La mayor parte de la presente tesis se desarrolló en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Takeshi Ogawa, mediante una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y el resto de la investigación que contribuyó al trabajo final presentado se desarrolló en el Laboratorio de Ciencia Supramolecular (*Supramolecular Science Laboratory*) en el Instituto de Descubrimiento e Investigación (*Discovery Research Institute*) del RIKEN (*The Institute of Physical and Chemical Research*) en Saitama, Japón, bajo la supervisión del Dr. Tetsuya Aoyama, dicha estancia de investigación fue financiada por apoyo de Becas-Mixtas de CONACyT.

## AGRADECIMIENTOS

---

Los siguientes agradecimientos están dirigidos hacia las instituciones que apoyaron con recursos materiales y económicos a la realización del presente trabajo; así como a las personas y personal científico, técnico y académico que colaboraron y ayudaron al desarrollo del mismo.

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) tanto por la beca otorgada para mis estudios de posgrado, como por el apoyo económico por medio de Becas-Mixtas para una estancia de investigación en el RIKEN (*The Institute of Physical and Chemical Research*) en Saitama, Japón, así como por los recursos brindados al proyecto con número 49849 y titulado “*Síntesis y estudio de propiedades electrónica, óptica y optoelectrónica de materiales poliméricos para alta tecnología*”.
- A la Dirección General de Estudios de Posgrado (**DGEP**) por el apoyo al proyecto y la beca de término que me fue otorgada.
- Al Sistema Nacional de Investigadores (**SNI**), que por el Nivel de Investigador Nacional nivel 3 de mi tutor, el Dr. Takeshi Ogawa Murata, me concedió apoyo económico a través del programa “Ayudante de Investigador”.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (**UNAM**)
- Al Posgrado de Ciencias Químicas y al Instituto de Investigaciones en Materiales (**IIM-UNAM**) por todas las facilidades otorgadas para realizar la investigación y la elaboración de la tesis, tanto en recursos materiales, económicos y humanos.
- Al Dr. Takeshi Ogawa por su asesoría, orientación y confianza que ha depositado en mí durante la realización del presente trabajo.
- Al Dr. Tatsuo Aoyama por su tiempo de enseñanza y asesoría en el uso de equipo e interpretación de datos durante la estancia que se realizó en el RIKEN.
- A la Dra. María del Pilar Carreón Castro y la Dra. Sandra Rodil Posada por su tiempo, dedicación y consejos como parte de mi comité tutorial, así como el acceso y ayuda de la manipulación de equipo bajo su resguardo.
- A la Dra. Larissa Alexandrova (IIM), al Dr. José Luis Maldonado Rivera (CIO, A.C., León Gto.), a la Dra. María del Pilar Carreón Castro (ICN-UNAM), al Dr. Omar Morales Saavedra (CCADET-UNAM) y al Dr. Jorge Peón Peralta (IQ-UNAM), quienes mostraron disponibilidad y objetividad para evaluar el texto escrito.
- Y a **María del Carmen Martínez Soto**, Héctor Murillo Moreno, M en CI. Gustavo Gómez Sosa y al M en C. Ulises Miranda Ordóñez quienes hicieron contribuciones importantes en el desarrollo del presente escrito aportando tiempo, recomendaciones y consejos invaluable.
- Al Dr. Rubén E. Estrada Salas por la ayuda y la orientación en la parte de los cálculos teóricos del presente trabajo.
- Al IQ. Gerardo Cedillo (IIM-UNAM) y Alejandrina Acosta (IQ-UNAM) por su apoyo en la técnica de RMN.
- Al IQ. Miguel Ángel Canseco (IIM-UNAM) y al IQ. Esteban Fregoso (IIM-UNAM) por su apoyo en las técnicas de caracterización de DSC y TGA.
- A Carlos Flores (IIM-UNAM) por su apoyo en la adquisición de las micrografías de AFM.

# Índice

	página
Resumen	1
Productos generados del trabajo	3
Introducción	4
<b>Capítulo I: Antecedentes y generalidades</b>	<b>9</b>
Fotónica	10
Materiales para fotónica	9
Materiales orgánicos para fotónica	11
Óptica no lineal ONL	13
Propagación de la luz a través de un material no lineal	14
Generación del segundo armónico SHG	21
Materiales ONL	23
Materiales orgánicos con respuesta ONL	25
Polímeros en la ONL	29
Descarga corona poling	32
Acoplamiento de fase y birrefringencia	39
Películas delgadas de polímeros	46
Películas Langmuir-Bodgett	46
Depósito de películas delgadas por giro ( <i>spin coating</i> )	49
Técnicas para medir ONL-2	51
Huellas de Maker	51
Referencias	56
<b>Capítulo II: Desarrollo experimental</b>	<b>60</b>
Materiales	61
Síntesis de los materiales	64
Preparación de las películas	69
Películas Langmuir-Blodgett (LB)	70
Películas obtenidas por depósito por giro	71
Medición de la respuesta Óptica No Lineal de segundo orden (ONL-2) por la técnica de "Huellas de Maker"	75

Medición del SH en películas LB	76
Orientación y medición de SH de las películas de los polímeros	77
Preparación de la muestra para <i>poling in-situ</i>	78
Medición del SH en películas orientadas	80
Referencias	82
<b>Capítulo III: Resultados y Análisis de Resultados</b>	<b>83</b>
Caracterización de los polímeros en películas	84
Momento dipolar ( $\mu$ )	87
Depósito de películas LB	89
Caracterización de las películas LB	91
Huellas de Maker en películas LB	97
Poling <i>in-situ</i> (polímeros no iónicos)	103
Huellas de Maker para materiales orientados	117
Referencias	130
<b>Capítulo IV: Conclusiones</b>	<b>131</b>
<b>Anexo I: Espectros de IR y RMN</b>	<b>135</b>
<b>Anexo II: Artículos</b>	<b>148</b>
<b>Anexo III</b>	<b>168</b>

---

## Resumen

Con el objeto de estudiar las relaciones que existen entre estructuras químicas y la susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden  $\chi^{(2)}$ , se realizó la síntesis de nuevos polímeros y se investigaron sus propiedades de óptica no lineal de segundo orden (ONL-2). Primero, se sintetizaron dos nuevos polímeros que contienen un cromóforo anfifílico (sal de piridinio), luego se prepararon membranas de Langmuir-Blodgett y se determinaron sus propiedades de ONL-2 con la técnica de Huellas de Maker. Las películas mostraron una susceptibilidad de ONL-2 ( $d_{33}$ ) de hasta 160 pm/V. Se detectó un aumento de la susceptibilidad de ONL-2 y decrecimiento de absorción lineal, al aumentar el número de capas en las películas LB.

Así mismo, se estudió la susceptibilidad ONL-2 de 4 isómeros de *poli(hexa-2,4-diinilene-1,6-dioxibenzoato)* que contienen el cromóforo *Rojo Disperso 13* (RD-13) con la misma técnica Huellas de Maker. Las películas obtenidas por depósito por giro (*spin coating*) demostraron una susceptibilidad de ONL-2 del orden de 50–87 pm/V y se alcanzó un parámetro de orden de 0.2 por medio del *poling in-situ*. Se encontró que el  $d_{33}$  del isómero 3,5- fue superior, debido probablemente a una conformación de cadena mejor distribuida que en los otros isómeros. (A.L. Pérez-Martínez, T. Ogawa, *Optical Materials*, 31, (2009), 912-918).

Para el caso de otros materiales, como el *Poli-{p-(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de [4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}* (p-benzoato) y el *Poli-{4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxicinamiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno}* (p-cinamato), se tienen antecedentes de alta respuesta de ONL-2 (S.Hernandez, M.F.Beristain, and T.Ogawa, *Designed Monomers and Polymers*, 5, No.1, (2002), 125-139 y H.Miura and T.Ogawa, *Polym. Bull*, 49, (2002), 103-110), pero se realizaron nuevas mediciones como comparación para revelar las tendencias de la respuesta ONL-2 según la ingeniería molecular realizada propuesta en el presente trabajo.

Se encontró que la dinámica de orientación depende directamente de la estructura molecular del polímero estudiado, lo que involucra el volumen libre y las interacciones intermoleculares presentes en cada grupo de los materiales estudiados.

A manera de complemento, se estudió la orientación por medio de la técnica de corona *poling* de una serie de polímeros con cadena principal *hexa-2,4-diinilene-1,6-dioxi* y *naftalatos* y que contienen cromóforos de tipo azo en sus cadenas laterales. Estos polímeros son rígidos por los grupos naftoicos, y por lo tanto se consideran menos adecuados como materiales de ONL-2. (Navarro R E, Armenta-Villegas L, Pérez-Martínez A L, Beristain M F and Ogawa T, *Polymer Bulletin*, 58, (2007), 757-765 y R E Navarro, L Armenta-Villegas, A L Pérez-Martínez, M F Beristain, T Ogawa, *Designed Monomers & Polymers*, 12, 6, (2009) 533-541).

---

## Abstract

In order to identify a relationship between chemical structure and second order nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(2)}$  of novel polymers, the synthesis and the further investigation of their second order nonlinear optical properties (2-NLO) was developed. First, two polymers containing an amphiphilic chromophore (pyridinium salt) were synthesized and membranes were prepared using Langmuir-Blodgett (LB) method. Their 2-NLO properties were measured using Maker Fringes technique. These films exhibited a maximum 2-NLO coefficient ( $d_{33}$ ) of 160 pm/V. It was discovered that by increasing the number of layers in LB films there was a raise in the 2-NLO response while the linear absorption decreases.

Additionally, we also determined by Maker Fringe technique, the 2-NLO susceptibility of 4 isomers of poly (hexa-2, 4-diinilene-1, 6-dioxibenzoate), containing the chromophore Disperse Red 13 (DR-13). The films of these polymers were fabricated by spin coating, and exhibited a 2-NLO susceptibilities in the order of 50-87 pm/V, with an order parameter that averaged 0.2 by poling in-situ. It was found that  $d_{33}$  of the 3,5 - isomer reached the highest value, probably due to a better conformation in its chain distribution in comparison to that of the other isomers. (AL Pérez-Martínez, T. Ogawa, *Optical Materials*, 31 (2009), 912-918).

In the case of other materials, such as *Poly-{p-(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxins)-1,6-dibenzoate of -[4-(N, N-bis-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzene]}* (p-benzoate) and *Poly-{4-N,N-bis[(2-(p-propargiloxicinamiloxi)-ethyl)-amino]-4'-nitroazobenzene]}* (p-cinnamate), their 2-NLO responses have been reported before (S. Hernandez, MF. Beristain, and T. Ogawa, *Designed Monomers and Polymers*, 5, No.1, (2002), 125-139 and H. Miura and T. Ogawa; *Polym. Bull*, 49, (2002), 103-110). In this work, we proposed a different measurement of these materials with new experimental conditions in order to reveal trends in the 2-NLO response and then find a dependence with molecular engineering.

It was found that the dynamic orientation of the chromophores in the polymer depends directly of the polymeric molecular structure, which involves the free volume, the nature of the chemical bonds and intermolecular interactions present in each group of materials studied.

As a complement, we studied the orientation behavior by corona poling technique of a series of polymers with a main chain consisting of *hexa-2,4-diinilene-1,6-dioxins* and *naphthalate*, and containing azo chromophores in their side chains. These polymers are rigid because of naphthenic groups, and were therefore considered less suitable as 2-NLO materials. (Navarro R E, Armenta-Villegas L, Perez-Martinez A L, MF Beristain and Ogawa T, *Polymer Bulletin*, 58, (2007), 757-765 and R E Navarro, L Armenta-Villegas, AL Pérez-Martínez, MF Beristain, T Ogawa, *Designed Monomers & Polymers*, 12, 6 (2009) 533-541).

---

**Las siguientes publicaciones son producto de la presente tesis:**

1. **A.L.Pérez-Martínez**, G.Gomez-Sosa, T.Ogawa; “*The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy)benzoates and Cinnamates Containing Disperse Red 19*”; Journal of Macromolecular Science, Chemistry. Pt. A, Chemistry, **42**, (2005) , 1561-1572.
2. **A.L. Pérez-Martínez**, T. Ogawa; “*Second Order Nonlinear Susceptibility of poled, Poly(dipropargyloxybenzoates) containing 2-[4-(2-chloro-4-nitrophenylazo)-N-ethyl-phenylamino]etanol (Disperse Red 13)*”; Optical Materials, **31** (6), (2009), 912-918.
3. **A L Pérez-Martínez**, M P Carreon-Castro, T Ogawa; *Langmuir-Blodgett Films of Poly[(p,p'-hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy)dibenzoate] and Poly[(p,p'-hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy)dicinnamate] Containing 4'-Pyridiniumazo-4-N,N-di-(2-ethanoalamino)benzene, and their Second Order Nonlinear Optical Response*. Escrito para ser publicado.

**Otras publicaciones:**

1. Navarro Rosa Elena; Armenta-Villegas Lorena, **Pérez-Martínez A. L.**, Beristain M F and Ogawa Takeshi; “*Synthesis and Characterization of Poly(dipropargyloxynaphthoates) Containing Polar Azo dyes*”; Polymer Bulletin; **58**, (2007) 757-765.
2. A. Ortega, **A. L. Pérez-Martínez**, T. Ogawa, F. Smith, A. Walser and R. Dorsenville; *Third-order nonlinear optical property of Poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydicinnamate) Containing a polar azo dye, determined by Z-scan technique*; Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials; **18**, 1, (2009), 161–166.
3. R E Navarro, L Armenta-Villegas, **A L Pérez-Martínez**, M F Beristain, T. Ogawa; *Synthesis and Characterization of Poly(dipropargyloxynaphthoates) Containing Polar Azo dyes, Designed Monomers and Polymers*, **12** (6), (2009), 533-541.
4. L Armenta-Villegas; M A Valdez, R E Navarro; C Ramirez; MF Beristain; RE Estrada-Salas; **AL Perez-Martinez**; T Ogawa; *Effect of Chemical Structures on the Langmuir Monolayer Formation of Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13*; Thin Solid Films, enviado para publicación.

**Congresos Nacionales e Internacionales:**

1. “8th Conference on Frontiers of Polymers and Advance Materials”  
Participación: Sesión de Poster  
Título: “Poling and orientation stability of poly(propargyloxibenzoates) containing an Azo-dye DR19”  
Lugar y Fecha: Cancún Quintana Roo del 18 al 25 de Abril de 2005.
2. “XLI Congreso Mexicano de Química”  
Participación: Sesión Oral  
Título: “Síntesis y caracterización de polímeros-azo para fotónica”.  
Lugar y Fecha: Ciudad de México, 24 al 28 del Septiembre del 2006.

- 
3. International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMEX 2006  
Participación: Sesión de poster  
Título: "Synthesis and characterization of new polymers containing azo-pyridine dyes"  
Lugar y Fecha: Huatulco, Oaxaca, el 5 al 9 de Noviembre de 2006.
  4. "The 10th Pacific Polymer Conference 2007", The Society of Polymer Science.  
Participación: Sesión de poster.  
Título: "Synthesis and Characterization of New Polymers Containing Azo-pyridine Dyes for Second Order NLO Applications"  
Lugar y Fecha: Kobe, Japón, del 4 al 7 de 2007.
  5. "XIII Simposio en Ciencia de Materiales"  
Participación: Sesión de poster.  
Título: "Synthesis and Characterization of New Polymers Containing Azo-pyridine Dyes for Second Order NLO Applications"  
Lugar y Fecha: Ensenada, B.C., México, del 12 al 15 de Febrero de 2008.
  6. 5th East-Asian Polymer Conference  
Título: "Synthesis and Second Order Nonlinear Optical Properties Of Novel Polymers Containing Diacetylenes in the Main Chain and Polar Chromophores in Side Chains".  
Lugar y Fecha: Shanghai, China, del 3 al 6 de Junio de 2008.
  7. XI Simposio Latino Americano de Polímeros y IX Congreso Iberoamericano de polímeros  
Participación: Sesión de poster.  
Título: "Propiedades óptica no lineales de nuevos polímeros que contienen diacetilenos en la cadena principal y azo-cromóforos como grupos colgantes".  
Lugar y Fecha: Lima, Perú, del 5 al 18 de Julio de 2008.

---

## Introducción

En la actualidad existe una extensa variedad de compuestos que se han estudiado en su respuesta óptica no lineal (ONL) <sup>[1,2,3,4]</sup>, debido a su uso prometedor en dispositivos fotónicos y fotoelectrónicos. Los materiales son tanto inorgánicos como orgánicos; sin embargo los materiales orgánicos, principalmente los polímeros <sup>[5]</sup>, han resultado ser más versátiles y con respuestas más aceptables que los inorgánicos, esto debido, básicamente, a la facilidad de la síntesis química y la procesabilidad del material para la construcción de dispositivos.

En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones en materiales orgánicos que presentan propiedades ONL, debido a que se consideran como una base tecnológica para aplicaciones en fotónica (control, generación y transmisión de la luz), gracias a las propiedades de estos materiales de poder generar nuevas frecuencias ópticas, de modular, de refractar y de transmitir la luz de acuerdo al índice de refracción del material, convirtiéndolos en la parte central de los dispositivos fotónicos.

De la misma forma que el microprocesador revolucionó la electrónica a partir de 1971<sup>[6]</sup>, la manipulación de información basada en las ciencias ópticas está a punto de convertirse en el motor de las futuras innovaciones tecnológicas. La fotónica<sup>[7,8]</sup> tiene aplicaciones en casi todos los sectores industriales, tecnologías de la imagen, de la información, telecomunicaciones y de la salud.

Las ciencias ópticas, en particular la ONL ha tenido un desarrollo muy acelerado en los últimos años, principalmente con la invención del láser <sup>[9]</sup>. Este hecho, aunado con el desarrollo de materiales han abierto la posibilidad de observar efectos ONL con una gran eficiencia.

Desde el descubrimiento, en 1963<sup>[10]</sup>, de los fenómenos relacionados con la generación del segundo armónico (SHG), el cual convierte un solo fotón en dos fotones tales que la suma de sus energías sea igual a la energía del fotón original, los científicos de este campo se han esforzado en realizar estudios en la interacción de la luz con la materia usando luz coherente y colimada en un intervalo del ultravioleta al lejano IR y este es uno de los descubrimientos más significativos que llegaron con el advenimiento del láser.

---

Se han utilizado diversas técnicas para detectar la respuesta ONL, principalmente aquellas que hacen uso de un láser, como lo es la técnica de Huellas de Maker<sup>[11]</sup>, pero sólo algunos materiales de los estudiados han mostrado tener una respuesta ONL prometedora<sup>[12,13]</sup>.

Dada la flexibilidad de la síntesis de compuestos orgánicos, la mayoría de los científicos especializados en este campo se han enfocado en el estudio y desarrollo de nuevos materiales, tomando como parámetro de referencia los materiales inorgánicos y sus respuestas ópticas.

Los polímeros que contienen diacetilenos en su cadena principal se han estudiado básicamente por la conjugación de cadena que presentan, la cual se relaciona directamente con propiedades ópticas lineales y no lineales, así como la respuesta ONL de tercer orden que se sabe presentan. Este tipo de polímeros generalmente son solubles y permiten un buen procesamiento, además que tienen la ventaja de que los diacetilenos contenidos en la cadena pueden actuar como agentes reticulantes para crear matrices poliméricas estables tanto mecánica como térmicamente<sup>[14]</sup>.

Los cromóforos azo (compuestos azobenceno) poseen propiedades ONL de segundo orden y son usados en conjunto con sistemas poliméricos, siendo este tipo de materiales de los sistemas más usados en ONL de materiales orgánicos por su facilidad de producción y su accesible procesabilidad.

Con base en las demandas estructurales para la ONL en este proyecto se proponen dos nuevos polímeros con la finalidad de contrarrestar los inconvenientes de la orientación en los materiales, usando colorantes azo con carácter anfifílico que puedan auto-orientarse en un medio acuoso y poder elaborar películas Langmuir-Blodgett de varias capas.

Además de los polímeros sintetizados, se hace un estudio comparativo entre 12 diferentes polímeros, divididos en 3 grandes grupos (benzoatos, cinamatos y dipropargiloxibenzoatos). Los materiales estudiados son polímeros obtenidos con propiedades ONL-2, constituidos por grupos diacetilenos en la cadena principal y que contienen colorantes colgantes de tipo azo, que mostraron facilidad para la elaboración de películas delgadas por la técnica de spin-coating. Entre ellos se encuentran diferencias sutiles en la estructura química de cada uno de los 3 grupos

---

estudiados incluyendo los dos polímeros nuevos sintetizados con características anfifílicas, sintetizados y caracterizados químicamente por RMN-<sup>1</sup>H, espectroscopía IR y UV-vis.

Dada la naturaleza del experimento de “Huellas de Maker” los polímeros son preparados en películas delgadas por medio de las técnicas LB para polímeros con carácter anfifílico o depósito por giro (SC) para moléculas no polares. Las películas SC requieren la orientación de los cromóforos por medio de un campo eléctrico de 14kV, monitoreado por un sistema *in-situ* para detectar el máximo de intensidad del segundo armónico (SH), con lo cual se obtiene la dinámica de orientación de cada compuesto.

Las películas delgadas se caracterizaron por perfilometría para determinar el espesor, elipsometría para índice de refracción y espectrofotometría UV-vis para determinar la longitud de onda de la absorción máxima.

Se plantean como objetivos de este trabajo los que se enumeran a continuación:

1. Sintetizar y caracterizar polímeros que contienen grupos diacetilenos en la cadena principal y compuestos de tipo azo como colgantes (colorantes)
2. Realizar la preparación de la muestra según la naturaleza del cromóforo usado, para cumplir con la intención de determinar la eficiencia ONL-2 del material.
3. Inducir propiedades de ONL de segundo orden a las películas concebidas de los polímeros estudiados, por medio de poling *in-situ*.
4. Por medio de la técnica de Huellas de Maker determinar y medir la respuesta ONL-2
5. Encontrar si existe una relación estructura propiedad en estos materiales poliméricos.
6. Comprobar si el uso de diferentes cromóforos afecta directamente en la estructura del polímero resultante y en la respuesta no lineal,
7. Identificar la relación que existe entre estructura química y grado de orientación para obtener mayor respuesta ONL-2.
8. Establecer una metodología de experimentación para cumplir con puntos anteriores.

---

## Referencias

---

- 1 S.K. Yesodha, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, (2004), 45–74.
- 2 M.J. Cho, *Progress in Polymer Science*, **33**, (2008), 1013–1058.
- 3 Lind, Per; “*Organic and Organometallic Compounds for Nonlinear Absorption of Light*”, UMEA UNIVERSITY, (2007).
- 4 J. Zyss, Jean-Francois Nicoudt, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**, 4, (1996), 533-546.
- 5 Marks TJ, Ratner MA, *Angew Chem Int Ed Engl*, **34**, (1995), 155–173.
- 6 Revista Tendencias Científicas <http://www.tendencias21.net>
- 7 Ye and T. J. Marks, *Macromolecules*; **20**, (1987), 2322.
- 8 K.D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schiling, *Appl. Phys. Lett*; **53**, (1988), 1800.
- 9 Franken PA, Hill LE, Peters CW, Weinreich G; *Phys Rev Lett*; **7**, (1961), 118-119.
- 10 G. D. Boyd, D. A. Kleiman, *J. Appl. Phys.* **39**(8), (1968), 3597-3639.
- 11 W. N. Herman and L. M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12** (3), (1995), 416-427.
- 12 Roger M. Wood, “*Nonlinear optical effects and materials*”, Springer series en optical sciences, 42: P. Gunter (Ed.), Springer, Berlin, (2000)
- 13 Min Ju Cho, Dong Hoon Choi, Philip A. Sullivan, Andrew J.P. Akelaitis, Larry R. Dalton, *Progress in Polymer Science*, **33** (11),(2008), 1013-1058.
- 14 Abhijit Sarkar, Shuji Okada, Hiroshi Matsuzawa, Hiro Matsuda and Hachiro Nakanishi; *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000), 819 – 828.

## **Capítulo I: Antecedentes y Generalidades**

En el presente capítulo se hace una revisión de los antecedentes teóricos que respaldan el trabajo experimental, así como la definición de los términos que se emplean a lo largo del escrito.

### *Fotónica*

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

La electrónica funciona a base de flujo de electrones y es el principio con el cual trabajan los aparatos tales como radio y televisión. Por otro lado, la fotónica funciona a base de flujo de fotones. Algunos aparatos como los lectores de códigos de barras, lectores de CD's, los apuntadores láser, etc., son aparatos que combinan una parte electrónica con otra fotónica, conocidos como aparatos opto-electrónicos y se consideran dispositivos en transición en el mundo de la electrónica hacia una generación de elementos puramente fotónicos.

### *Materiales para fotónica*

A partir del desarrollo de la tecnología del láser se han desarrollado estudios significativos en diferentes materiales, tanto inorgánicos como orgánicos, para su uso en Óptica No Lineal (ONL). Hoy en día, la mayoría de los estudios se han centrado en materiales orgánicos<sup>[1,2,3,4,5,6]</sup>, tomando como referencia los compuestos inorgánicos<sup>[7,8]</sup>.

La polarización (ver ec.I-6) de los compuestos inorgánicos se origina de la separación de las cargas propiciada por el movimiento de los iones que generan los campos eléctricos de la luz. Los materiales inorgánicos están más avanzados hacia la comercialización y encabezan los trabajos de

la ONL. Para conversiones armónicas y conversiones paramétricas ópticas, los láseres de alto poder que usan monocristales inorgánicos parecen ser los mejores hasta ahora y difícilmente serán desplazados.

Algunos de los materiales inorgánicos que condujeron al desarrollo de la ONL son:

- Niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ),
- Niobato de potasio ( $\text{KNbO}_3$ ),
- Titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ),
- Iodato de litio ( $\text{LiIO}_3$ ),
- Borato de  $\beta$ -bario ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , que se abrevia BBO), etc.,

así como una gran variedad de semiconductores como:

- Arsenuro de galio ( $\text{GaAs}$ ),
- Sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ),
- Selenurio de cadmio ( $\text{CdSe}$ ),
- Arsenurio de cadmio germanio ( $\text{CdGeAs}_2$ ),
- Oxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Algunos ejemplos que se pueden destacar son: el  $\text{LiNbO}_3$  que surgió como uno de los materiales más interesantes para ONL, debido a que los dispositivos de guía de onda construidos con este material son compatibles con el acoplamiento de diodos\* láser y con las guías de onda optoelectrónicas diseñadas para comunicación y modulación óptica.

Los cristales de BBO se han utilizado con gran eficiencia para la generación de armónicos de diferentes frecuencias ópticas y para la construcción de osciladores paramétricos ópticos (OPO's)<sup>[9,10]</sup>.

En el caso de materiales para interruptores ópticos y almacenadores de datos se han estudiado ambos materiales, orgánicos e inorgánicos, pero los materiales orgánicos para ONL aseguran una rápida operación de procesado del material en dispositivos para una aplicación específica <sup>[11,12]</sup>. Este tipo de materiales tienen ventajas diferentes a los inorgánicos <sup>[13,14]</sup>, entre las cuales se encuentra que pueden tener una respuesta ONL excepcionalmente alta dando una mejora en la producción de los dispositivos, lo anterior se enfatiza por el hecho de que se pueden realizar

---

\* Un diodo (del griego "dos caminos") es un dispositivo semiconductor que permite el paso de la corriente eléctrica en una única dirección con características similares a un interruptor. De forma simplificada, por debajo de cierta diferencia de potencial, se comporta como un circuito abierto (no conduce), y por encima de ella como un circuito cerrado. Debido a este comportamiento, se les suele denominar rectificadores, ya que son dispositivos capaces de convertir una corriente alterna en corriente continua.

modificaciones por medio de la síntesis química para tener la posibilidad de cumplir con requerimientos específicos, como facilidad de fabricación, transparencia a una determinada longitud de onda y/o estabilidad a temperaturas particulares, lo cual reduce el costo de producción considerablemente.

En comparación, se han reportado coeficientes electro-ópticos (EO) para películas de polímeros orientados y dispositivos de 34 pm/V, que comparado con el coeficiente EO para el LiNbO<sub>3</sub> (32 pm/V), los hace materiales competitivos para la nueva tecnología <sup>[15]</sup>. En la tabla I.I se muestran los coeficiente EO ( $d_{ij}$ ) de algunos materiales inorgánicos.

*Tabla I-I: Propiedades ONL de algunos cristales inorgánicos*

<b>Cristal</b>	<b>Coefficiente EO (<math>d_{ij}</math>)</b>
Cuarzo	$d_{11} = 0.4$ pm/V
Urea	$d_{11} = 8.0$ pm/V
LiNbO <sub>3</sub>	$d_{15} = 5.9$ pm/V $d_{33} = 32$ pm/V
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (KDP)	$d_{36} = 0.39$ pm/V
$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (BBO)	$d_{11} = 1.9$ pm/V
KTiPO <sub>4</sub> (KTP)	$d_{31} = 2.72$ pm/V $d_{33} = 5.73$ pm/V

### *Materiales orgánicos para fotónica*

En los últimos años se ha incrementado el interés por los materiales orgánicos con propiedades ONL, esto debido a que presentan gran versatilidad y son fácilmente adaptables para usos particulares. Un material ideal que podría tener usos potenciales en dispositivos fotónicos no lineales debe poseer una combinación de características fisicoquímicas, las cuales se enumeran a continuación <sup>[16]</sup>:

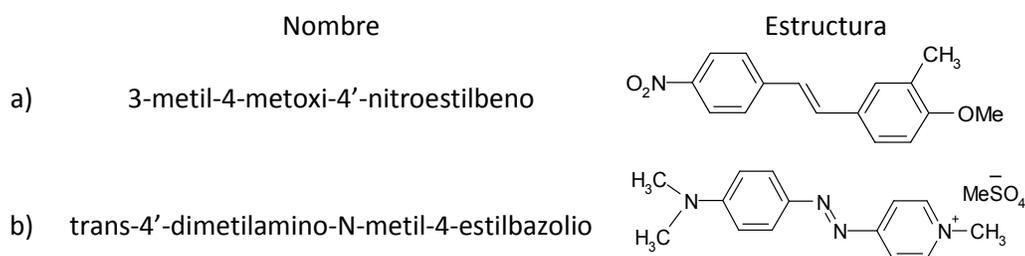
1. Gran eficiencia en la producción de algún efecto ONL, por ejemplo alta conversión del segundo armónico (SHG).
2. Un alto umbral de resistencia al daño del láser.
3. Respuesta óptica rápida.
4. Flexibilidad arquitectónica para diseño molecular y morfología.
5. Capacidad de ser procesado en forma de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

Comparados con los materiales para ONL inorgánicos los compuestos orgánicos pueden satisfacer muchos de estos requisitos; pero hay también algunas desventajas de estos materiales como lo son la estabilidad ambiental, estabilidad mecánica, funcionamiento a bajas o altas temperaturas.

Mientras que un material inorgánico funde aproximadamente a 1000 °C, un orgánico presenta una descomposición muy por debajo de éste valor. Sin embargo, debido a que los materiales orgánicos ofrecen una gran amplitud de posibilidades para realizar modificaciones químicas, la mayoría de estos inconvenientes se pueden solucionar.

Los materiales cristalinos orgánicos están limitados para ONL, solamente funcionan aquellos que carecen de centros de simetría<sup>[17,18]</sup>, es decir que cristalizan en grupos especiales. Sólo algunos cristales presentan tal característica, sin embargo se han realizado algunas estrategias para dirigir a las moléculas hacia el arreglo necesario, que permiten romper los centros de simetría<sup>[19,20]</sup>, como es el uso de auxiliares quirales, enlaces de hidrógeno que causen impedimento estérico entre otras.

Cromóforos prototipo tales como p-nitroanilina (figura 1.7) o el 4-amino-4'-nitroestilbeno, producen cristales que poseen centros de simetría y por consecuencia, no se obtiene una respuesta ONL. El 3-metil-4-metoxi-4'-nitroestilbeno<sup>[21]</sup> se ha reportado con un valor para la hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) de 18 a 26 x 10<sup>-30</sup> esu (dependiendo de la longitud de onda de medición) y sus coeficientes  $d_{33}=140$  pm/V y  $d_{11}=67$ pm/V, lo cual lo ubica como uno de los valores más altos publicados para la generación del segundo armónico (que comparado con la urea es 1250 veces mayor). El metil sulfato de trans-4'-dimetilamino-N-metil-4-estilbazolio presenta un enorme coeficiente del orden de 5x10<sup>-6</sup> esu, ambas estructuras químicas son presentadas a continuación:



En la literatura<sup>[21,26]</sup> existen diversas estructuras químicas de compuestos orgánicos que se han podido modificar para obtener respuestas ONL en forma de cristales, se puede observar que las ventajas de los cristales orgánicos recae en los arreglos altamente específicos de las moléculas y en

la densidad de empaquetamiento de las mismas, dichos cristales pueden ser cortados y pulidos, sin embargo, tienden a ser frágiles y muy difíciles de crecer, lo que aunado con los métodos de fabricación incrementa los costos de producción.

Meredith<sup>[13]</sup>, no descartó la posibilidad de usar los sistemas orgánicos para aplicación en ONL, ideó una forma más factible de obtener estructuras con una distribución espacial sin centros de simetría mediante la combinación de dichos sistemas, cromóforos con hiperpolarizabilidades altas con polímeros, logrando mejorar tanto las propiedades ONL como mecánicas y de estabilidad. Como se analizará afondo más adelante.

Las recientes investigaciones en ingeniería molecular sugieren que los materiales orgánicos poseen mejores propiedades para ONL, comparados con los materiales inorgánicos, por lo que se puede anticipar su gran potencial práctico para la realización de dispositivos fotónicos a bajos costos de producción.

### *Óptica lineal y no lineal*

La primera publicación de ONL fue hecha por Kerr en 1875<sup>[22]</sup> quien aplicó a CS<sub>2</sub> (disulfuro de carbono) campos eléctricos altos. Mediante este tipo de trabajo se dio el nombre al fenómeno conocido como “Efecto Kerr”, que se basa en el cambio cuadrático del índice de refracción del material mediante la aplicación de campos eléctricos y está relacionado con la susceptibilidad óptica de tercer orden  $\chi^{(3)}$ .

En 1893, se descubrió lo que se conoce como “Efecto Pockels” utilizando campos eléctricos sobre cuarzo provocando un cambio proporcional a la intensidad del campo en la birrefringencia del material homogéneo y sin centros de simetría; este efecto NL esta relacionado con la susceptibilidad óptica de segundo orden  $\chi^{(2)}$ .

La invención del láser en 1960 dió la pauta para que prosperaran tales efectos y también permitió que se observaran fenómenos de Generación del Segundo Harmónico (SHG, por su siglas en inglés *Second Harmonic Generation*) por Franjen y colaboradores<sup>[23]</sup> en cuarzo.

Las primeras mediciones de SHG en materiales orgánicos se reportaron por Rentzepis y Pao en 1965, quienes trabajaron con benzopireno. Después de estas investigaciones, rápidamente, en los

años sesenta, se desarrollaron muchos otros trabajos, pero destacaron entre ellos Bloembergen (premio Nobel, 1981) y colaboradores, quienes investigaron todo el intervalo de las respuestas ONL en diversos materiales y dieron un formalismo teórico a esta nueva disciplina.

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

La luz generada por fuentes comunes se propaga de manera lineal a través de medios homogéneos y transparentes, de esta forma ni las propiedades ópticas del material ni las propiedades de la luz transmitida (frecuencia e intensidad) se ven afectadas o transformadas. Sin embargo, existen ocasiones en que la luz, específicamente la radiación láser, modifica las propiedades del medio como el índice de refracción ( $n$ ) y/o la absorción, al transmitirse a través del material. A su vez, el material puede modificar algunas características del haz incidente como su fase, frecuencia, amplitud o sus características de propagación, y generar radiación a otras frecuencias ópticas (generación de armónicos ópticos). En estas situaciones se dice que es un fenómeno Óptico No Lineal (ONL). Es entonces que la ONL implica la interacción del campo electromagnético de la onda de luz con el campo electromagnético de la materia y con otras ondas de luz. Este cambio de propiedades debido a la interacción de la luz con materiales ONL causará que los fotones que interactúan con el material se vean afectados y se transmitan de diferente manera al haz incidente original.

### *Propagación de la luz a través de un material no lineal*

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

Al incidir un rayo de luz en el material éste provoca un cambio estimulando un desplazamiento de la densidad electrónica (polarización ( $P$ )). En el caso de un régimen lineal, sucede que la cantidad de desplazamiento de carga es proporcional a la magnitud instantánea del campo eléctrico; es decir, las cargas oscilan a la misma frecuencia que la frecuencia del haz incidente. Estas cargas oscilantes puede irradiar luz a la misma frecuencia o bien, puede suceder que la energía se transmita de una forma no radiativa que resulta en el calentamiento del material o algún otro mecanismo de transferencia de energía<sup>[24]</sup>.

A campos eléctricos bajos (menores a  $10^3$  V/cm), el desplazamiento de las cargas de la posición de equilibrio a lo que se le conoce como polarización ( $P$ ) puede ser linealmente proporcional al campo eléctrico ( $E$ ) aplicado. La luz tiene un campo eléctrico que al interactuar con las cargas del material, como ya se comentó, induce un desplazamiento de la densidad electrónica del núcleo, lo cual resulta como un dipolo inducido con momento dipolar ( $\mu$ ) (para campos pequeños) y una *polarizabilidad lineal* ( $\alpha$ ) para cada material. Entonces la medida del grado de desplazamiento de los electrones bajo la presencia de un campo eléctrico ( $E$ ) se puede interpretar como:

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

En este modelo, el electrón está enlazado al átomo por un potencial armónico, es decir, la restauración de la fuerza para el electrón es linealmente proporcional al desplazamiento del núcleo, como lo esquematiza la figura I.1.

Debido a la frecuencia del campo aplicado la polarización cambiará, como sigue (ver figura I.2):

- La polarización del electrón ( $\alpha_e$ ) se presentará a longitudes de onda pequeñas correspondiente a frecuencias del UV/vis (escala de tiempo de femtosegundos)
- Los desplazamientos vibracionales ( $\alpha_v$ ) se presentará a longitudes de onda correspondiente a frecuencias del IR o menor (se realizan en picosegundos)
- La reorientación del dipolo ( $\alpha_d$ ) ocurrirá en longitudes de tiempo correspondiente a las microondas o menores (nanosegundos o escalas menores de tiempo).

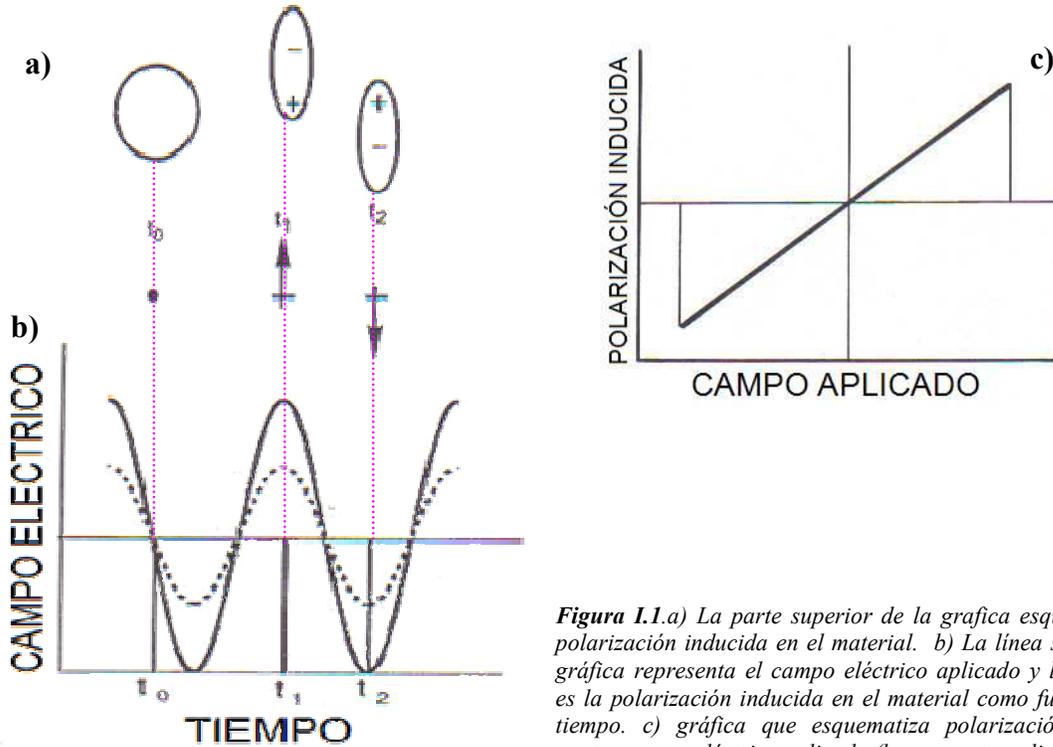
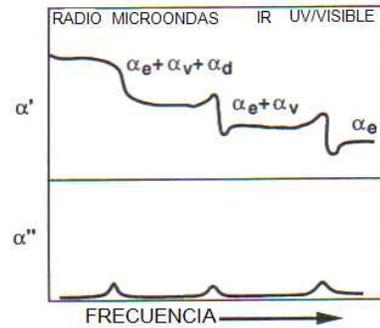


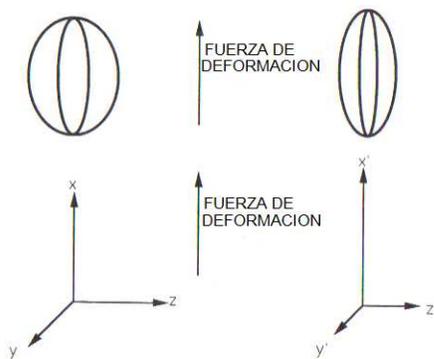
Figura 1.1.a) La parte superior de la grafica esquematiza la polarización inducida en el material. b) La línea sólida de la gráfica representa el campo eléctrico aplicado y la punteada es la polarización inducida en el material como funciones del tiempo. c) gráfica que esquematiza polarización inducida contra campo eléctrico aplicado (la respuesta es lineal)<sup>[9]</sup>

Observando lo anterior la polarizabilidad depende de la frecuencia ( $\omega$ ) como lo indica la siguiente figura:

Figura 1.2. Gráfica de la polarizabilidad ( $\alpha$ ) de un material en función de la frecuencia del campo aplicado, dividido en la parte real e imaginaria de la polarizabilidad (donde  $\alpha = \alpha' + \alpha''$ )<sup>[9]</sup>



Por lo que la ecuación I-1, se puede reescribir como:



$$\mu(\omega) = \alpha(\omega)E(\omega) \quad \text{ec. I-2}$$

Analizando la figura 1.3, se puede llegar a la conclusión de que la polarizabilidad se lleva a cabo en los tres ejes ( $x, y, z$ ) por lo que se requieren de nueve términos para describir completamente a la polarizabilidad ( $\alpha_{ij}$  con  $i, j=1,2,3$ ) compuesto por vectores de  $\mu$  y de  $E$ .

Figura 1.3. Ilustración de una fuerza de deformación arbitraria aplicada a un balón

Entonces la ecuación I-2 se describe por:

$$\mu_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega) \quad \text{ec. I-3}$$

Donde  $\alpha_{ij}$  es el tensor de polarizabilidad lineal

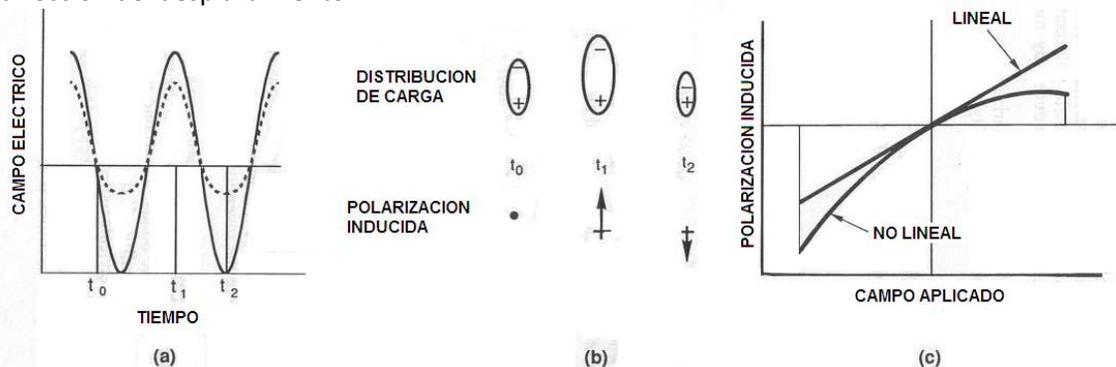
Debido a que usualmente se trabaja con materiales en bulto (macroscópico) y no a nivel molecular, es necesario describir la polarizabilidad en términos del material, es decir, a nivel macromolecular.

$$\text{Polarización lineal: } P_i = \sum_j \chi_{ij}(\omega) E_j(\omega) \quad \text{ec. I-4}$$

Donde  $\chi_{ij}(\omega)$  es la susceptibilidad óptica lineal de un conjunto de moléculas y está dada por la suma de todas las polarizabilidades moleculares  $\alpha_{ij}(\omega)$  de cada molécula.

Hasta ahora solo se ha tomado en cuenta que la polarización de una molécula o material es una función lineal del campo aplicado, pero en realidad a campos eléctricos aplicados altos ( $>10^4$  V/cm) la polarización inducida genera un campo eléctrico interno que modifica el campo aplicado y por tanto a la polarización; esta interrelación es el origen de la polarización no lineal o hiperpolarizabilidad. El restablecimiento del electrón no es proporcionalmente lineal al desplazamiento durante la polarización inducida por el campo eléctrico de la onda de luz, éste es ahora no lineal.

En la figura I.4 la aplicación de un campo eléctrico simétrico al potencial anarmónico da como resultado una polarización asimétrica, por lo que ahora la magnitud de la polarización depende de la dirección del desplazamiento.



**Figura I.4.** (a) Graficas del campo eléctrico de la luz aplicada (línea sólida) y la polarización inducida (línea punteada, como funciones del tiempo, para un material no lineal de segundo orden; (b) descripción de la polarización de un material como función del tiempo; (c) polarización inducida contra el campo aplicado para materiales lineales y no lineales de segundo orden.

En el caso de tener una respuesta óptica no lineal en el material, debido a la interacción de la radiación (por ejemplo, un haz de luz láser) con el material, se hace uso de una serie de potencias (ec. I-5) como aproximación para expresar el cambio inducido en la polarizabilidad en un material al aplicar campos eléctricos altos:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right)_{E_0} E_j + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right)_{E_0} E_j E_k + \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right)_{E_0} E_j E_k E_l + \dots$$

ec. I-5

o

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} E_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_j E_k + \frac{\gamma_{ijkl}}{6} E_j E_k E_l + \dots$$

donde

E es el campo eléctrico de la onda incidente

$\mu_i^0$  = momento dipolar molecular estático en ausencia de E

$\alpha$  es el único término de polarizabilidad lineal,  $\beta$  es la primera hiperpolarizabilidad y  $\gamma$  es la segunda hiperpolarizabilidad; tales términos son definidos en polarizaciones a niveles atómicos, de enlace o moléculas por lo que en conjunto describen la polarizabilidad neta  $\mu$  (lineal más no lineal).

Los términos de más alto nivel (es decir, los términos no lineales) tales como  $\beta$  y  $\gamma$  están relacionados con el potencial y la parte no armónica. Estos dos términos son no lineales en E, por lo que se les relaciona con la polarización no lineal y dan lugar a efectos ópticos no lineales.

A mayores intensidades de campo (E) los efectos no lineales serán más notables, razón por la que sólo hasta la invención del LÁSER fueron notables tales efectos.

Si el material tiene un arreglo donde no se cancelen las respuestas existirá una polarizabilidad molecular. Para describir tal polarizabilidad no lineal a nivel macroscópico, en analogía con la ecuación I-4 se puede escribir:

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots + \dots$$

ec. I-6

Donde,  $P_0$  es el dipolo creado por la misma muestra,  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad macroscópica de orden n; este parámetro tiene una relación directa con los correspondientes términos moleculares ( $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ ), es decir, la hiperpolarizabilidad  $\beta$  se relaciona directamente con  $\chi^{(2)}$  y  $\gamma$  con  $\chi^{(3)}$ . Estas relaciones se deben a correcciones de interacciones moleculares (factores de campo) obtenidas de los componentes del tensor  $\chi^{(n)}$ .

El entendimiento de las hiperpolarizabilidades a nivel molecular y la orientación de la distribución hace posible el entendimiento del comportamiento de las susceptibilidades ( $\chi^{(n)}$ ) macroscópicas del material. Más adelante se explicará la ingeniería de las moléculas orgánicas necesaria para obtener respuestas satisfactorias en ONL.

Los efectos ópticos no lineales se pueden clasificar en dos tipos: analizando la ec. I-6, el segundo término se refiere a efectos de óptica lineal; el tercer término ( $\chi^{(2)}$ ) corresponde a los siguientes fenómenos:

- *Generación de segundo armónico*
- *Suma de frecuencias*
- *Diferencia de frecuencias*
- *Rectificación óptica*
- *Efecto Pockels*
- *Oscilación Paramétrica Óptica, etc.*

Los efectos de segundo orden dependen de la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) que tiene relación con el término tensorial  $\chi^{(n)}$ , donde a su vez, la susceptibilidad de segundo orden del material también depende de la cantidad de unidades ópticamente activas y de las operaciones de simetría permitidas por el arreglo macroscópico de las mismas (como se demuestra más adelante, en la ec. I-11). Adicionalmente a la susceptibilidad de segundo orden ( $\chi^{(2)}$ ), coexiste otro parámetro conocido como coeficiente de segundo orden,  $d_{ij}$ , que se refiere a una notación simplificada de la susceptibilidad. La magnitud del coeficiente de segundo orden, es el que se mide experimentalmente y normalmente es el que se encuentra reportado en las publicaciones. Ambas cantidades tienen la siguiente relación  $d_{ij} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}$  y las unidades en que se expresan son del orden de  $10^{-9}$  esu o en sistema MKS, pm/V.

El cuarto término ( $\chi^{(3)}$ ) involucra:

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

El efecto no lineal de tercer orden depende de la segunda hiperpolarizabilidad ( $\gamma$ ), relacionado, con el término tensorial  $\chi^{(3)}$ . Los efectos de mayor término son difíciles de observar

experimentalmente, debido a que la intensidad del efecto se ve disminuida conforme aumenta el orden no lineal.

Como se discutirá más adelante, la simetría en los materiales es factor determinante para obtener respuestas ONL; es requisito necesario tener materiales no centro-simétricos (anisotrópicos) para lograr un efecto ONL de segundo orden o bien una susceptibilidad alta ( $\chi^{(2)}$ ); en el caso de la ONL de tercer orden materiales simétricos mostrarán una respuesta y la susceptibilidad correspondiente ( $\chi^{(3)}$ ) no dependerá de la simetría.

Los efectos de ONL se presentan con campos eléctricos grandes como la radiación láser. Comparados con los valores de los campos eléctricos interatómicos, los campos de luz utilizados para estos efectos se encuentran del orden de  $10^3$  a  $10^4$  V/cm, con unas intensidades que oscilan entre los kilowatt (kW) a los megawatt (MW) por centímetro cuadrado ( $\text{kW}/\text{cm}^2$ - $\text{MW}/\text{cm}^2$ ).

Básicamente toda la materia presenta efectos ONL, pero para que los materiales sean candidatos útiles para dispositivos con aplicación, deben mostrar una hiperpolarizabilidad  $\beta$  de un orden de magnitud de  $10^{-30}$  esu para ser considerados con buenos efectos ONL-2.

Una respuesta lineal del material será aquella radiación que se reemite con la misma frecuencia ( $\omega$ ) que la de la radiación incidente (ver figura 1.5/a) y una respuesta no lineal se representa cuando la reemisión de la luz, por medio del material no lineal, tenga una frecuencia diferente; por ejemplo del doble ( $2\omega$ ) (ver figura 1.5/b) o triple ( $3\omega$ ) de la frecuencia incidente. En los casos de respuestas no lineales se clasifican como generación del segundo ( $2\omega$ ) o tercer orden ( $3\omega$ ) y se denominan generación del segundo o tercer armónico dependiendo del caso.

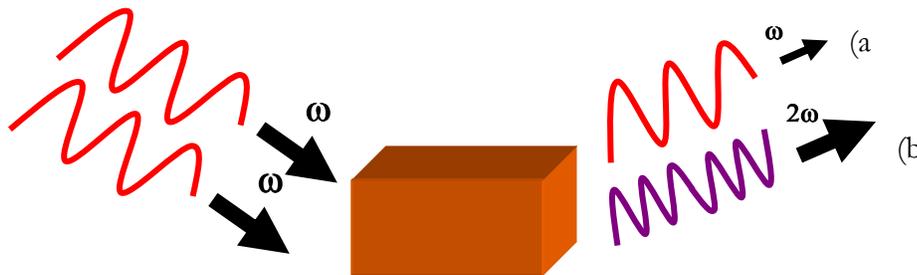


Figura 1.5. Procesos ópticos a) lineales y b) no lineales de segundo orden (ONL-2).

La óptica no lineal ofrece la producción de nuevos campos alterados en fase, frecuencia, amplitud u otras características de propagación diferentes al haz de incidencia, al interactuar el campo electromagnético de la luz incidente con diversos materiales no lineales, dando la posibilidad de nuevas aplicaciones.

### *Generación del segundo armónico (SHG)*

A éste fenómeno se le conoce como SHG por sus siglas en inglés (second-harmonic generation). En este momento es pertinente mencionar que en el presente trabajo sólo se estudia el fenómeno no lineal de segundo orden. Dichos efectos son los contemplados dentro del tercer término en la ecuación I-6, llamado en el presente trabajo de segundo orden por ser la susceptibilidad un tensor de segundo orden  $\chi^{(2)}$ .

Este efecto es conocido también como doblamiento de frecuencia o generación de suma de frecuencias. El campo eléctrico se puede expresar como:  $E = E_0 \cos(\omega t)$  con lo cual la ec. I-6 se puede escribir como:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots + \dots \quad \text{ec. I-7}$$

Si  $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$  entonces se tiene que la ecuación I-7, se puede escribir:

$$P = (P_0 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2) + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots \quad \text{ec. I-8}$$

Físicamente los términos de la ecuación anterior consisten de una contribución estática (primer término), un componente  $\omega$  correspondiente a la frecuencia de la luz incidente (segundo término) y un componente debido al doblamiento de la frecuencia  $2\omega$  (tercer término).

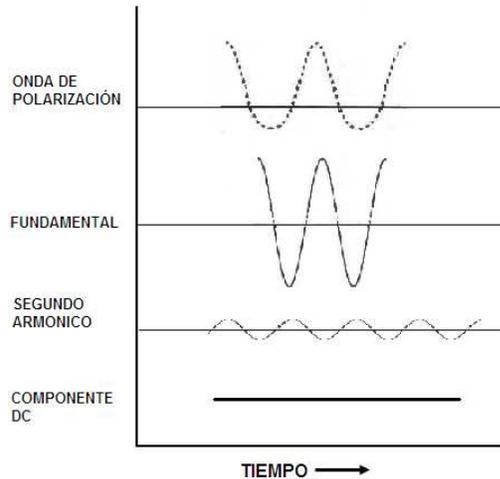
Si un haz de luz intenso a una frecuencia  $\omega$  se transmite a través de una molécula con propiedades ONL de segundo orden (ONL-2) se emitirá tanto luz del doble de frecuencia (SHG) ( $2\omega$ ) como luz a  $\omega$ . Este proceso es conocido como un proceso de mezclado de frecuencia de tres ondas, ec. I-9, debido a que dos fotones de frecuencia  $\omega$  se combinan para generar un fotón con frecuencia  $2\omega$ .

La generación de suma de frecuencias, en la cual se suman dos ondas de luz con frecuencia  $\omega_1$  y  $\omega_2$  dando como resultado una onda con frecuencia  $\omega_3$ , tiene un caso especial que se presenta cuando ambas ondas de luz tienen la misma frecuencia  $\omega$  ( $\omega = \omega_1 = \omega_2$ ) e inciden sobre un material, con

propiedades de ONL de segundo orden, resultando generación del doble de la frecuencia ( $2\omega=\omega_3$ ) (ver figura I.5-b).

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$$

ec. I-9



**Figura I.6.** El análisis de Fourier de una onda asimétrica polarizada muestra que está compuesta por una frecuencia fundamental, una frecuencia del segundo armónico y una frecuencia cero (DC)

La polarización se expresa como un vector que tiene la misma simetría que el vector del campo eléctrico (incluyendo la inversión de signo). Por ejemplo, considerando un medio isotrópico<sup>◊</sup> y sin centros de simetría, la polarización no lineal de segundo orden será:

$$P(E) = \chi^2 E^2 \quad \text{ec. I-10}$$

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

$$P(-E) = \chi^2 (-E)(-E) \quad \text{ec. I-11}$$

o bien

$$P(-E) = \chi^2 E^2 \quad \text{ec. 12}$$

De esta manera se obtendría que:

$$P(E) = P(-E) \quad \text{ec. I- 13}$$

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

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

<sup>◊</sup> Isotropía, propiedad de ciertos cuerpos donde uno o más parámetros no dependen de la dirección en que éstos se midan, por ejemplo el índice de refracción y la polarización. En general los materiales amorfos presentan isotropía.

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

### *Materiales para ONL*

La no linealidad de segundo orden, desde el punto de vista microscópico, es una propiedad anisotrópica que se genera de una polarización asimétrica inducida a la densidad electrónica que sólo se puede producir en moléculas orgánicas con dos características particulares:

1. Una distribución asimétrica inherente de su densidad electrónica (en estado fundamental)
2. La facilidad de perturbación de la misma ante la presencia de campos eléctricos (E) intensos. En otras palabras un valor alto de la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ )

Las moléculas más efectivas que cumplen con ambas características son los cromóforos.

Desde 1964 se ha estudiado la ONL, en específico la generación del segundo armónico (SHG) el cual se había observado en diferentes compuestos orgánicos. Sin embargo, fue hasta 1970<sup>[25]</sup> cuando Davydov y colaboradores reportaron una señal intensa del SHG en un compuesto orgánico que contenía un grupo aceptor y otro donador de electrones unidos por un anillo de benceno. Este descubrimiento estableció el entendimiento básico de las estructuras orgánicas que pueden presentar efectos de SHG y despertó gran interés en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que exhibieran este fenómeno. Este tipo de materiales son en la actualidad los compuestos más estudiados<sup>[26]</sup>.

El entendimiento de los procesos involucrados para producir efectos en óptica no lineal en los colorantes<sup>[27]</sup> se ha logrado mediante el estudio de las estructuras y propiedades necesarias para favorecer la ONL.

De acuerdo con O. N. Witt (1867) un compuesto presenta color debido a la presencia de grupos funcionales llamados *cromóforos*<sup>[14]</sup> y por tanto son los responsables de la absorción de la luz y deben de estar unidos a un sistema de dobles enlaces conjugados<sup>⚡</sup>. Los cromóforos son

---

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

compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia y por eso absorben luz al unirse, por ejemplo, con un anillo de benceno, naftaleno o antraceno (anillos insaturados) que refuerzan la absorción de la radiación.

Los colorantes cumplen con los requerimientos estructurales y a continuación se describen los motivos.

Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medios ácidos, neutros o básicos que poseen una estructura molecular no saturada. Es decir son electrónicamente inestables y por lo tanto absorben energía a una determinada longitud de onda del espectro electromagnético.

En general, es necesario que las moléculas contengan grupos *auxóchromos*, que son los responsables de reforzar el papel de los cromóforos mismos. Algunos ejemplos de grupos auxóchromos son:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ , entre otros, donde algunos de estos grupos son donadores de electrones, como el  $-\text{NH}_2$  y otros aceptores de electrones, como el  $-\text{NO}_2$  o el  $-\text{Br}$ . En la tabla I-II se muestran ejemplos de grupos donadores y aceptores de electrones usados comúnmente en los colorantes.

Tabla I-II: Grupos aceptores y donadores más comunes

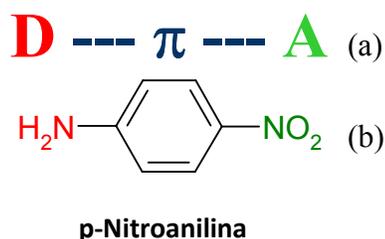
Grupos donadores		Grupos aceptores	
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	Amina terciaria	$-\text{NO}_2$	Nitrato
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Amina secundaria	$-\text{C}\equiv\text{N}$	Cianuro
$-\text{NH}_2$	Amina primaria	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Sulfito de alquilo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Alcóxido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Carboxilato
$-\text{O}-\text{H}$	Hidróxido	$-\text{N}=\text{O}$	Nitrito

Al aumentar en los colorantes el grado de conjugación o extendiendo el tamaño del cromóforo o agregando grupos *auxocromos* se puede disminuir la frecuencia de absorción (debido a que hay un aumento en la absorción de la longitud de onda) y desplazar su absorción del ultravioleta al visible. Tal disminución de frecuencia se realiza por conjugación propia o al incluir orbitales  $\pi$  de anti-enlace con cierta orientación, haciendo permisible una interacción fuerte con el sistema  $\pi$ .

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

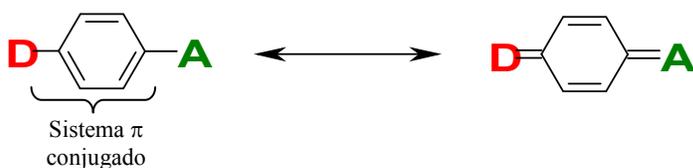
Materiales orgánicos con respuesta ONL-2

Las características de los colorantes cumplen con los requerimientos estructurales para obtener respuestas ONL-2 por contener regiones de distribución electrónica de carga deslocalizada (sistema  $\pi$  conjugado), permitiendo una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula. Se modificara la distribución electrónica al incorporar grupos donadores (D) y aceptores (A) de electrones a cada extremo (ver Figura I.7 y I.8).



**Fig.I.7.(a)** Ejemplo de la estructura de una molécula simple para aplicación en ONL.(a) grupo donador (D) y otro aceptor (A) de electrones, unidos en las terminales opuestas de un sistema  $\pi$  conjugado. (b) En el caso de la p-nitroanilina el -NH<sub>2</sub> funciona como grupo donador y el -NO<sub>2</sub> como grupo aceptor de electrones unidos por un sistema  $\pi$  conjugado (anillo de benceno).

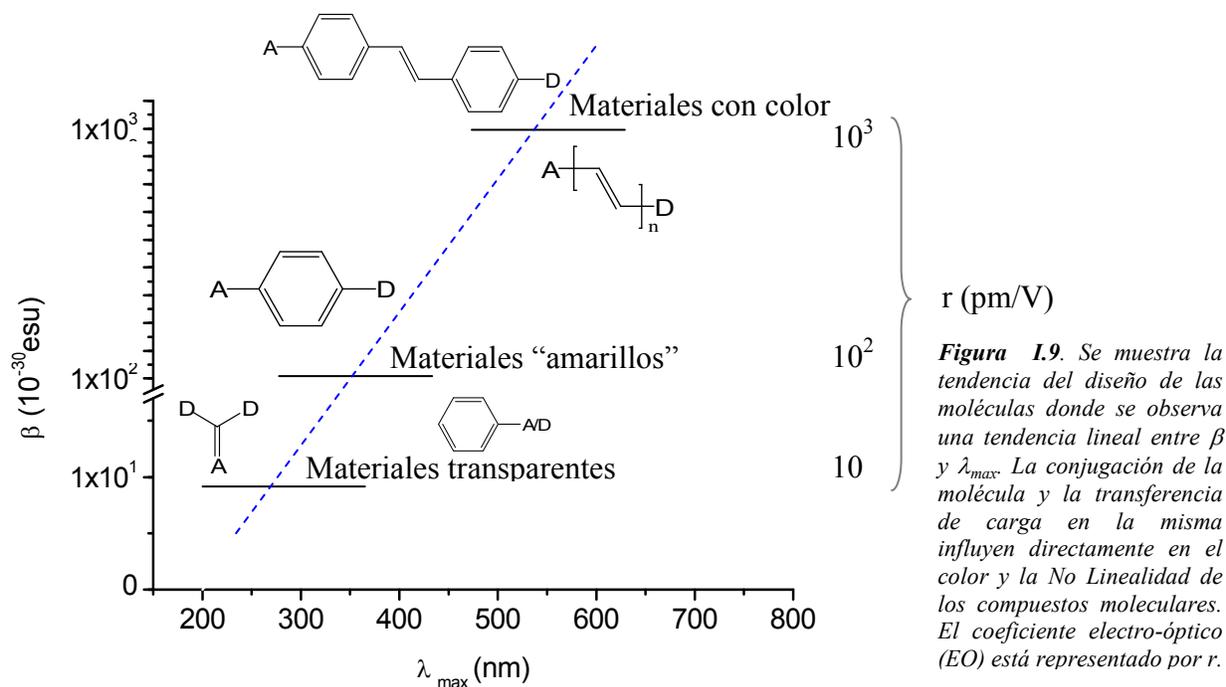
El grado de redistribución de densidad electrónica se mide por el momento dipolar  $\mu$  y la facilidad con que esta redistribución se da ante la presencia de un campo eléctrico (E) se relaciona con la hiperpolarizabilidad  $\beta$ .



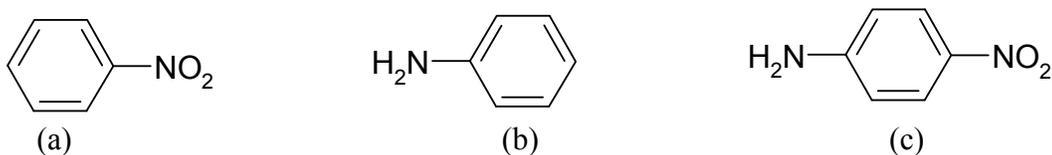
**Figura 8.** Esquema del desplazamiento de la densidad de carga a lo largo de una molécula.

El colorante que se emplea para ONL debe de tener una hiperpolarizabilidad  $\beta$  alta (del orden de  $10^{-30}$  esu), que depende directamente de varios factores como son: los grupos donadores y aceptores de electrones a cada extremo de la molécula, la distribución electrónica, la longitud de conjugación y la planaridad de la molécula (ver figura I.9<sup>[28]</sup>).

Como se puede observar de la gráfica de la figura I.9, el carácter ONL de las moléculas orgánicas puede aumentar al incrementar la longitud de conjugación y por el uso apropiado de grupos aceptores y donadores de electrones.



Levine y Oudar<sup>[29,30,31]</sup>, así como Chemla<sup>[32,33]</sup> demostraron la importancia de  $\mu$  cuando calcularon la magnitud y señal de  $\beta$  para el nitrobenzono, la anilina y la p-nitroanilina (ver figura I.10). En la tabla I-III se enlistan los valores de  $\beta$  para cada una de las estructuras moleculares donde claramente se nota la influencia intermolecular de los grupos donador-aceptador en el momento dipolar.



**Fig I.10.** Importancia de los grupos donador-aceptor en la magnitud de la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) (a) nitrobenzono, (b) la anilina y para la (c) p-nitroanilina

La posición de los grupos donador-aceptor en la p-nitro anilina la convierte en una molécula sin centro de simetría. Las características de los grupos aceptor y donador de electrones resulta en una transferencia de carga, que en conjunto provoca que esta molécula muestre una hiperpolarizabilidad  $\beta$  alta debido a la gran distribución asimétrica de carga dada por la disposición de los electrones  $\pi$  en la molécula<sup>[8]</sup>.

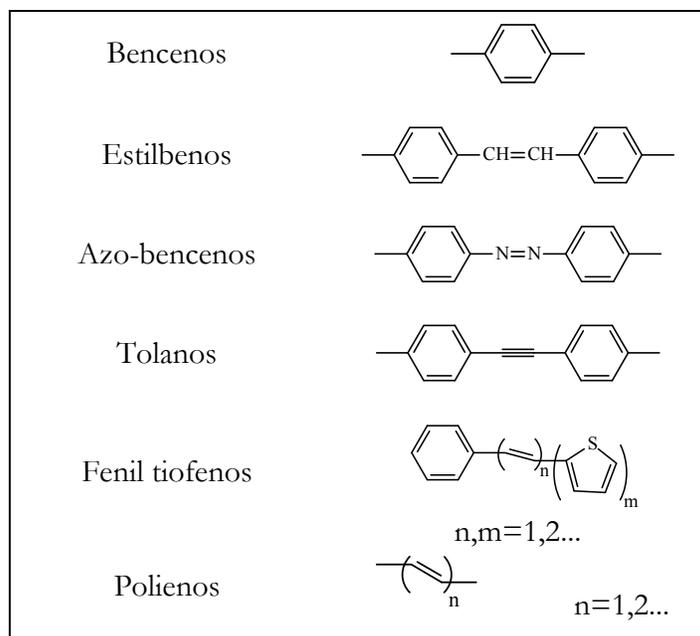
Tabla I-III. Hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ) del nitrobenzeno, anilina y p-nitro anilina

Molécula	Momento dipolar ( $\mu$ ) (debye)	$\beta$ ( $10^{-30}$ esu <sup>*</sup> ) <sup>[34]</sup>	Longitud de onda (nm)*
Nitrobenzeno	3.93	1.97	1318
		2.20	1064
Anilina	1.56	7.9	1318
		1.10	1064
p-nitro anilina	6.29	21.1	1318
		34.5	1064

\*valores de  $\beta$  para cada molécula a dos diferentes longitudes de onda.

Por lo descrito anteriormente, se puede observar la importancia de la estructura molecular; de ésta dependerá la magnitud de  $\beta$  y por tanto la calidad de la respuesta de la molécula para aplicaciones en ONL. En la tabla I-IV<sup>[35]</sup> se muestran algunos grupos funcionales usados comúnmente para estudios de ONL, que se pueden combinar con el sistema donador-aceptor de la tabla I-V.

Tabla I-IV. Sistemas con enlace  $\pi$  más usados



Como ya se vio, el valor de la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) está relacionado directamente con  $\chi^{(2)}$  por lo que se han invertido esfuerzos en desarrollar cromóforos que presenten altos valores de  $\mu\beta$  (en la tabla I.VI<sup>[15]</sup> se muestran algunos valores reportados). Sin embargo, el valor de  $\chi^{(2)}$  depende de varios factores del cromóforo como de factores como la cristalinidad, la forma del cromóforo y el entorno.

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

Tabla I-V. Donadores y Aceptadores de electrones comunes en ONL

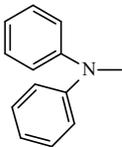
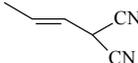
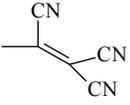
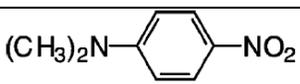
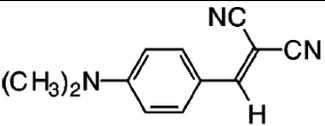
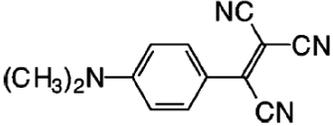
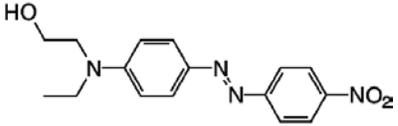
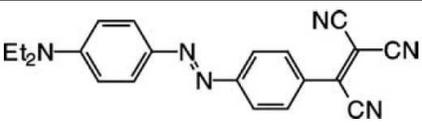
Donadores		Aceptadores	
Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Amino	H <sub>2</sub> N-	Nitro	-NO <sub>2</sub>
Dialquilamino	R <sub>2</sub> N-	Ciano	-CN
Difenilamino		Dicianoetenil	
Metoxi	H <sub>3</sub> CO-	Tricianoetenil	

Tabla I-VI. Cromóforos con propiedades ONL estudiados en los últimos días<sup>[15]</sup>.

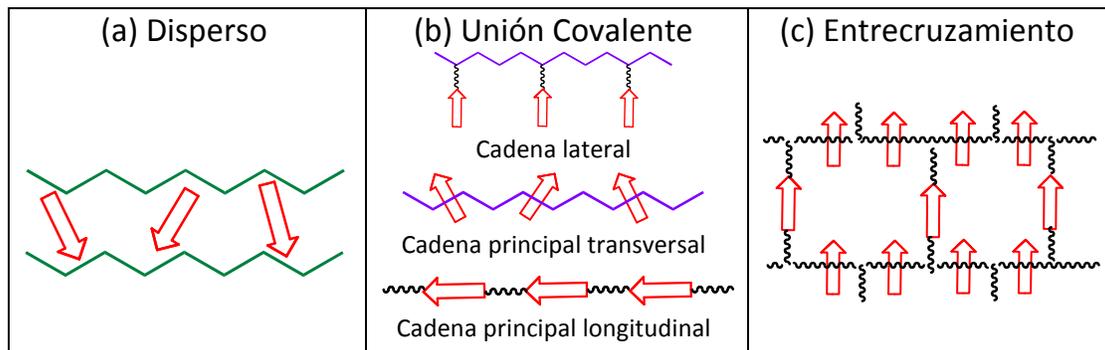
Cromóforo	$\beta$ (x 10 <sup>-30</sup> cm <sup>5</sup> /esu)	$\mu$ (D)
	21	7.1
	31	8.7
	78	10.9
	125	8.7
	390	10.5

Polímeros para ONL

Los polímeros con alta densidad de cromóforos son uno de los sistemas más prometedores en el desarrollo de nuevos materiales para estas aplicaciones. También brindan la posibilidad de combinar la naturaleza molecular con la versatilidad de la química sintética para optimizar y maximizar las respuestas ONL, así como otras propiedades como la fácil fabricación y procesabilidad de los materiales para dispositivos como puede ser en fibras o en películas delgadas sobre diversos sustratos. Por lo que se pueden diseñar para una aplicación específica si se elige adecuadamente la estructura molecular, conformación, orden y morfología.

En general, existen tres estructuras poliméricas para aplicación en ONL de segundo orden; a continuación se presentan en orden creciente de estabilidad de estructura química en la respuesta ONL:

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



**Fig. 1.11.** Representación de los modelos más utilizados en la preparación de polímeros orientados con propiedades ONL-2 de segundo orden: a) sistema anfitrión huésped, b) polímeros unidos covalentemente a cromóforos y c) polímeros reticulados. Los cromóforos están representados como flechas (momento dipolar) y las líneas sólidas son las cadenas principales del polímero.

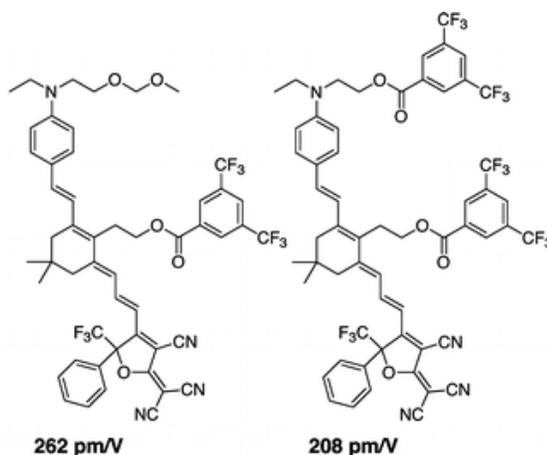
Los polímeros son materiales que favorecen la aplicación a la ONL por su buena calidad óptica (transparencia, índice de refracción, etc) y la gran versatilidad en síntesis química que presenta para obtener mejores respuestas.

Las ventajas del uso de polímeros son:

- Bajos costos de producción comparados con los cristales inorgánicos,
- Buena calidad óptica
- Posibilidad de formar películas en diversos sustratos (dispositivos en estado sólido) y con diversas técnicas de deposición.

Los materiales foto-anisotrópicos son ampliamente investigados debido a sus aplicaciones en almacenamiento óptico. El más prometedor de estos materiales parece ser los sistemas colorantes-azo-polímeros por el alto valor de la birrefringencia fotoinducida en ellos. Los sistemas con azobenceno poseen ventajas para la alta linealidad óptica debido a la isomerización *trans-cis*, la reorientación molecular y de la absorción no lineal.

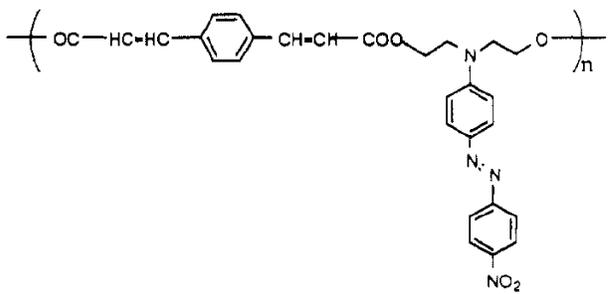
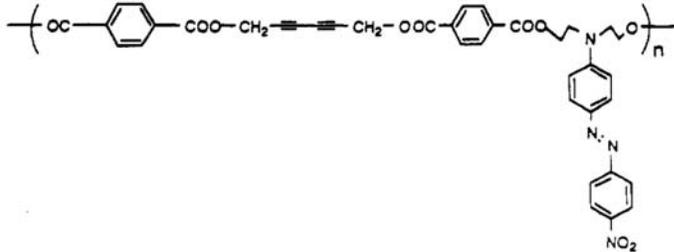
Recientemente, han sido reportados sistemas que contienen azobenceno, tanto en cadena lateral como de cadena principal en polímeros con propiedades ONL, ya que es necesario crear materiales que tengan estabilidad térmica. El principal problema que han presentado los sistemas dispersos es que el cromóforo que se dispersa en el polímero abate dramáticamente la Tg de este último debido a la plastificación que crea el colorante; aunado a esto el cromóforo se encuentra lábil a elevadas temperaturas dónde se puede sublimar de la superficie de una película polimérica. A pesar de las desventajas se han encontrado sistemas con excelentes propiedades, últimamente en la Universidad de Washington, el grupo de Jen<sup>[36]</sup> reportaron un coeficiente electro-óptico de alrededor de 200-262pm/V a 1300nm usando un cromóforo dialquilaminotetraeno (ver figura I.12), dicho valor es el más alto reportado usando un sistema polimérico disperso en policarbonato.



### Coefficientes electro-ópticos ( $r_{33}$ ) a 1.33 $\mu$ m en polimeros orientados

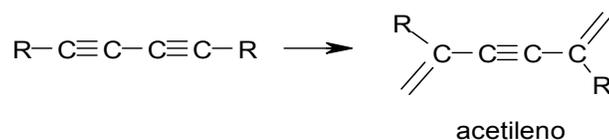
Figura I.12. Coeficiente electro-óptico de un cromóforo dialquilaminotetraeno disperso en un sistema polimérico de policarbonato

Se muestra en la figura I.13 un par de polímeros<sup>[37]</sup> que presentan alta estabilidad térmica y se trata de polímeros de cadena lateral, lo cuales al ser expuestas a UV-vis presentan cambios en el índice de refracción debido a la isomerización *cis-trans* del grupo azo. Este par de polímeros pueden presentar foto-entrecruzamiento por medio de la cadena principal debido al diacetileno que contiene el polímero dando alta estabilidad al material.

Polímero	Propiedades
	Sistema: Polidifenildiacrilato-RD19 Tg=120°C $\lambda_{\max}$ = 470nm $d_{33}$ = 250 pm/V
	Sistema: Polidiacetileno-RD19 Tg=122°C $\lambda_{\max}$ = 455nm $d_{33}$ = 119 pm/V

**Figura I.13 .** Propiedades ópticas y térmicas de polímeros de cadena lateral con la posibilidad de ser foto-entrecruzamiento por medio de la cadena principal debido al diacetileno que contiene el polímero dando alta estabilidad al material<sup>[37]</sup>.

Los polidiacetilenos son polímeros cristalinos que han dado tema de investigación desde hace más de 40 años<sup>[38,39]</sup>. Son polímeros que han despertado interés principalmente por la polimerización topoquímica que presentan en estado sólido descrito por el investigador Wegner en 1969<sup>[40]</sup>; aunado a esto, algunos monocristales diacetilénicos al exponerse a la radiación UV o calor dan lugar a cristales polidiacetilénicos casi libre de defectos y con una conjugación extensa gracias a la alternancia de enlaces simples y múltiples en sus cadenas principales.



Debido a las cualidades antes mencionadas, los polidiacetilenos fueron elegidos como candidatos para la aplicación en ONL. Los cristales obtenidos directamente de los polidiacetilenos resultan ser

insolubles y de poca procesabilidad, por lo que el problema se ha resuelto al incorporar grupos espaciadores <sup>[41,42]</sup> (amida, uretano, éter, éster, carbonato, entre otros), dando como resultado polímeros capaces de formar películas y/o fibras con excelentes propiedades ONL; además ofrecen la ventaja de contener unidades reticulables de diacetileno para producir materiales altamente estables (ver figura I.14).

En general, para los diferentes materiales usados en ONL existen tres métodos principales para crear estructuras no centro-simétricas:

1. Formación de cristales
2. Inducción de la orientación de las moléculas por medio de un campo eléctrico aplicado (por ejemplo: corona poling) en películas poliméricas y
3. Elaboración de películas orientadas a nivel molecular usando la técnica de Langmuir-Blodgett.

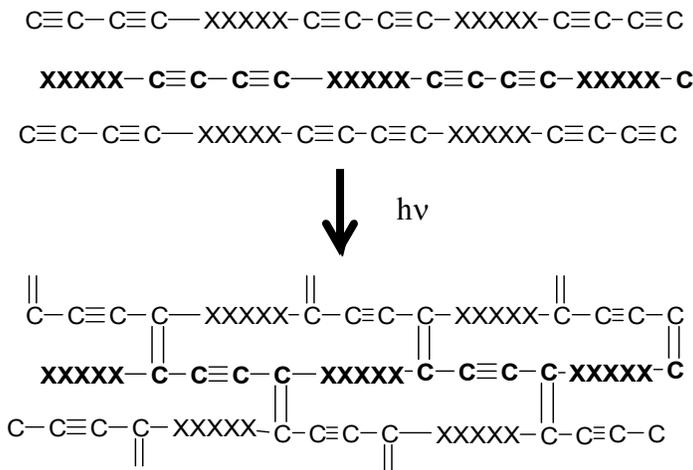


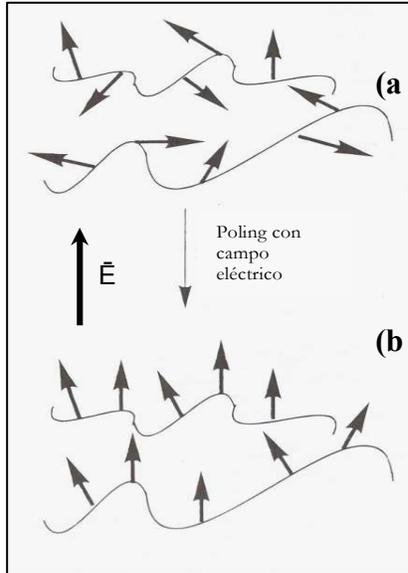
Fig. I.14. Representación de la reacción de entrecruzamiento entre cadenas de polímeros que constan de unidades reticulables de diacetileno. XXXXX = Grupos espaciadores

### Descarga corona (poling)

Algunas de las desventajas al usar materiales poliméricos se enumeran a continuación:

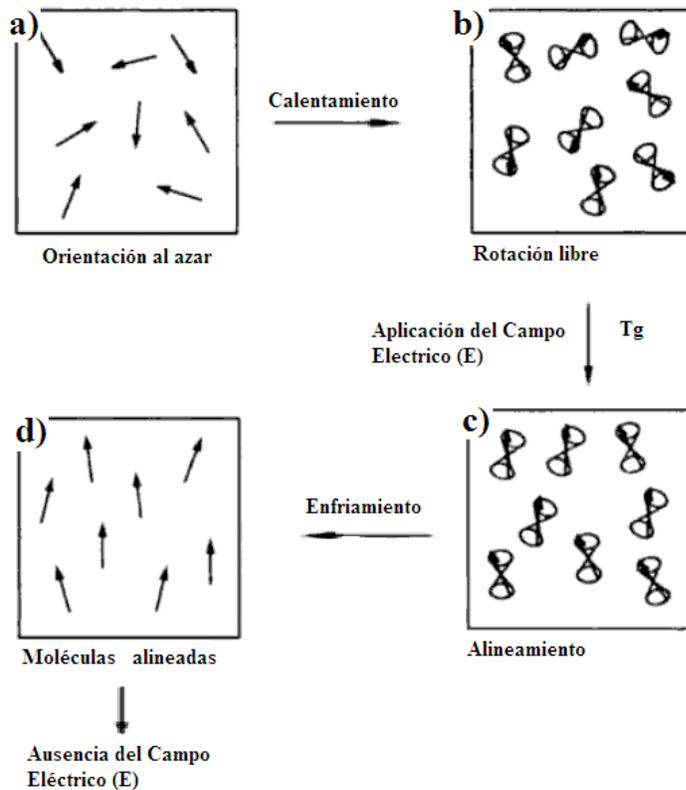
1. El orden de los dipolos esta ausente en la gran mayoría de los polímeros, haciéndolos materiales con centros de simetría (figura I.12-a) e incapaces de presentar efectos de ONL de segundo orden.

2. Las películas preparadas por depósito por giro o evaporación de estos materiales tienden a ser isotrópicas como resultado de las tensiones desarrolladas en el procedimiento de preparación, motivo por el cual no muestran propiedades de ONL de segundo orden.



Una solución a estos problemas es orientar los colorantes en los polímeros por aplicación de campo eléctrico (E) externo intenso, como lo muestra la siguiente figura (figura I.15).

**Fig. I.15.** Orientación de los dipolos moleculares bajo la descarga corona "poling" [11]. (a) Antes de descarga eléctrica y (b) después de la descarga eléctrica. Si el sistema polimérico es llevado a una temperatura elevada (semejante a la  $T_g$ ) mientras se aplica un campo eléctrico, las fuerzas intermoleculares disminuyen y la alineación de los dipolos se alcanza. Enseguida se enfría lentamente el polímero hasta alcanzar una fase vítrea, donde las moléculas conservaran en mayor o menor grado la alineación deseada. Las líneas representan la cadena principal del polímero y las flechas los cromóforos.



**Fig. I.16.** Proceso de alineación de un conjunto de moléculas no lineales, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, a la  $T_g$  del polímero anfitrión [39]

En 1982 se desarrolló un método para orientar los colorantes por Meredith y colaboradores [13,43] llamado "poling". Uno de los procedimientos más usados para obtener la orientación de los cromóforos en el polímero a nivel molecular es el "poling" por campo eléctrico. La película polimérica se calienta (figura I.16-a) hasta aproximadamente la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero y al mismo tiempo es aplicado un campo eléctrico externo (E) para orientar a las moléculas (figura I.16-b); donde las moléculas que cuentan con un momento dipolar se orientarán al sentido del campo eléctrico (figura

I.16-c), posteriormente se enfría la película hasta la temperatura ambiente, donde ya no existen movimientos moleculares, mientras el campo continua siendo aplicado para congelar la orientación de las moléculas (figura I.16-d).

Uno de los métodos más comunes de poling es la descarga corona (*corona poling*), que involucra un rompimiento dieléctrico del aire, en el cual existen dos electrodos, donde el electrodo positivo va conectado a una punta y el negativo es conectado directamente al sustrato conductor donde se encuentra la película polimérica (con un espesor del orden de micras), la cual se calienta a una temperatura próxima a la  $T_g$ .

Entre ambos electrodos se encuentran una distancia (aproximadamente 1cm), que está ocupada por aire, se realiza una descarga de varios kilovolts (usualmente 5kV) al aire a presión atmosférica lo cual resulta en la ionización del aire y por lo tanto el depósito de cargas en la superficie<sup>[44,45]</sup>. (figura I.17)

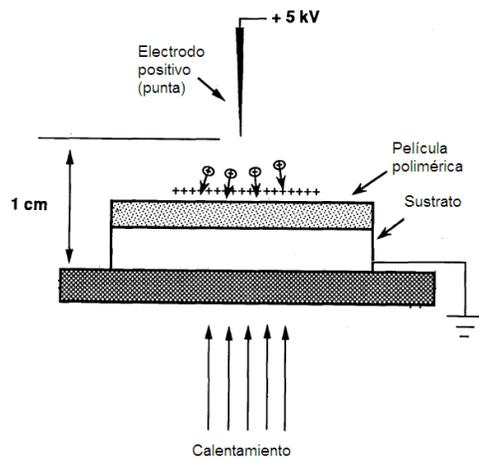


Fig. I.17. Dispositivo general para realizar el experimento de corona poling [32]

Un experimento típico de “corona-poling” (fig. I.18) la orientación mayor se llevará a cabo alrededor de la  $T_g$  donde las moléculas dipolares tendrán la movilidad necesaria para ser orientadas en dirección del campo eléctrico aplicado, una vez sucedido lo anterior se realiza un enfriamiento para “congelar” la nueva configuración orientada obtenida.

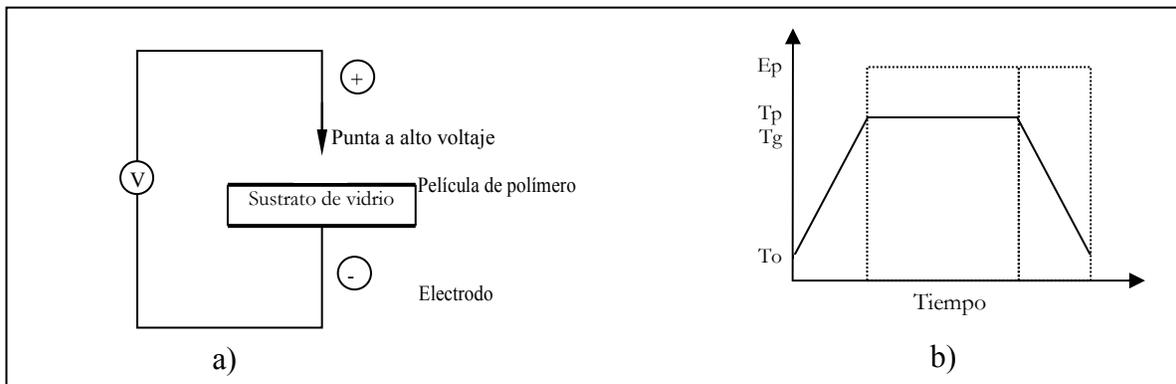


Fig I.18 . a) Sistema típico para hacer corona poling. b) Representación esquemática de la descarga corona donde  $E_p$  = potencial del poling,  $T_p$  = Temperatura del poling,  $T_g$  = temperatura de transición vítrea y  $T_o$  = temperatura ambiente.

Por medio de la medición de la absorción de la muestra antes y después de realizar el poling<sup>[46]</sup> se puede calcular el grado de orientación, el cual es denominado como parámetro de orden<sup>[44]</sup> ( $\phi$ ), haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\phi = 1 - \frac{A_1}{A_0} \quad \text{ec. I-14}$$

Donde  $\phi$  es el parámetro de orden

$A_0$  es la absorción antes del poling a  $\lambda_{\max}$

$A_1$  es la absorción después del poling a  $\lambda_{\max}$

Usualmente el máximo de absorción de una película polimérica tiende a presentar un descenso

después de ser orientada (cambio hipocrómico) debido a la orientación de los cromóforos. (figura I.19)

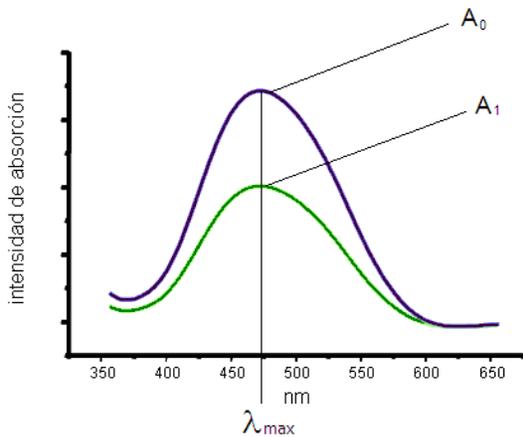


Fig. I.19. Cambio típico de la curva de absorción en una película que ha sido orientada por corona poling.

El parámetro de orden puede tener un valor de 0 a 1.0, siendo 0 el estado inicial (sin orientar) y 1.0 el máximo de orientación. Los parámetros de orden ( $\phi$ ) más comunes para polímeros por esta técnica de orientación son de alrededor de 0.3<sup>[47,48]</sup>.

La técnica de corona poling es favorable debido a su simplicidad ya que permite una rápida descarga y el uso de campos eléctricos grandes (del orden de los kV). Las películas de polímeros con propiedades ONL orientadas por descarga corona se han estudiado extensamente debido a su alto umbral al daño, baja constante dieléctrica, su rápida velocidad de respuesta y fácil procesabilidad<sup>[49]</sup>.

Por otra parte, es muy importante el estudio del efecto de la descarga y la temperatura en la señal de SHG y en las propiedades electro-ópticas del polímero ya que su optimización dependerá fuertemente la eficiencia del compuesto<sup>[11, 50]</sup>.

Los polímeros presentan la desventaja de una relajación gradual de la orientación de los cromóforos ya sea con el tiempo o con la variación de la temperatura. Al existir tal pérdida hay

una disminución en la eficiencia de la SHG. Tal reorientación es debida a la movilidad de las cadenas poliméricas y al volumen libre local disponible en la vecindad de los cromóforos.

En 1989, Hampsch y colaboradores<sup>[51,52]</sup> atribuyeron dicho comportamiento a un conjunto de movimientos simultáneos, como lo son los provenientes de pequeños segmentos de las cadenas poliméricas, a la movilidad y rotación de los cromóforos así como las mismas rotaciones que sufre la cadena alrededor de los enlaces C-C, que acontecen debajo de la Tg y aumentan cerca de ésta. Se ha observado que el decaimiento es más rápido en regiones donde existe mayor volumen libre, de esta forma el cromóforo tiene mayores grados de libertad para el movimiento y la rotación. Se han realizado diversos estudios, tanto teóricos como experimentales, para comprender la dinámica de comportamiento de la relajación<sup>[53,54]</sup>. La cantidad de volumen libre presente en una muestra depende de la velocidad de enfriamiento de la misma, llegando a la conclusión de que a bajas velocidades de enfriamiento se reducirá el volumen libre.

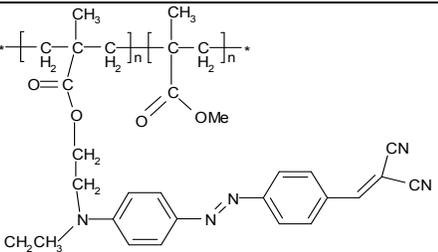
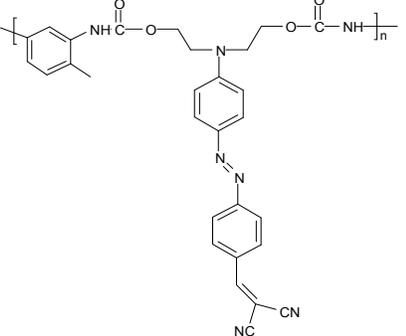
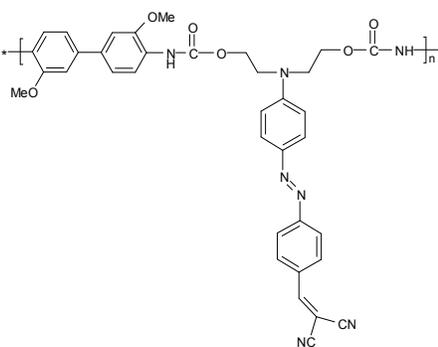
Una de las desventajas de usar sistemas poliméricos es que son inestables a bajas temperaturas. De esto se percataron los científicos en los años 90's por lo que se empezaron a desarrollar materiales con Tg altas (del orden de 250 °C) con el uso de cadenas poliméricas más rígidas incorporando grupos aromáticos que sustituyeron a las cadenas alifáticas<sup>[55,56]</sup> (ver tabla I.VII). Estas nuevas cadenas mejoran la estabilidad térmica del material y también contribuyen al incremento de la hiperpolarizabilidad del cromóforo<sup>[57]</sup>.

Se han realizado muchas variaciones del experimento original de *poling*<sup>[58]</sup>; sin embargo, el objetivo sigue siendo orientar las moléculas para crear materiales sin centros de simetría y poder observar una respuesta ONL-2. Una de estas modificaciones es acoplar el sistema de *poling* al equipo donde se hará la medición del segundo armónico; a dicho experimento se le llama *poling in-situ*<sup>[59,60]</sup>. En el presente trabajo se realizó la orientación de las películas poliméricas usando un sistema de *poling in-situ*, el cual se describe experimentalmente en el siguiente capítulo.

La Tg de los polímeros puede ser determinada por medio de técnicas como Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, *Differential scanning calorimetry*), pero no siempre concuerda con la temperatura de *poling* (Tp) en la película donde se lleva la orientación de los cromóforos en el polímero. Esto es debido a que la Tp se verá directamente influenciada por las propiedades dieléctricas del material que serán afectadas por la magnitud del campo eléctrico aplicado (E)

para inducir el *poling*; en este sentido será de crucial importancia conocer la  $T_p$  de cada polímero a orientar; ver tabla I.VIII.

Tabla I.VII. Sistemas poliméricos con propiedades ONL, variación de la cadena principal para aumentar la  $T_g$ .

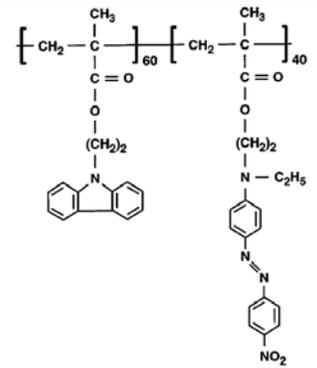
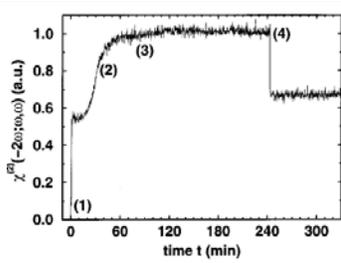
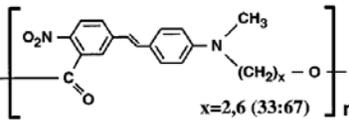
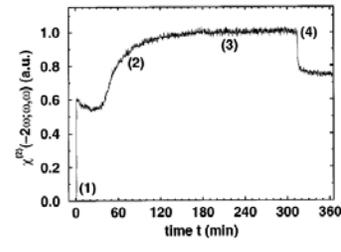
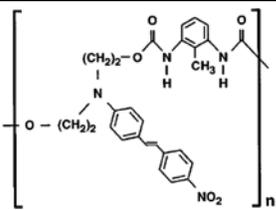
Polímero	Propiedades
	<p>Sistema: Copolímero MMA-DCN</p> <p><math>T_g = 127^\circ\text{C}</math></p> <p><math>d_{33(1580\text{nm})} = 71 \times 10^{-9}</math> esu</p> <p><math>d_{31} = 17 \times 10^{-9}</math> esu</p>
	<p>Sistema: Poliuretano (PU1-DCN)</p> <p><math>T_g = 159^\circ\text{C}</math></p> <p><math>\chi^{(2)}_{(1064\text{nm})} = 5.6 \times 10^{-7}</math> esu (136 pm/V)</p>
	<p>Sistema: Poliuretano (PU2-DCN)</p> <p><math>T_g = 158^\circ\text{C}</math></p> <p><math>\chi^{(2)}_{(1064\text{nm})} = 2.9 \times 10^{-7}</math> esu (120 pm/V)</p>

Recientemente, el *poling in-situ* ha sido empleado para determinar la  $T_p$  de los materiales estudiados en película<sup>[51,60,61,62,63]</sup>. El *poling in-situ* es una técnica a tiempo real permite monitorear la señal del SHG así como el flujo de corriente DC por un campo aplicado a diferentes temperaturas. El máximo de la SHG puede ser detectado con máximo control de temperatura y campo eléctrico externo<sup>[64]</sup>.

Haarer y su equipo de trabajo<sup>[63]</sup> reportaron la dependencia del movimiento del cromóforo en términos de la medición de la generación del SH usando la detección a tiempo real de la

intensidad del SHG durante y después del poling en varios polímeros con respuesta ONL que contienen cromóforos polares del tipo estilbena. Encontraron que la señal del SHG depende fuertemente de la orientación, la temperatura y la estructura del polímero; a esto se le denominó dinámica de orientación, con la que pudieron describir el máximo de respuesta ONL. Los resultados de este grupo se presentan en la tabla I-VIII.

**Tabla I.VIII.** Sistemas poliméricos con propiedades ONL; se muestra la dinámica de orientación dependiendo de la estructura de la cadena química polimérica.

Polímero	Tipo de polímero	Dinámica de orientación*	Propiedades
 <p>SC-135</p>	<p>Cadena lateral</p> <p>Polímero con el cromóforo insertado en la cadena principal como grupo colgante.</p>		<p>T<sub>g</sub>= 135°C</p> <p>T<sub>p</sub>= 135°C</p> <p>d<sub>33</sub>= 100 pm/V</p>
 <p>MC-L-69</p>	<p>Cadena principal longitudinal</p> <p>Polímero con el cromóforo insertado en la cadena principal longitudinalmente.</p>		<p>T<sub>g</sub>= 69°C</p> <p>T<sub>p</sub>= 70°C</p> <p>d<sub>33</sub>= 30 pm/V</p>
 <p>MC-T-123</p>	<p>Cadena principal transversal.</p> <p>Polímero con el cromóforo insertado en la cadena principal longitudinalmente.</p>		<p>T<sub>g</sub>= 123°C</p> <p>T<sub>p</sub>= 125°C</p> <p>d<sub>33</sub>= 90 pm/V</p>

\* (1) Encendido del voltaje para el poling y simultáneamente se calienta la muestra; (2) la temperatura de poling es cercana a la T<sub>g</sub> del polímero y se mantiene; la señal SHG ha llegado el máximo y los cromóforos se encuentran en equilibrio orientacional. (3) Se enfría la muestra a la temperatura inicial. (4) El voltaje es apagado a temperatura ambiente.

Acoplamiento de fase y birrefringencia

Cuando se hace incidir un haz de luz sobre un material con propiedades ONL-2, la onda del campo aplicado E tiene una amplitud A, que se pueden dividir en ambas ondas incidentes cuyas amplitudes correspondientes serian:  $A_1$  y  $A_2$  (ver figura I-20). La variación de la amplitud ( $A_i$ ) de la onda con frecuencia  $\omega_i$  con respecto al eje de propagación (eje z) se puede definir como:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{8\pi i d_{eff} \omega_1^2}{k_1 c^2} A_3 A_2 e^{i\Delta k z} \quad (a)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{8\pi i d_{eff} \omega_2^2}{k_3 c^2} A_3 A_1 e^{i\Delta k z} \quad (b)$$

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{8\pi i d_{eff} \omega_3^2}{k_3 c^2} A_1 A_2 e^{i\Delta k z} \quad (c)$$

ec. I-15

Donde:

$\omega_i$ = frecuencia de la onda

$\omega_3$ = frecuencia de la onda de salida (suma de frecuencias  $\omega_3=\omega_1+\omega_2$ )

$A_i$ = es la amplitud de la onda con frecuencia  $\omega_i$

$d_{eff}$ =coeficiente efectivo SHG

$$k_i = \frac{n_i \omega_i}{c}$$

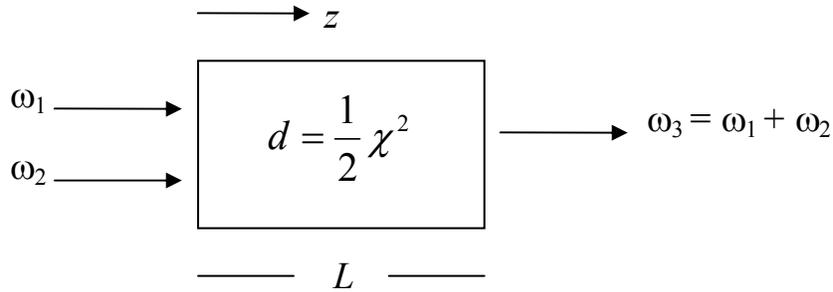
donde a su vez:

$n_i$ = es el índice de refracción de la onda con frecuencia  $\omega_i$

$c$ = es la velocidad de la luz en el vacío.

Finalmente  $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ . Este último término es conocido como el vector de onda desacoplado entre los tres campos ópticos y físicamente esta cantidad representa el desfase tanto entre los campos ópticos como la propagación a través del medio no lineal.

La ecuación ec.I-15 es conocida como la ecuación de acoplamiento de amplitudes, debido a que muestra la variación de la amplitud ( $A_i$ ) de la onda con frecuencia  $\omega_i$  como consecuencia al acoplamiento de las ondas. Se puede notar que las amplitudes de los campos ópticos se encuentran conectadas una con otra mediante el coeficiente óptico no lineal efectivo,  $d_{eff}$ .



**Fig. I.20.** Generación de suma de frecuencias ( $\omega_3$ ). Ondas aplicadas ( $\omega_1$  y  $\omega_2$ ) en un medio no lineal con incidencia normal.

En la ecuación ec.I-15 se puede asumir que  $A_1$  y  $A_2$  del campo incidente pueden ser constantes, siempre y cuando la conversión del campo incidente al campo de la suma de frecuencias no sea muy grande.

Se puede observar un caso especial cuando:  $\Delta k=0$ . Dicha condición es conocida como acoplamiento de fase perfecto<sup>[26, 65, 66, 67]</sup>. Desde el punto de vista microscópico, cuando dicha condición se cumple, los dipolos individuales que constituyen el material son correctamente ordenados logrando que el campo emitido por cada dipolo se sume coherentemente hacia la misma dirección y entonces, la potencia total irradiada por el conjunto de los dipolos atómicos es el cuadrado del número de átomos que participan.

La otra condición que se puede encontrar es cuando:  $\Delta k \neq 0$ . En este caso la intensidad de la radiación emitida es menor para el caso de  $\Delta k=0$ . Bajo esta condición de  $\Delta k \neq 0$ , la amplitud  $A_3$  en el plano de salida del medio no lineal está dado por la integral de la ec.I-15, con límites desde  $z=0$  a  $z=L$ , cuya solución es:

$$A_3(L) = \frac{8\pi d_{eff} \omega_3^2 A_1 A_2}{k_3 c^2} \int_0^L e^{i\Delta k z} dz = \frac{8\pi d_{eff} \omega_3^2 A_1 A_2}{k_3 c^2} \left( \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k} \right) \quad \text{ec.I-16}$$

Donde la intensidad de la onda con  $\omega_3$  está dada por la magnitud del tiempo promedio. En la condición  $\Delta k \neq 0$  las ondas ópticas a diferentes frecuencias se propagan con diferentes velocidades de fase. Bajo esta condición, los campos que interactúan se salen de fase de manera periódica e interfieren constructiva y destructivamente a medida que viajan a través del medio. Esto ocasiona que los campos intercambien energía alternativamente de un lado hacia otro, dando como resultado neto que el campo generado sufra oscilaciones a lo largo de la dirección de propagación.

En el caso particular de la generación del segundo armónico (SHG), la intensidad del mismo a lo largo de la longitud  $L$  de un cristal es:

$$P_{(2\omega)} = \frac{2\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \frac{d^2}{n(\omega)^2 n(2\omega)} \frac{P(\omega)^2}{a} L^2 \times \left[ \frac{\text{sen}^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)} \right] \quad \text{ec.I-17}$$

Donde

$\omega$  es la frecuencia de la onda fundamental

$a$  es el área del haz fundamental

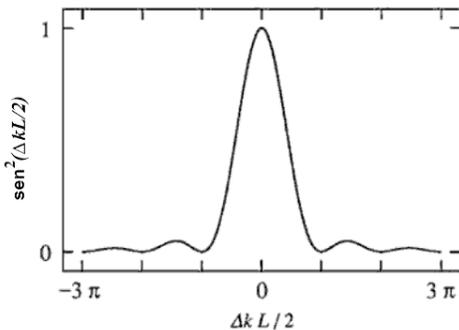
$d$  es el coeficiente óptico no lineal

$n(\omega)$  es el índice de refracción del material a la longitud de onda del haz fundamental

$n(2\omega)$  es el índice de refracción del material a la longitud de onda donde se genera el segundo armónico.

$c$  es la velocidad de la luz en el vacío

En la figura I.21 se traza la gráfica del factor de desfasamiento  $\left(\text{sen}^2\left(\Delta k L / 2\right)\right)$ , donde se ve que a valores mayores de  $|\Delta k|L$  la eficiencia del proceso de mezclado de las tres ondas disminuye y que ocurren algunas oscilaciones. La razón de este comportamiento es que si  $L$  es mayor a  $1/\Delta k$ , la onda de salida puede encontrarse fuera de fase con la polarización inicial y la energía puede fluir de regreso de la onda con  $\omega_3$  a las ondas  $\omega_1$  y  $\omega_2$ . Para un valor dado de  $\Delta k$ , la función sufre una oscilación periódica como una función de la longitud del cristal con un periodo de  $2\pi/\Delta k$ .



**Fig. I-21.** Efecto del desacoplamiento del vector de onda en la eficiencia de la generación de suma de frecuencias.

La intensidad del SH, entonces, oscila con periodos espaciales:

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n^{2\omega} - n^\omega)} \quad \text{ec. I-18}$$

Donde  $l_c$  es conocida como la longitud de coherencia y  $\lambda$  es la longitud de onda del espacio libre en la onda fundamental. La cantidad de  $l_c$  es una medida de la máxima longitud del cristal para generar el SH en la presencia del desacoplamiento de fase ( $\Delta k \neq 0$ ); en esta condición la intensidad

del SH está oscilando como una función de la longitud de propagación y no será posible obtener una alta eficiencia de conversión.

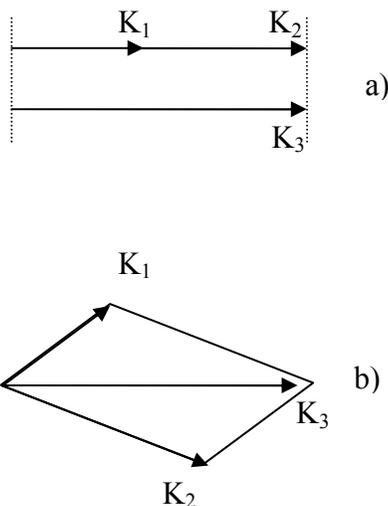
Es claro que para obtener una alta eficiencia y un incremento sostenido en la SHG es necesario que la condición de acoplamiento de ondas ( $\Delta k = 0$ ) se presente (ver figura I-22); de esta manera, la  $l_c$  tendería a un valor infinito. Si esta condición se cumple la eficiencia de conversión se incrementa al cuadrado de la longitud de propagación (según ecuación I-17), permitiendo una alta eficiencia de conversión de más del 10% en casos ideales.

Giordmaine y Maker demostraron que es posible tener acoplamiento de fase de un cristal anisotrópico por medio del uso de birrefringencia y así compensar la dispersión<sup>†</sup>.

Con frecuencia, la condición de acoplamiento de fase  $\Delta k=0$  es difícil de conservar porque el índice de refracción de los materiales que no tienen pérdidas en el intervalo de  $\omega_1$  a  $\omega_2$  (asumiendo que  $\omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3$ ) muestran dispersión normal, donde el índice de refracción crece con la frecuencia. En la figura I-22 se muestra el acoplamiento de fase para la interacción de tres ondas. La condición para un acoplamiento de onda perfecto en haces co-lineales será:

$$n_1\omega_1 + n_2\omega_2 = n_3\omega_3 \quad \text{ec. I-19}$$

Donde  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  no puede ser conservada.



**Fig. I-22.** Existen dos configuraciones de vector de onda bajo las condiciones de acoplamiento de fase para la interacción de tres ondas, el colineal (a) y el no colineal (b). El vector de onda esta representado por  $K$  y describe la dirección de propagación de la luz.

<sup>†</sup> En óptica, dispersión es el fenómeno en el cual velocidad de la fase de una onda depende de su frecuencia.

Para el caso del SHG con  $\omega_1 = \omega_2$ ,  $\omega_3 = 2\omega_1$ , esta condición requiere que:  $n(\omega_1) = n(2\omega_1)$ , lo cual resulta evidente que no es posible cuando  $n(\omega)$  crece monótonamente con  $\omega$ .

Para mostrar que el acoplamiento de onda no es posible en estos casos, se re-escrive la ec.I-19 como:

$$n_3 = \frac{n_1\omega_1 + n_2\omega_2}{\omega_3} \quad \text{ec. I-20}$$

A ec.I-20 se le resta  $n_2$

$$n_3 - n_2 = \frac{n_1\omega_1 + n_2\omega_2 - n_2\omega_3}{\omega_3} = (n_1 - n_2) \frac{\omega_1}{\omega_3} \quad \text{ec. I-21}$$

Para una dispersión normal,  $n_3$  debe ser mayor a  $n_2$  y por lo tanto, el lado izquierdo de la última ecuación debería ser positivo. Sin embargo,  $n_2$  también debe de ser mayor a  $n_1$ , exponiendo que el lado derecho de la misma ecuación debe ser negativo, con lo cual se demuestra que dicha ecuación no tiene solución.

En principio, es posible crear la condición de acoplamiento de fase haciendo uso de una dispersión anómala; esto es, que el índice de refracción disminuya su valor conforme incrementa la frecuencia, lo cual sucede cerca de la absorción. Sin embargo, la manera más común de crear el acoplamiento de fase es haciendo uso de la birrefringencia, la cual se presenta en una gran cantidad de cristales.

Cuando el índice de refracción de un material depende de la dirección de polarización de la radiación óptica se conoce como birrefringencia. La birrefringencia, o refracción doble, es la descomposición de un rayo de luz en dos rayos (rayo ordinario y rayo extraordinario) cuando pasa a través de ciertos tipos de material dependiendo de la polarización de la luz. No todos los cristales presentan birrefringencia; en particular, los cristales que presentan una estructura cúbica simple en su celda unitaria cristalina son ópticamente isotrópicos, por lo tanto no mostraran dicho fenómeno y en consecuencia no presentan acoplamiento de fase. Los medio anisotrópico, donde los procesos de óptica no lineal de segundo orden son posibles, generalmente muestran birrefringencia.

Para crear acoplamiento de fase en un cristal birrefringente, la onda con mayor frecuencia  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  es polarizada en la dirección en la que se encuentra el menor de los dos posibles índices de refracción.

Es necesario un control cuidadoso de los índices de refracción a cada una de las tres frecuencias ópticas para establecer la condición de acoplamiento de fase. Típicamente el acoplamiento de fase se puede crear por dos diferentes métodos: Ajuste de ángulo y ajuste de temperatura.

El método de ajuste de ángulo consiste en realizar una orientación angular del cristal con respecto a la dirección de propagación del haz incidente. Los cristales uniaxiales<sup>‡</sup> se caracterizan por una dirección particular, conocida como eje óptico ( $\hat{c}$ ). La luz polarizada perpendicularmente al plano contiene el vector de propagación  $k$  y el eje óptico es la polarización ordinaria (ver figura I.23). Dicha luz experimenta un índice de refracción  $n_o$  llamado índice de refracción ordinario. La luz polarizada en el plano que contiene  $k$  y el eje óptico es la polarización extraordinaria y experimenta un índice de refracción  $n_e(\theta)$  que depende del ángulo  $\theta$  que se encuentra entre el eje óptico y el que contiene a  $k$  de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{1}{n_e(\theta)^2} = \frac{\text{sen}^2\theta}{\bar{n}_e^2} + \frac{\text{cos}^2\theta}{n_o^2} \quad \text{ec. I-22}$$

Donde  $\bar{n}_e$  es el valor principal del índice de refracción extraordinario. Para  $\theta=90^\circ$   $n_e(\theta)$  es igual a  $\bar{n}_e$  y en  $\theta=0^\circ$  es igual a  $n_o$ . El acoplamiento de fase se puede crear mediante el ajuste de  $\theta$  para establecer el valor de  $n_e(\theta)$  al cual la condición de  $\Delta k=0$  se cumple.

En la figura I.23 se considera la SHG en un cristal uniaxial negativo, ya que  $n_e$  es menor que  $n_o$  para este tipo de cristales se elige que la onda fundamental sea la onda ordinaria y la del segundo armónico sea la onda extraordinaria, de manera que la birrefringencia del material pueda condensar la dispersión. La condición de acoplamiento de fase viene dada por:

$$n_e(2\omega, \theta) = n_o(\omega) \quad \text{ec. I-23}$$

O

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{n_e(2\omega)^2} + \frac{\text{cos}^2\theta}{n_o(2\omega)^2} = \frac{1}{n_o(\omega)^2} \quad \text{ec. I-24}$$

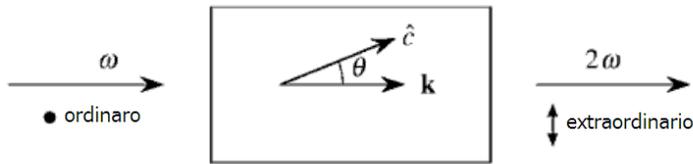
Para simplificar la ecuación anterior, se reemplaza  $\text{cos}^2\theta$  por  $1-\text{sen}^2\theta$  y se obtiene:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\frac{1}{n_o(\omega)^2} - \frac{1}{n_o(2\omega)^2}}{\frac{1}{\bar{n}_e(2\omega)^2} - \frac{1}{n_o(2\omega)^2}} \quad \text{a} \quad \text{ec. I-25}$$

---

<sup>‡</sup> Si el material sólo tiene un eje anisotrópico o eje óptico es uniaxial.

Estas ecuaciones muestran como el cristal debe ser orientado para crear la condición de acoplamiento de fase.

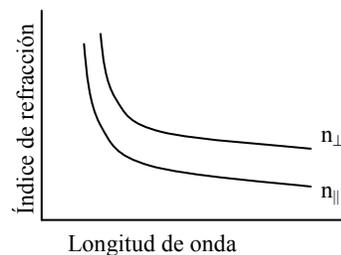
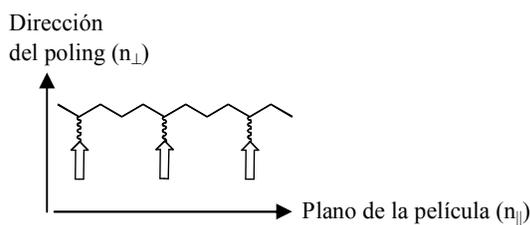


**Fig. I-23** Geometría para el acoplamiento de fase por medio de ajuste de ángulo de la generación del segundo armónico.

Se han desarrollado varios materiales orgánicos para SHG en diferentes formas, cristales, películas delgadas de polímeros orientados, etc. En monocristales se puede llevar a cabo el acoplamiento de fases por medio del uso de la birrefringencia; sin embargo, resulta muy difícil la fabricación de dicho monocristales orgánicos con buenas propiedades ópticas. La otra técnica para generar materiales orgánicos no-centrosimétricos para aplicación en ONL es alinear los dipolos con un campo externo (corona poling), normalmente usado en películas delgadas de polímeros.

Los polímeros que contienen a los cromóforos orientados en una dirección perpendicular al plano de la película sólo tienen tres elementos del tensor que no son cero:  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  y  $d_{15}$  de acuerdo a la simetría de Kleiman. Los coeficientes ONL susceptibles al acoplamiento de onda son  $d_{31}$  y  $d_{15}$ . Para realizar el acoplamiento de fases en el bulto de los polímeros orientados, el índice de refracción del material en la dirección del plano de la película debe ser mayor que el índice de refracción en la dirección del poling y la dispersión de los índices refractivos debe ser compensada por una birrefringencia positiva. Debido a que en los polímeros orientados  $n_o \neq n_{2\omega}$ , se asume que este tipo de sistemas no son susceptibles de presentar acoplamiento de fase; (figura I.24).

En algunos polímeros orientados es posible encontrar birrefringencia positiva incluso después del corona poling. Sin embargo, en polímeros con grupos colgantes presentan un índice de refracción en la dirección del poling mayor que en el plano de la película dando como resultado que el coeficiente  $d_{31}$  no pueda ser utilizado. Por esta razón no se reporta la birrefringencia en acoplamiento de fases para polímeros orientados.



**Fig. I-24.** Dispersión del índice de refracción en polímeros de grupos colgantes. No existe un punto de acoplamiento de fase debido a la disposición de cada índice de refracción.

## Películas delgadas de Polímeros

Existen diversas técnicas para elaborar películas delgadas de polímeros. En el presente trabajo se tiene especial interés en las películas elaboradas por la técnicas Langmuir-Blodgett y spin-coating.

### Películas de Langmuir-Blodgett

Una película de Langmuir-Blodgett (LB)<sup>[24,68,69]</sup> es un sistema de una sola capa (monocapa) o de varias (multicapa) de materiales orgánicos, en las que el espesor de una capa es el de una molécula depositada en un sustrato sólido (del orden de los Angstroms). Una película multicapa puede tener un espesor de unos cuantos nanómetros.

#### Características de los materiales para películas LB

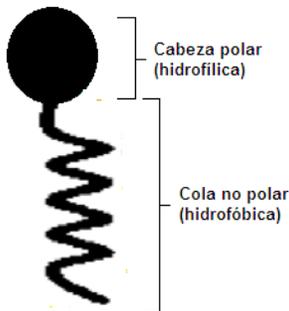


Fig.I.25. Representación de una molécula anfifílica

Los materiales para la elaboración de este tipo de películas son de naturaleza *anfifílica*<sup>§</sup>, los cuales son moléculas que tienen carácter *hidrofóbico* pero poseen así mismo un grupo terminal *hidrofílico*, como lo muestra la figura I.25.

Por su afinidad con el agua, la parte polar hidrofílica de la molécula se encuentra sumergida en el medio acuoso y la cadena hidrofóbica apunta hacia el aire.

La monocapa que se deposita sobre una subfase (agua) se conoce como película de Langmuir (ver figura I.26), en honor al investigador pionero Irving Langmuir<sup>[48,p-66]</sup>.

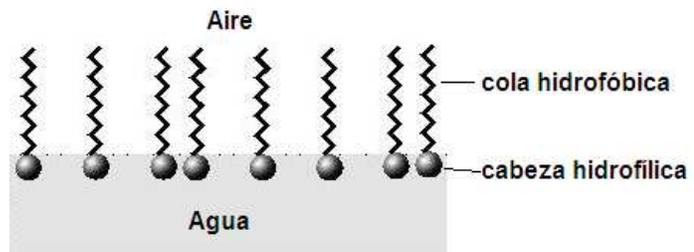


Fig.I.26. Película Langmuir

La formación de la monocapa sobre la subfase se hace a partir de una disolución diluida del material en un disolvente altamente volátil (por ejemplo: Cloroformo); dicha disolución es

<sup>§</sup> Molécula cuya estructura posee una parte hidrofílica (soluble en agua) y otra parte hidrofóbica (no soluble en agua pero si en lípidos).

dispersada sobre la superficie del agua para después, por medio de una barrera móvil, comprimir la monocapa hasta obtener un alineamiento de las moléculas; (ver figura I.27).

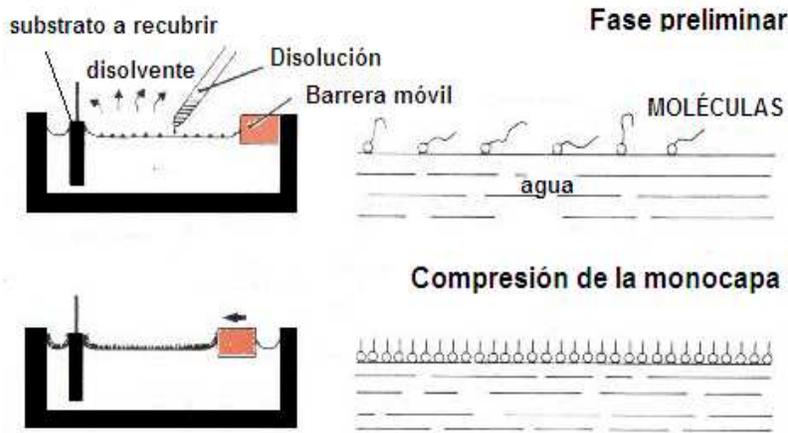


Fig. I.27. Preparación y compresión de la monocapa

La presión superficial ( $\Pi$ )\*\* se describe por<sup>[70]</sup>:

$$\Pi = \gamma_0(\text{H}_2\text{O}) - \gamma_{\text{lv}} \quad \text{ec. I-26}$$

Donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua pura a 20°C y  $\gamma_{\text{lv}}$  es el cambio de la tensión superficial en la interfase aire-agua. Por medio de la medición de la presión superficial de la monocapa se puede trazar una gráfica llamada isoterma.

En la figura I.28<sup>[71]</sup> se muestra una isoterma donde se ve claramente como cambia la orientación

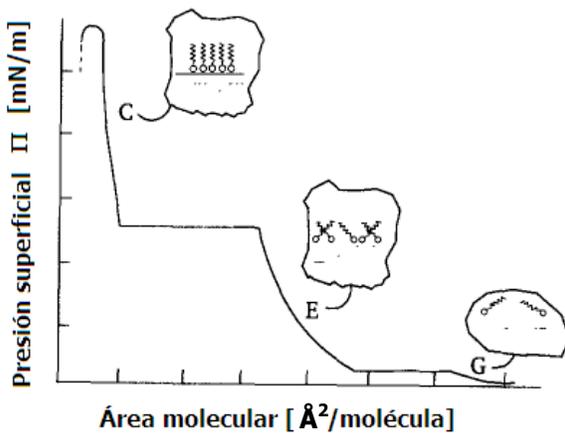


Fig.I.28. Isoterma de la monocapa en la subfase, presión superficial contra área molecular.

de las moléculas en la monocapa a medida que la presión superficial aumenta; se presentan diferentes fases con los cambios de presión: G fase gaseosa, E predominantemente fase líquida, entre E y C combinación de fase líquida y líquida condensada y finalmente predominantemente líquida condensada (sólida). El depósito de la monocapa sobre el sustrato se debe realizar cuando la presión superficial permita tener una fase C. Donde la

\*\* La tensión superficial de un líquido es la cantidad de energía necesaria para disminuir su superficie por unidad de área y sus unidades son de  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

energía de cohesión es mayor es posible formar una película y la presión superficial de transferencia dependerá del material en la monocapa.

Las monocapas (películas Langmuir) se pueden transferir a sustratos sólidos con gran organización de las moléculas; a este tipo de películas se les conoce como películas Langmuir-Blodgett (LB), ver figura I-29. Las películas LB son preparadas por sumergimientos continuos del sustrato a través de la monocapa a una presión superficial constante. Bajo estas condiciones se pueden preparar películas ordenadas desde unos cuantos nanómetros hasta unos cuantos cientos de nanómetros a partir de una monocapa molecular<sup>[48]</sup>.

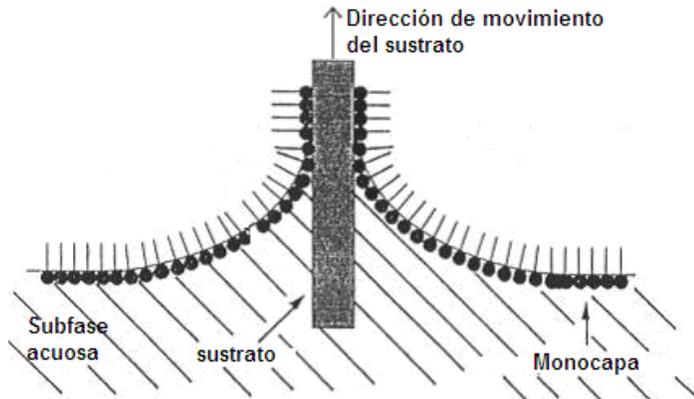


Fig I.29. Transferencia de la monocapa al sustrato sólido

Existen varios parámetros que afectan el tipo de película LB como son:

- La composición de la subfase
- Temperatura
- La presión de la superficie durante el depósito
- El tiempo de depósito
- Tipo de sustrato sólido

Se pueden obtener diferentes tipos de películas LB con multicapas; los más conocidos se encuentran en la siguiente figura:

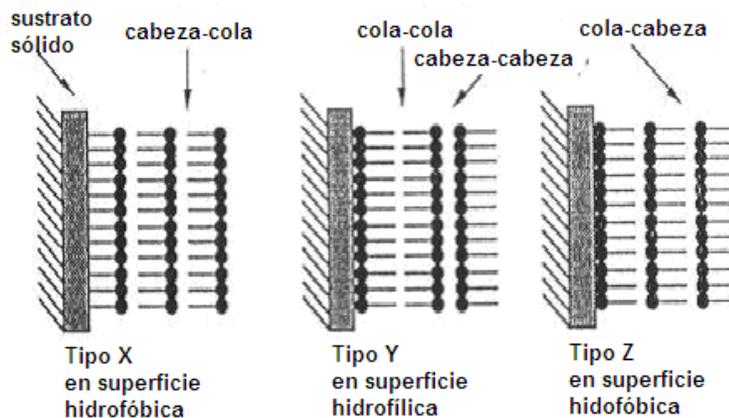


Fig.I.30 . Diferentes tipos de multicapas.

Ventajas del uso de la técnica de LB:

1. Control de la película a nivel molecular debido a la transferencia de monocapas de materiales orgánicos desde el líquido al sustrato sólido.
2. Control del espesor
3. Diseño del empaquetamiento
4. Obtención de películas orientadas, centrosimétricas y no centrosimétricas.

*Depósito de la película delgada  
por giro (spin coating)*

El depósito por giro (*spin coating*) de películas delgadas ha demostrado ser uno de los métodos más eficientes para la elaboración de películas delgadas y uniformes sobre sustratos planos.

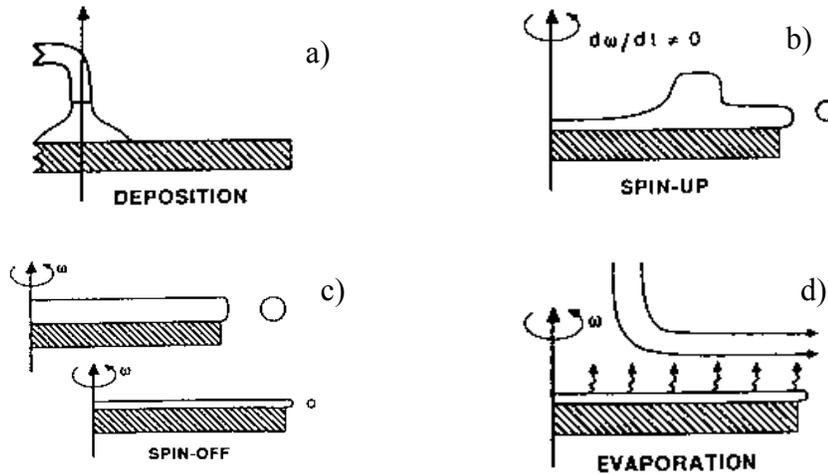
Para su fabricación se coloca en el sustrato el polímero en disolución y se hace girar el sustrato sobre un disco a alta velocidad para separar el líquido por fuerza centrífuga. Es necesario trabajar el depósito y la formación de la película a una temperatura a la que el disolvente se evapore por completo, ya que es deseable que se evapore por completo el disolvente simultáneamente a la formación de la película.

Algunos autores<sup>[72]</sup> dividen en 4 etapas el proceso de *spin-coating* (figura I.31), las cuales son:

1. Depósito
2. Centrifugado (*spin-up*)
3. Extendimiento (*spin-off*)
4. Evaporación

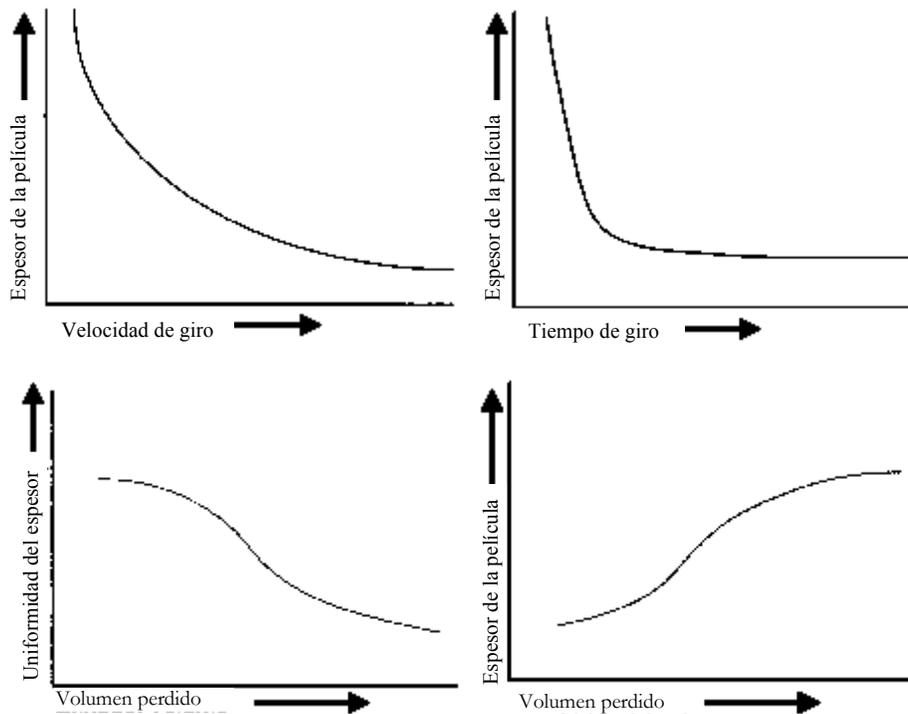
Durante la etapa de depósito se vierte en la superficie un exceso de líquido. En la etapa de centrifugado (*spin-up*) el líquido fluye radialmente hacia afuera por la fuerza centrífuga. Durante la etapa de extendimiento (*spin-off*) el exceso del líquido fluye hacia el perímetro dejando gotitas, disminuyendo dicha fluidez mientras la película se adelgaza. Cuanto más delgada sea la película mayor resistencia opone el líquido a fluir. En la última etapa la evaporación del disolvente aumenta la viscosidad y la concentración de los componentes no volátiles, siendo este el principal mecanismo de adelgazamiento de la película.

Una ventaja del *spin-coating* es que una película líquida tiende a volverse uniforme en grosor durante el extendimiento y una vez uniforme permanece así incluso después de la evaporación.



**Fig. I.31.** Pasos del proceso de spin-coating<sup>[73]</sup>; donde en a) se coloca el polímero en disolución sobre el sustrato; b) en el centrifugado (spin-up) se hace girar la muestra para retirar el exceso de disolvente hasta una velocidad de aproximadamente 1300 rpm; c) en el extendimiento (spin-off) continúa el giro para homogeneizar el espesor de la película y d) en la evaporación por medio de calentamiento se retira el disolvente remanente.

Para la mayoría de los materiales el espesor de las películas obtenidas será inversamente proporcional a la velocidad y tiempo de giro. Al girar, la película pierde cierto volumen de disolución; esta pérdida de volumen es inversamente proporcional a la uniformidad y directamente proporcional al espesor de la película<sup>[74]</sup>; (figura I.32).



**Fig I.32.** Tendencia del espesor de la película al variar la velocidad de giro, el tiempo de giro y el volumen perdido.

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

1. Recubrimientos de fotoresina para definir patrones en la fabricación de microcircuitos.
2. Recubrimientos de dielectricos/aislantes para fabricación de microcircuitos.
3. Recubrimientos de discos magnéticos.
4. Recubrimiento de pantallas planas.
5. Discos compactos - DVD, ROM, DVD, etc.
6. Recubrimientos anti-reflejantes.

### *Técnicas de medición para ONL-2*

Las propiedades de ONL-2 para materiales orgánicos se evalúan en términos de:

- Susceptibilidades de ONL-2 ( $\chi^{(2)}$ ) – a nivel macroscópico
- Primera hiperpolarizabilidad  $\beta$  - a nivel microscópico

ya que estos parámetros proporcionan una evaluación de la eficiencia ONL de materiales orgánicos y poliméricos. La eficiencia del SHG tanto en términos ONL microscópicos o macroscópicos puede ser determinada en forma sólida usando polvos o películas delgadas, o en forma líquida por la disolución de los colorantes en disolventes orgánicos apropiados<sup>[26]</sup>.

Generalmente los coeficientes ONL se miden por la técnica de “Huellas de Maker”<sup>[75]</sup> usando cuarzo como referencia.

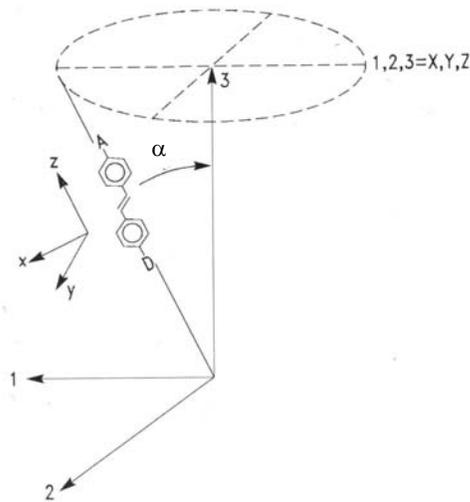
### *Huellas de Maker*

Existe una técnica experimental que está relacionada con la medición de la óptica no lineal de segundo orden y se basa en la generación de “franjas” (patrón de huellas) del segundo armónico. Tales franjas resultan cuando un cristal se hace rotar sobre un eje perpendicular con respecto al eje que ocupa el haz producido por un láser pulsado. Este experimento fue introducido por Maker<sup>[68]</sup> 1962 y es gracias a él que dicha técnica lleva por nombre “Huellas de Maker”.

El método es relativo y consiste en obtener los coeficientes NL a partir de la intensidad del SH, generada de una muestra y de una referencia de un cristal de susceptibilidad conocida.

Para todos los cristales con inversión de simetría y medios isotrópicos (gases, líquidos y sólidos amorfos), todos los elementos tensoriales de orden par ( $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(4)}$ , etc) son cero. Para el caso específico del segundo orden, recordemos que la susceptibilidad óptica se expresa como:  $\chi^{(2)}_{ijk}$  ( $\omega_3; \omega_2, \omega_1$ ) e indica que cada componente cartesiana  $i,j,k$  de los campos interactuantes está asociado con una componente de frecuencia (donde  $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$ ). La susceptibilidad de segundo orden es un tensor de tercer rango, compuesto de 27 elementos tensoriales (compuesto de 8 términos cada uno) que transforma la acción de los dos vectores de campo eléctrico en uno de polarización. Para el caso de generación de segundo armónico donde  $\omega_1 = \omega_2$  y  $\omega = 2\omega$ , los 27 elementos se reducen a 18. Para polímeros orientados, esos 18 elementos finalmente se simplifican a 2 <sup>[21]</sup>.

Es posible obtener películas poliméricas con las moléculas NL orientadas perpendicularmente al plano de la película, tanto por medio del proceso de orientación por presencia de un campo



**Fig. I.33** Molécula dipolar en un campo eléctrico. Las coordenadas xyz son la referencia de la molécula con el momento dipolar alineado al eje z. El sistema macroscópico está asignado como 1,2,3=XYZ, y el campo está aplicado lo largo del eje 3 o la dirección Z.

eléctrico, como por LB. Además, se puede lograr que dichas películas tengan simetría de grupo puntual  $\infty mm$ , es decir, con un eje uniaxial Z (paralelo a la dirección de orientación) de rotación infinita y número infinito de planos especulares alrededor del cual las moléculas se encuentran distribuidas cilíndricamente, formando un ángulo  $\alpha$  con él (figura I.33). Un caso ideal sería que la orientación fuera totalmente paralela a la dirección Z, pero en realidad se generan fluctuaciones en el ángulo que forma el vector de cada dipolo molecular con el eje Z. El ángulo varía de molécula a molécula, pero se espera que cada molécula exhiba una ligera tendencia a apuntar en dirección al eje Z, en comparación al

estado no orientado.

Entonces, para un sistema con simetría cilíndrica polar  $\infty mm$  y, de acuerdo con las operaciones de simetría permitidas por él, las operaciones intrínsecas de permutación de tensores y asumiendo simetría de Kleiman<sup>[76]</sup>, los 18 elementos tensoriales para el coeficiente del SH se reduce a 2:  $3d_{31}=d_{33}$ . En la siguiente figura se modela la relación entre el momento dipolar molecular  $\mu_z$ , la componente del tensor de hiperpolarizabilidad  $\beta_z$  y las coordenadas moleculares con el sistema coordenado microscópico de referencia caracterizado con Z, dirección paralela al campo externo que orienta y la dirección X que es perpendicular a Z.

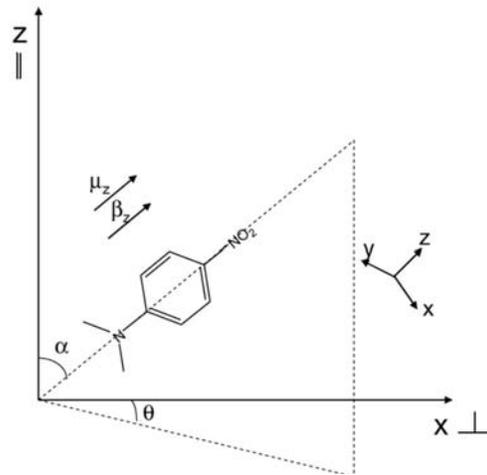


Fig. I.34. Relación de los sistemas de coordenadas moleculares y macroscópicas para una geometría  $\infty mm$  de un polímero orientado.

Uno de los dos coeficientes no lineales,  $d_{33}$ , tiene una relación paralela con el eje Z, mientras que  $d_{31}$  posee una relación perpendicular con relación al eje Z. La técnica de Huellas de Maker hace uso de esta relación coeficientes-geometría molecular para poder obtener los valores numéricos de los coeficientes.

Esta técnica se ilustra en la figura I.35<sup>[77]</sup>. El haz fundamental de luz polarizada con frecuencia  $\omega$  incide perpendicularmente sobre la muestra (película de polímero orientado) que tiene un espesor L (orientado a lo largo del eje 3) a un ángulo  $\phi$  externo, que es el ángulo de rotación de la muestra.

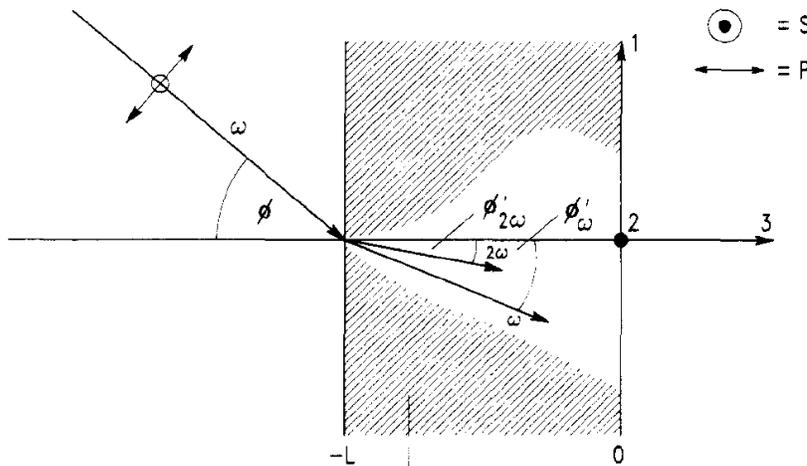
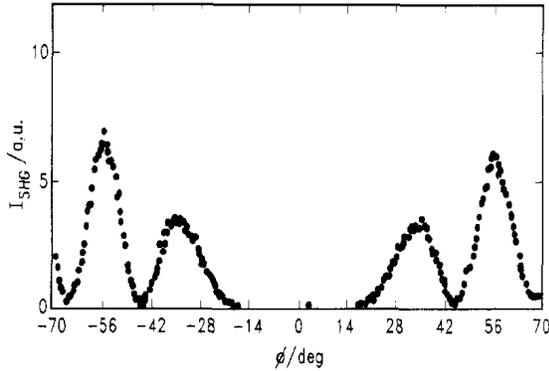


Fig. I.35. Técnica de Huellas de Maker para polímeros orientados.  
[26,78]

Donde  $\phi'_\omega$  y  $\phi'_{2\omega}$  son los ángulos de refracción a la longitud de onda fundamental y armónico respectivamente.



**Fig. I.36.** Curva típica obtenida por la técnica de Huellas de Maker que muestra la intensidad del SHG contra el ángulo de incidencia  $\phi$ . Cuya señal se atribuye a la interferencia entre la polarización no lineal y la onda armónica libre, la cual se conoce como fase incompatible (desacoplamiento de la fase).

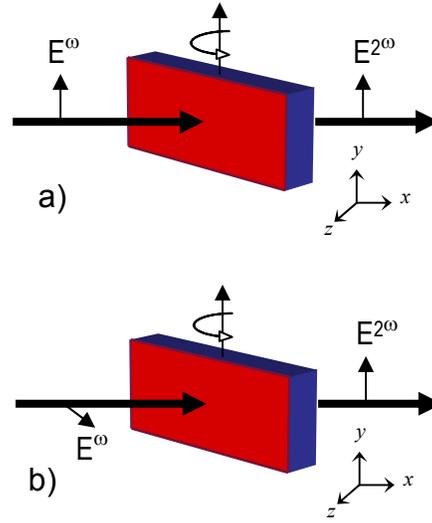
Consiste en registrar la variación (huellas) de la intensidad de la una señal p-polarizada del SH, la cual se genera al rotar la película orientada, depositada sobre un sustrato y montada

verticalmente a la dirección del laser incidente p- o s- polarizado (paralelo o perpendicular al eje de rotación Z de la película, respectivamente). Las huellas (gráfica de intensidad SH vs ángulo de incidencia  $\phi$ , figura I.36) se comparan con las de un cristal de referencia, generalmente cuarzo ( $d_{11}=1.1 \times 10^{-9}$  esu o 4pm/V) y se resuelve la ecuación de polarización de segundo armónico (ec. I.6)<sup>[78]</sup> para obtener los coeficientes NL:  $d_{31}$  puede medirse directamente del experimento, en el que se hace incidir luz s-polarizada y  $d_{33}$  puede medirse de luz fundamental p-polarizada (polarización en el plano de incidencia); ver figura I.37.

La intensidad del segundo armónico será cero para  $\phi=0$  y  $90^\circ$  y alcanzará su máximo alrededor de  $50^\circ$ <sup>[21]</sup>

$$I^{2\omega} \propto d_{eff}^2 L^2 I(\omega)^2 \quad \text{ec. I- 27}$$

La constante de proporcionalidad es un conjunto de parámetros que dependen del índice de refracción a las longitudes de onda incidente y de segundo armónico. La constante de



**Fig. I.37.** Geometría utilizada en el método de Huellas de Maker para películas orientadas (perpendicularmente a la superficie) y montadas perpendicularmente al haz incidente.

$$a) P_{(p-polarizada)}^{2\omega} = d_{33} E(\omega)_{(p-polarizada)}$$

$$b) P_{(s-polarizada)}^{2\omega} = d_{13} E(\omega)_{(s-polarizada)}$$

proporcionalidad se define de diferentes maneras dependiendo de las consideraciones tomadas en el material estudiado, como puede ser: absorción, reflexión y/o birrefringencia<sup>††</sup>.

Donde  $I(\omega)$  corresponde a la intensidad del haz incidente;  $L$  representa el espesor de la película de polímero y  $d_{\text{eff}}$  es el coeficiente efectivo de la película de polímero que varía conforme cambia el ángulo de incidencia  $\phi$  y está definido por los coeficientes  $d_{33}$  y  $d_{31}$ .

A su vez, cada coeficiente ( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ) dependerá del número de moléculas ópticamente activas, de la hiperpolarizabilidad molecular  $\beta$  y del promedio de la orientación de los cromóforos en la película, según las siguientes ecuaciones.

$$d_{33} = \frac{1}{2} NF\beta_z \langle \cos^3 \alpha \rangle \quad \text{ec. I- 28}$$

$$d_{31} = NF\beta_z \langle \frac{1}{2} \cos \alpha \sin^2 \alpha \rangle \quad \text{ec. I-29}$$

La constante de proporcionalidad  $F$ , contiene a los factores locales de campo que implican interacciones intermoleculares de los dipolos inducidos;  $N$  es el número de cromóforos por volumen de material y los promedios de orientación para cada coeficiente están determinados por las funciones de Langevine en función de los promedios de Boltzman. Haciendo todo el tratamiento matemático, lo cual no es uno de los objetivos del presente trabajo, finalmente se obtienen las siguientes ecuaciones para cada coeficiente  $NL$ .

$$d_{33} = \frac{NF\mu_z E\beta_z}{5kT} \quad \text{ec. I- 30}$$

$$d_{31} = \frac{NF\mu_z E\beta_z}{15kT} \quad \text{ec. I-31}$$

Donde  $E$  representa al campo eléctrico de orientación (diferencia de voltaje);  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura de orientación (K);  $\beta_z$  es el elemento tensorial calculado en la dirección del eje  $z$  que frecuentemente es sustituido por el término que más contribuye a su magnitud:  $\beta_{zz}$ .

---

<sup>††</sup> En el anexo III del presente trabajo se muestra la formulación utilizada.

Para obtener los valores numéricos finales de los coeficientes de segundo orden, se introducen en el programa de computadora todos los parámetros calculados y medidos experimentalmente, como son índice de refracción, espesor,  $\lambda_{\max}$ , etc., necesarios para resolver la ecuación de polarización de generación de segundo armónico, ec. I.27.

## Referencias

---

- <sup>1</sup> Min Ju Cho, Dong Hoon Choi, Philip A. Sullivan, Andrew J.P. Akelaitis, Larry R. Dalton, *Progress in Polymer Science*, 33 (11), (2008), 1013.
- <sup>2</sup> K.D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schiling, *Appl. Phys. Lett.* 53, (1988), 1800.
- <sup>3</sup> Ye and T. J. Marks, *Macromolecules*, 20, (1987), 2322
- <sup>4</sup> Revista Tendencias Científicas <http://www.tendencias21.net>
- <sup>5</sup> Federico Alonso Cruz Soto, Instituto Tecnológico de Costa Rica  
[http://www.itcr.ac.cr/departamentos\\_escuelas/fisica/Boletin/Archivos/A2N5/Articulo1/ArticuloP1.htm](http://www.itcr.ac.cr/departamentos_escuelas/fisica/Boletin/Archivos/A2N5/Articulo1/ArticuloP1.htm)
- <sup>6</sup> Página de Física de la UAM. <http://www.fisicahoy.com>
- <sup>7</sup> Roger M. Wood, “*Nonlinear optical effects and materials*”, Springer series en optical sciences, 42: P. Gunter (Ed.), Springer, Berlin, (2000)
- <sup>8</sup> Zyss, Jean-Francois Nicoudt, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (4), (1996), 533.
- <sup>9</sup> A. Berrou, JM Melkonian, M Raybaut, A Godard, E Rosencher, M Lefebvre; *Comptes Rendus Physique*; 8 (10), (2007), 1162.
- <sup>10</sup> L. A. W. Gloster, I. T. McKinnie, T. A. King; *Optics Communication*; 112 (5-6), (1994); 328.
- <sup>11</sup> Moehlmann GR, Horsthuis WH, van der Vorst CP, Donach AM, Copeland JM, Duchet C, Fabre P, Diemeer MB, Trommel ES, Suyten FM, van Daele P, van Tomme E, Baets RG. *Recent developments in optically nonlinear polymers and related electro-optic devices. Proc SPIE*; 1147, (1990), 245.
- <sup>12</sup> O. Nuyken, C. Scherer, A. Baidl, A. R. Brenner, U. Dahn, R. Gärtner, S. Kaiser-Röhrich, R. Kollefrath, P. Matusche, B. Voi; *Progress in Polymer Science*, 22 (1), (1997), 93.
- <sup>13</sup> Meredith GR, Van Dusen JG, Williams DJ; *Macromolecules*; 15, (1982), 1385.
- <sup>14</sup> Williams DJ; *Angew Chem Int Ed Engl*; 23, (1984), 690.
- <sup>15</sup> S.K. Yesodha et al, *Prog. Polym. Sci.* 29, (2004), 45.
- <sup>16</sup> D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper and J. D. Gresser., “*Electrical and Optical Polymer Systems*”, Marcel Dekker, Inc. USA (1998).

- <sup>17</sup> Wood, R. M; *Optical Materials*, Edited by Institute of Materials, (1993).
- <sup>18</sup> Chemla S. D., Zyss J; *Nonlinear Properties of Organic Molecules and Applications*. Jhon Wiley and Sons, Inc., (1997).
- <sup>19</sup> Kauranen M, Verbiest T, Persoon A, J. *Nonlinear Opt. Phys. & Materiasl*, 8(2), (1999), 171.
- <sup>20</sup> Bierlein J.D., Cheng L-K, Wang Y, Tam W., *Appl. Phys. Letts*, 56, (1990), 423.
- <sup>21</sup> Prasad PN, Williams D.J.; *Introduction yo Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*”, Jhon Wiley and Sons, Inc. USA. (1991).
- <sup>22</sup> Baldwin GC. “*An introduction to nonlinear optics*”. New York, Plenum Press (1969).
- <sup>23</sup> Franken PA, Hill LE, Peters CW, Weinreich G.; *Phys Rev Lett*; 7, (1961), 118.
- <sup>24</sup> S. R. Marder, J. E. Sohn and G. D. Stucky; “*Materials for nonlinear Optics, Chemical perspectives*”; American Chemical Society, series 455, Washington, DC (1991).
- <sup>25</sup> Davydov, B. L., Derkacheva, L. D., Dunina, V. V., Zhabotinskii, M. E., Kreneva, L. G., and Samokhina, M. A., *JEPT Lett.*, 12, (1970), 16.
- <sup>26</sup> H. S. Nalwa; S. Miyata; “*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*” 1<sup>ra</sup> Edicion, CRC Press, USA (1997).
- <sup>27</sup> S. Blaya, P Acebal, L Carretero, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43, (2004), 2.
- <sup>28</sup> H. Kuhn, J. Robillard; “*Nonlinear Oprical Materials*”; 1ra edición, CRC Press, USA (1992).
- <sup>29</sup> B. F. Levine, *Chemical Physics Letters*, 37 (3), (1976), 516.
- <sup>30</sup> J. L. Oudar and J. Zyss, *Phys. Rev. A*, 26 (4), (1982) 2016.
- <sup>31</sup> J. Zyss and J. L. Oudar; *Phys. Rev. A*; 26 (4), (1982) 2028.
- <sup>32</sup> D. S. Chemla, J. L. Oudar, and J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B*, 12 (10), (1975), 4534.
- <sup>33</sup> J. L. Oudar and D. S. Chemla, *Optics Communications*, 13 (2), (1975), 164.
- <sup>34</sup> <http://openmopac.net/Manual/polarizability.html>
- <sup>35</sup> Joseph Zyss, “*Molecular Nonlinear Optics*”, Academic Press, Inc., USA, (1994).
- <sup>36</sup> Luo J, Cheng YJ, Kim TD, Hau S, Jang SH, Shi Z, Xing-Hua Zhou y Alex K-Y. Jen; *Org Lett*; 8; (2006); 1387.
- <sup>37</sup> M. Chen, L. Yu, Y. Shi, W. H. Steier y L. R. Dalton; *Macromolecules*, 24(19), (1991); 5421.
- <sup>38</sup> Viehe, *Chemestry of acetylenes*, Ed. Dekker, N. Y. (1969).
- <sup>39</sup> Basler, H. Enkelmann, Sixi H, *Polydiacetilenes*, Springer-Verlag Berlín. Heidelberg, N. Y. (1984).

- <sup>40</sup> Wegner, G.Z.; *Pure and Appl. Chem*; **49**, (1977); 443.
- <sup>41</sup> Ogawa T., Fomine S.; *Trends in Polym. Sci.*, **2**(9), (1994), 308.
- <sup>42</sup> Fomine S., Ogawa T.; *Polymer J.*, **26**(1), (1994), 95.
- <sup>43</sup> Hernández López Susana, “*Síntesis y caracterización de compuestos orgánicos y polímeros, para aplicación en fotónica*” Tesis Doctoral, Posgrado de Ciencias Químicas, UNAM (2003).
- <sup>44</sup> Mortazavi, M A; Knoesen, A; Kowel, S T; Higgins, B G; Dienes, A, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, (1989), 733.
- <sup>45</sup> R. A. Hill and A. Knoesen, M. A. Mortazavi, *Appl. Phys. Lett.* **65**, (1994), 1733.
- <sup>46</sup> K. Yamaoka and E. Charney; *J. Am. Chem. Soc.* **94**, (1972), 89634.
- <sup>47</sup> S. Hu, G. O. Carlisle, D. R. Martinez, *Journal of Materials Science Letters*, **11**, (1992), 794.
- <sup>48</sup> F. Kajzar, J.D. Swalen, *Organic thin films for waveguiding nonlinear optics*, Serie: Advances in Nonlinear Optics, vol. III, Gordon and Breach Publishers, (1996).
- <sup>49</sup> Zhanji Hou, *Thin solid Films*, **354**, (1999), 232.
- <sup>50</sup> M. Makowska-Janusik, H. Reis, M. G. Papadopoulos, G. Economou and N. Zacharopoulos, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004), 588.
- <sup>51</sup> H. L. Hampsch, J. Yang, G K. Wong and J M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, (1990), 3640.
- <sup>52</sup> H. L. Hampsch, J. Yang, G K. Wong and J M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, (1990), 3648.
- <sup>53</sup> M. A. Firestone, M. A. Ratner and T. J. Marks; *Macromolecules*, **28**, (1995), 6296.
- <sup>54</sup> W. Haase, S. Wróbel, (Eds.), *Relaxation Phenomena*, Springer (2003). T Weyrauch, W Haase, *Relaxation Phenomena in Nonlinear Optical Polymers*, 667-692.
- <sup>55</sup> Siger KD, Sohn JE, Lalama SJ; *Appl. Phys Lett*; **49** (5), (1986), 248.
- <sup>56</sup> Lee Kwang-Sup, Moon Ki-Jeong, Shim Hong-Ku; *Macromol. Chem Phys*; **29** (3), (1998), 86.
- <sup>57</sup> S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, and S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.*; **122**, (2000), 3174.
- <sup>58</sup> J A. Giacometti, S. Fedosov and M. M. Costa, *Braz. J. Phys.*; **29** (2), (1999), 269.
- <sup>59</sup> A. Dhinojwala, G. K.Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **26**, (1993), 5943.
- <sup>60</sup> Z. Hou, L. Liu, L. Xua, J. Chen, Z. Xua, W. Wang, F. Li, M. Ye, *Thin Solid Films*, **354** (1999) 232.
- <sup>61</sup> F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss; *Appl. Phys. Lett.* **67**, (1995), 2765.
- <sup>62</sup> Michelotti, F., Toussaere, E., Levenson, R., Liang, J., Zyss, J.; *Journal of Applied Physics*, **80** (3), (1996), 1773.
- <sup>63</sup> R. Hagen, O. Zobel, O. Sahr, M. Biber, M. Eckl, P. Strohriegl, C.-D. Eisenbach, and D. Haarer; *J. Appl. Phys.* **80**, (1996); 3162.

- <sup>64</sup> Min Ju Cho, Dong Hoon Choi, Philip A. Sullivan, Andrew J.P. Akelaitis, Larry R. Dalton, *Progress in Polymer Science*, 33, (2008), 1013.
- <sup>65</sup> Boyd, Robert. W.; *Nonlinear Optics*, Academic Prees, 2<sup>da</sup> Ed., Estados Unidos (2003).
- <sup>66</sup> R. W. Munn, C. N. Ironside; *Principles and application of Nonlinear Optical Material*; Chapman and Hall, 1<sup>st</sup> Ed., Canada (2993).
- <sup>67</sup> Roger M. Wood, *Optical Materials*, The University Press, Cambridge, The institute of materials, Great Britain (1993).
- <sup>68</sup> Geoffrey J. Ashwell, *J. Mater. Chem*; 9, (1999), 1991.
- <sup>69</sup> Roberts, G.G, *Advances in Physics*; 34 (4), (1985), 475.
- <sup>70</sup> Osvaldo N. Oliveira Jr, *Brazilian Journal of Physics*, 22 (2), (1992), 60.
- <sup>71</sup> Petty M., *Langmuir-Blodgett an introduction*, Cambridge University Press, Nueva York, 1<sup>ra</sup> edicion, (1996).
- <sup>72</sup> Brinker, C. J., Scherer, G.W.; “*Sol-Gel Science. The physics and chemistry of Sol-Gel processing*”. Academic Press. EUA 1<sup>st</sup> ed. (1990).
- <sup>73</sup> APEX INSTRUMENTS CO., “*Brief theory of Spin-Coating process*”, (2007). (<http://www.apexcindia.com/SpinCoatingTheory.htm>)
- <sup>74</sup> Manual técnico de CEE, “*Spin Coat Theory*” (<http://www.brewerscience.com/cee/technical/spintheory.html>)
- <sup>75</sup> Maker PW, Terhune RW, Nisenoff M; Savage CM; *Phys Rev Lett*; 8, (1962), 21.
- <sup>76</sup> Kleinman, D.A., *Physics Rev*; 128, (1962), 1761.
- <sup>77</sup> D. Burland, R. Miller and C. Wals; *Chemical Reviews*, 94, (1), (1994), 31.
- <sup>78</sup> Jerphagnon, J. and Kurtz, S.K., *J. Appl. Phys.*, 41, (1970), 1667.

## **Capítulo II: Desarrollo Experimental**

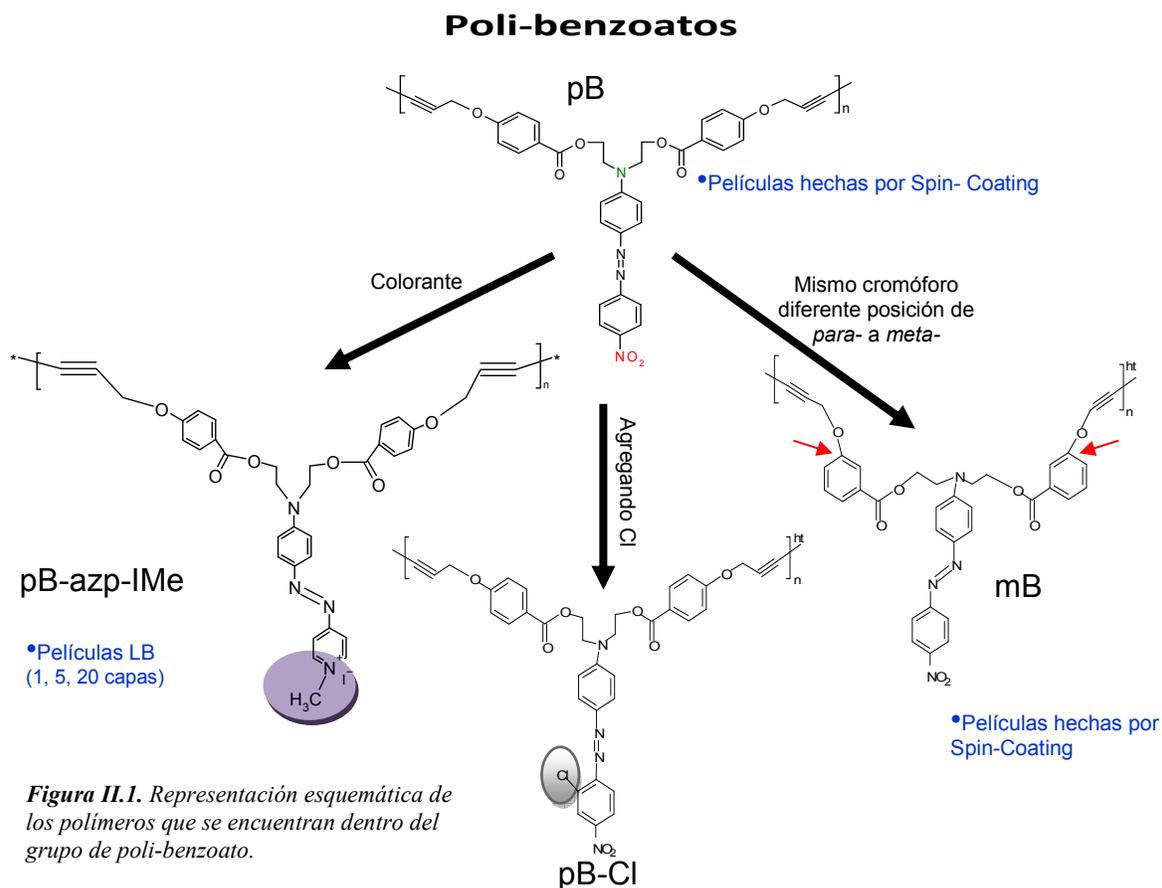
En el presente capítulo se describe la labor experimental que se realizó en cuanto a la preparación de los materiales y películas delgadas de polímero, las técnicas usadas para obtener películas de buena calidad óptica (homogéneas y con cierta transparencia óptica), los equipos y la estrategia seguida para orientar las moléculas y su caracterización, la técnica de Huellas de Maker, el poling in-situ y la forma de obtener los resultados. Cabe mencionar que la parte de síntesis y caracterización química de los polímeros se realizó en el IIM-UNAM, en el laboratorio de Polímeros funcionales a cargo del Dr T. Ogawa y la parte correspondiente a la elaboración de películas LB fue hecha con la ayuda de la Dra María del Pilar Carreón Castro, del ICN-UNAM. La elaboración de las películas por spin-coating, la orientación de las mismas y medición del SHG se realizó durante una estancia en el Laboratorio *Supramolecular Science Laboratory, Discovery Research Institute, RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)* en Saitama, Japón, bajo la supervisión del Dr. Tetsuya Aoyama.

Materiales

Se estudiaron doce diferentes polímeros, de los cuales, de acuerdo a la estructura de la cadena principal, es posible hacer una división de tres grupos:

1. PB, Poli-benzoatos (figura II.1)
2. PC, Poli-cinamatos (figura II.2)
3. Poli-dipropargiloxibenzoatos (figura II.3)

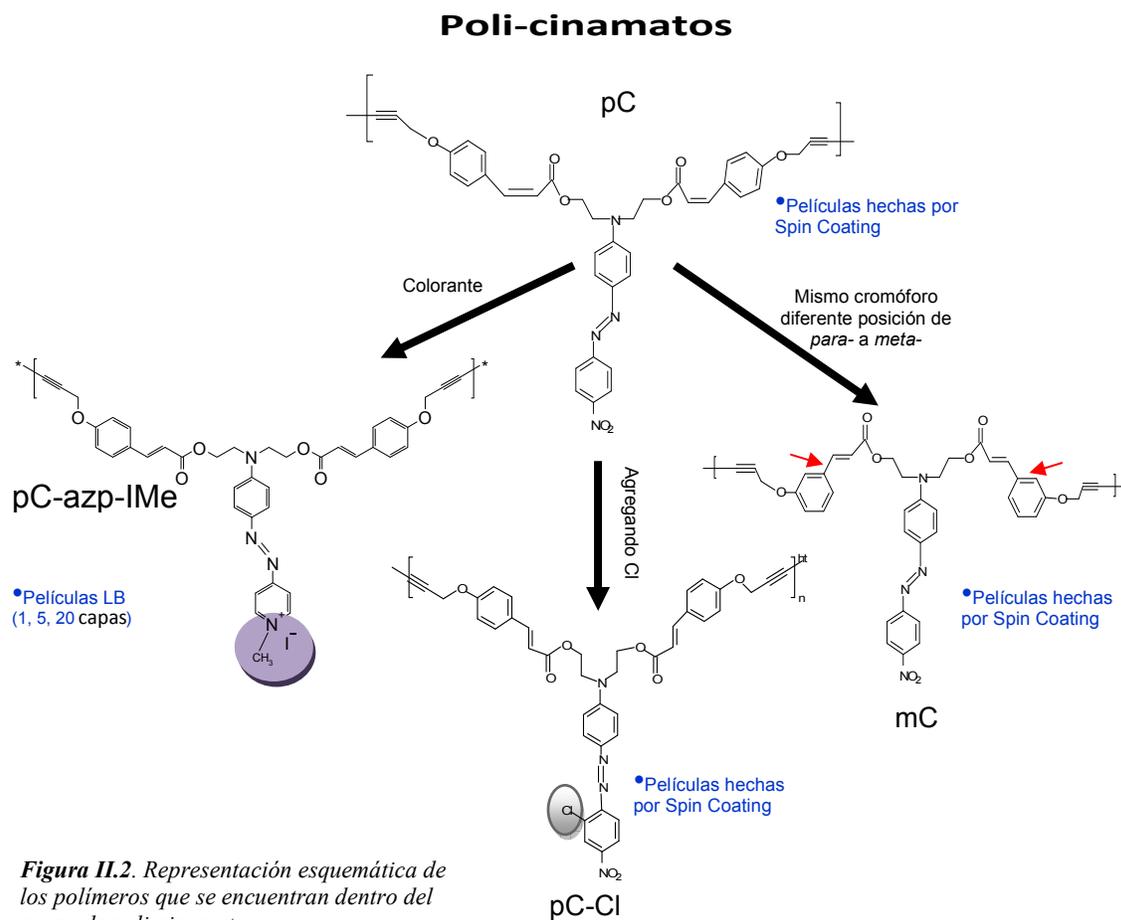
Las estructuras moleculares se muestran en los siguientes esquemas.



Los PB y PC contienen 3 diferentes cromóforos

1. Rojo disperso 19 (RD-19) <sup>[1, 2]</sup>
2. Rojo disperso 19 con cloro (RD19-Cl)
3. Azo-piridina con Yodo Metilo (azp-IME) (colorante iónico)

Para todos los polímeros se hicieron las películas por depósito por giro (*spin-coating*) para ser orientados posteriormente por la técnica *poling in-situ*. En el caso particular de los polímeros con cromóforos iónicos fue necesario, como se explica más adelante, crear las películas por la técnica Langmuir-Blodgett (LB) para obtener películas orientadas a nivel molecular.

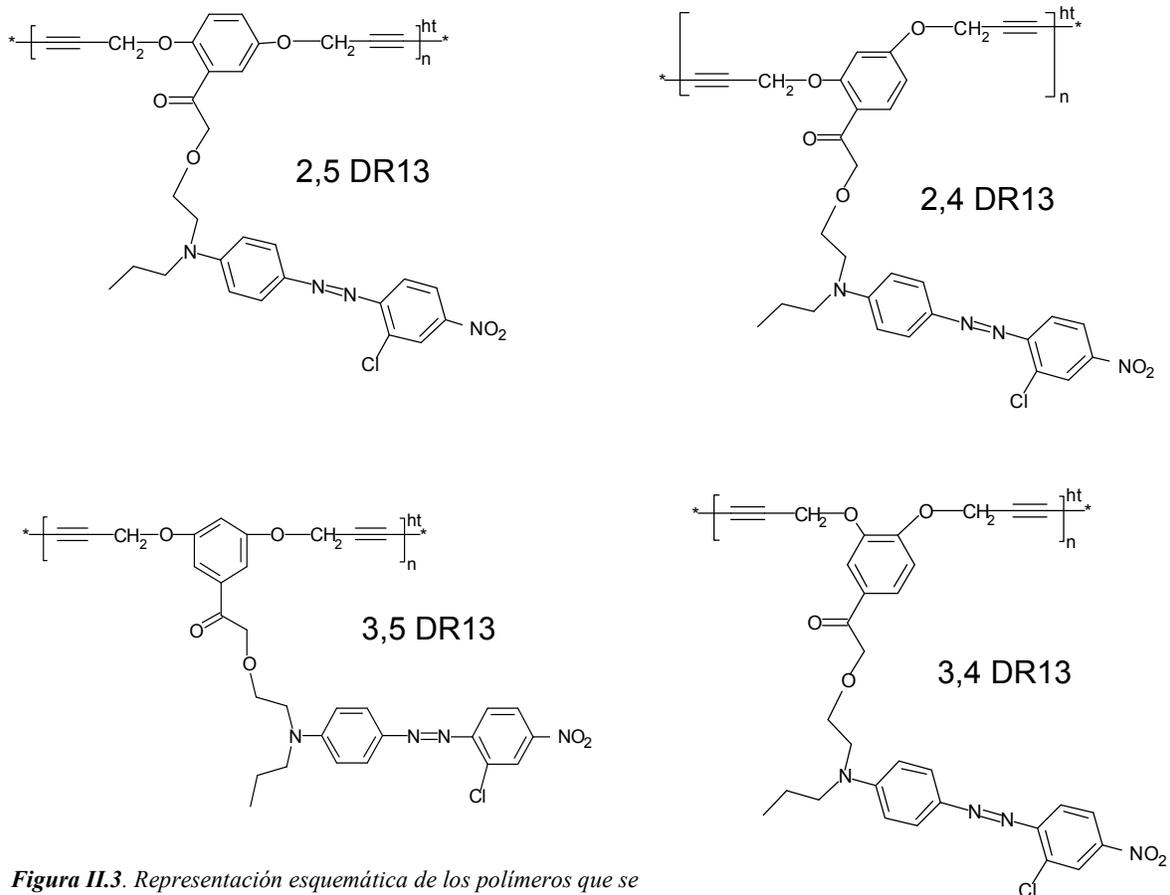


**Figura II.2.** Representación esquemática de los polímeros que se encuentran dentro del grupo de poli-cinamato.

En los polímeros poli-DPB<sup>[3]</sup> se trata del mismo cromóforo (Rojo Disperso 13 (RD-13)) pero con diferente sustitución en la cadena principal del polímero (4 isómeros)

1. 2,5 DR13
2. 3,5 DR13
3. 2,4 DR13
4. 3,4 DR13

### Poli-dipropargiloxibenzoatos



**Figura II.3.** Representación esquemática de los polímeros que se encuentran dentro del grupo de poli-dipropargiloxibenzoato.

Como se puede observar, todos son colorantes azo (-N=N-) unidos covalentemente (polímeros funcionales) a cadenas poliméricas diacetilénicas; las diferencias radican en las sustituciones y/o en pequeñas modificaciones estructurales en los cromóforos, manteniendo siempre el diseño molecular que permita tener una respuesta ONL-2.

Es importante enfatizar el estudio de los dos polímeros con colorante iónico (pCazpIme y pBazpIme) en los cuales, de forma similar que en los demás polímeros, era deseable conocer su respuesta de ONL-2, para lo que se requería que fueran materiales no centro simétricos. Dichos polímeros, debido a su carácter iónico, resultan imposibles de orientar por medio de campos eléctricos (por ejemplo: *corona-poling*) motivo por el cual resultó necesario buscar otro método de ordenamiento.

El polímero iónico contiene grupos hidrofílicos unidos a una cadena principal hidrofóbica, conectados por un cromóforo azo (que presenta una hiperpolarizabilidad de segundo orden). Se

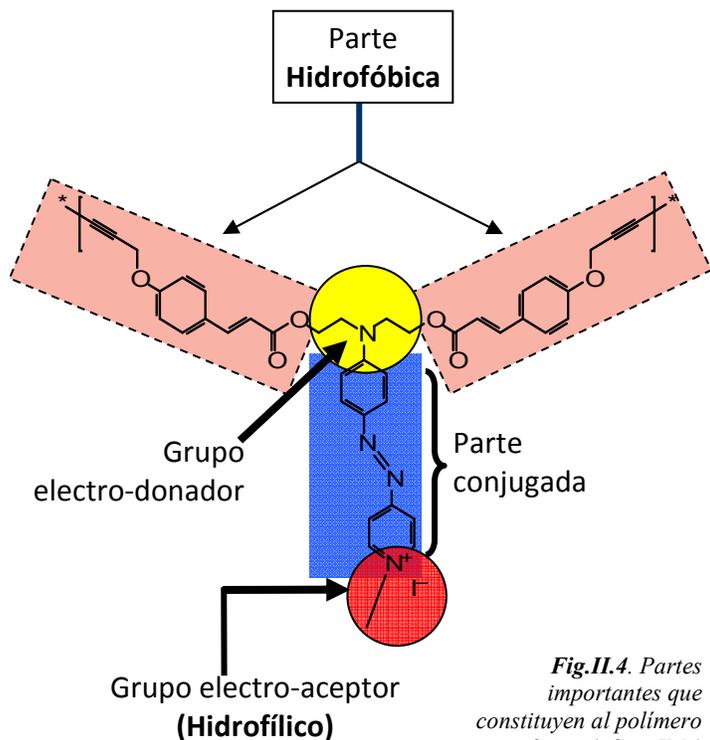


Fig.II.4. Partes importantes que constituyen al polímero iónico (pCazpIME)

usa como grupo aceptor de electrones al yoduro de metilo para aumentar el carácter hidrofílico del cromóforo. Con este cambio es posible construir películas Langmuir-Blodgett (LB) con un alto orden a nivel molecular. (ver figura II.4). La metodología para la elaboración de las películas se describe más adelante.

### Síntesis de los polímeros iónicos

En general la obtención de los polímeros se puede dividir en los siguientes pasos:



Se sintetizó un cromóforo (azp), al que se hizo reaccionar con dos diferentes cloruros de ácido (cinámico y benzoico) para obtener sus respectivos monómeros (pC-azp-IME y pB-azp-IME). Una vez sintetizados ambos monómeros se hicieron polimerizar para obtener los respectivos polímeros cuya diferencia radica en la estructura de la cadena principal. En seguida se presenta la síntesis de cada paso:

### Síntesis del cromóforo

*4-N, N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-azopiridina (azp)*: Se mezclaron una disolución de Nitrato de Sodio  $\text{NaNO}_2$  (10.0g, 145 mmol) en agua (50 ml) y otra de 4-aminopiridina (10.0 g, 106 mmol) en ácido sulfúrico 4M (250 ml), las cuales se mezclaron rápidamente a  $0^\circ\text{C}$ . A la disolución resultante se le agregó N,N-bis-2-hidroxietyl-aminoanilina (18.372g, 145 mmol) en 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  y ácido clorhídrico HCl (200 gotas) la nueva mezcla se agitó por un intervalo de 10 minutos manteniendo siempre la temperatura a  $0^\circ\text{C}$  en baño de hielo con sal. Para ajustar el pH de la mezcla a 7-8, se usó una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 4M. Se obtuvo un precipitado de color rojo, el cual se purificó por recristalización con tolueno y se obtuvo como producto un sólido de color naranja (17g, 60%); punto de fusión:  $125^\circ\text{C}$ .

La reacción química del procedimiento anterior, es:

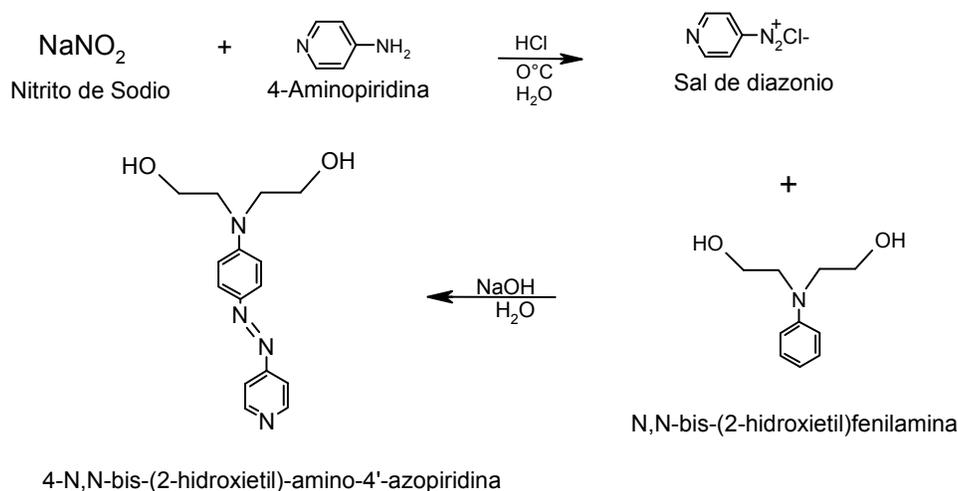
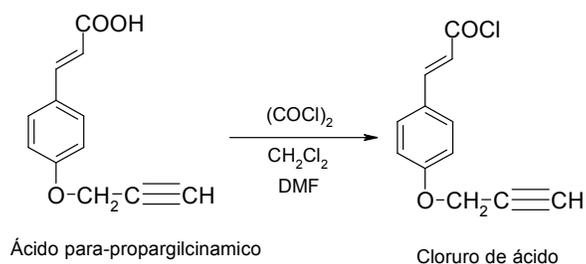


Figura II.5. Síntesis del colorante azopiridina (AZP)

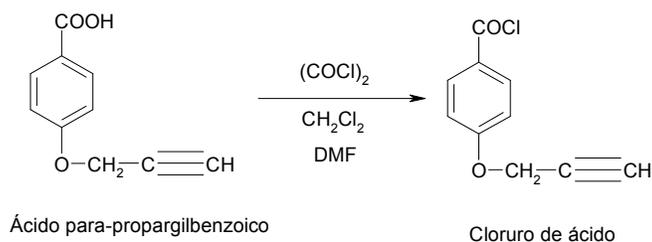
### Síntesis de los cloruros de ácido

*Cloruro p-propargiloxicinámico*: ácido p-propargiloxicinámico (10g, 50 mmoles) y cloruro de oxalilo (5 ml), en un exceso del 10%, se hacen reaccionar en diclorometano (50 ml) a reflujo por 6 h, usando como catalizador una gota de N,N-dimetilformamida (DMF). Después, por destilación a presión reducida se elimina el disolvente y el exceso de cloruro de oxalilo. Se obtiene como producto el cloruro p-propargiloxicinámico (45 mmoles) con un rendimiento del 90%. (ver Figura II.6)



**Figura II.6.** Síntesis del cloruro (p)-propargilcinámico

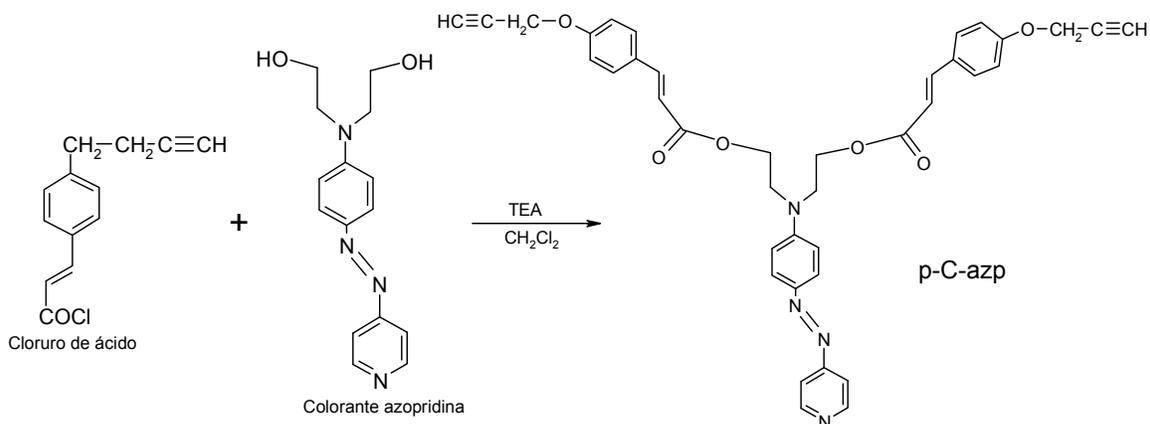
*Cloruro p-propargiloxibenzoico:* ácido p-propargiloxibenzoico (10g, 57 mmoles) y cloruro de oxalilo (5.5 ml), con un exceso del 10%, se dejan reaccionar en diclorometano (50 ml) a reflujo por 6 h, usando como catalizador una gota de DMF. Después, por destilación a presión reducida se elimina el disolvente y el exceso de cloruro de oxalilo, obteniendo como producto 54 mmoles de cloruro p-propargiloxibenzoico con un rendimiento del 95%. (ver Figura II.7)



**Figura II.7** Síntesis del ácido p-propargilbenzoico

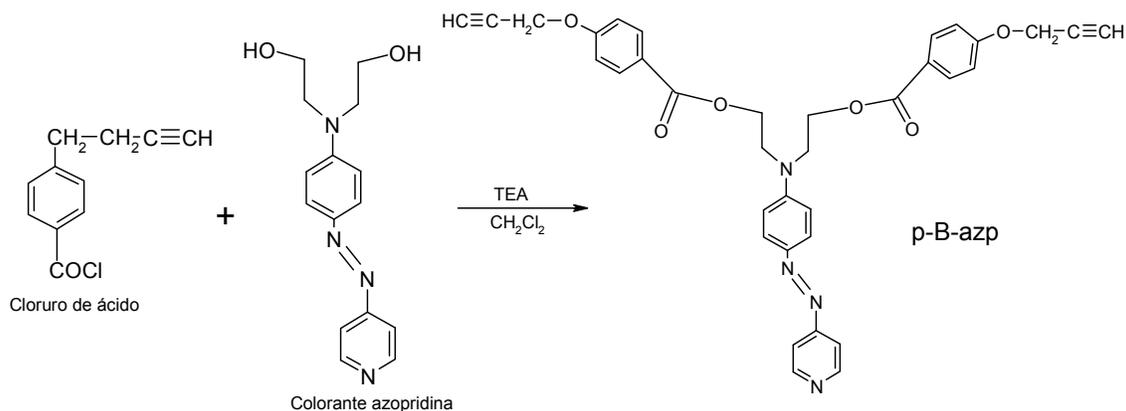
### Síntesis de los monómeros

*4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxycinamiloxi)-etil)-amino]-4'-azopiridina (pCazp):* El cromóforo azp (2.15g, 7.5 mmol) se hace reaccionar a temperatura ambiente con el cloruro de ácido propargiloxicinámico (4.0g, 18 mmol) por 72 horas en diclorometano seco. Se usa como ácido aceptor trietilenamina (TEA), en cantidades catalíticas. Al término de la reacción el producto se filtra y por medio de rota-evaporación con vacío se lleva hasta la sequedad total para después lavarse con tolueno a 80-90°C con agitación por 30 minutos. El sólido sin disolver es el producto puro de color naranja oscuro (3.8 g, 5.8 mmol) con un rendimiento del 77% (punto de fusión = 110°C). (ver figura II.8)



**Figura II.8** Síntesis del monómero pCazp

Monómero 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxi benziloxi)-etil)-amino]-4'-azopiridina (pBazp): la síntesis de este monómero es similar a la del pCazp. El producto obtenido es un sólido de color naranja oscuro que se purificó por recristalización con tolueno a 55°C (3.16g, 5.25mmol), punto de fusión = 65°C. (ver figura II.9).



**Figura II.9** Síntesis del monómero pBazp

Ioduro de 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxicinamiloxi)-etil)-amino]-4'-metilazopiridina (pCazpIME) y Ioduro de 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxibenziloxi)-etil)-amino]-4' metilazopiridina (pBazpIME) se prepararon de forma similar: pCazp o pBazp (0.55 mmol) fueron disueltos en 20 mL de acetona seca con agitación constante, se agregó gota a gota Iodometano (1.05 mmol). Se mantuvo con agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Como el Iodometano está en exceso se lleva a la sequedad total el producto mediante evaporación a vacío. El producto final es un polvo de color púrpura, (puntos de fusión: pbazp-IME 76°C y pCazp-IME 122°C). (ver figuras II.10 y II.11)

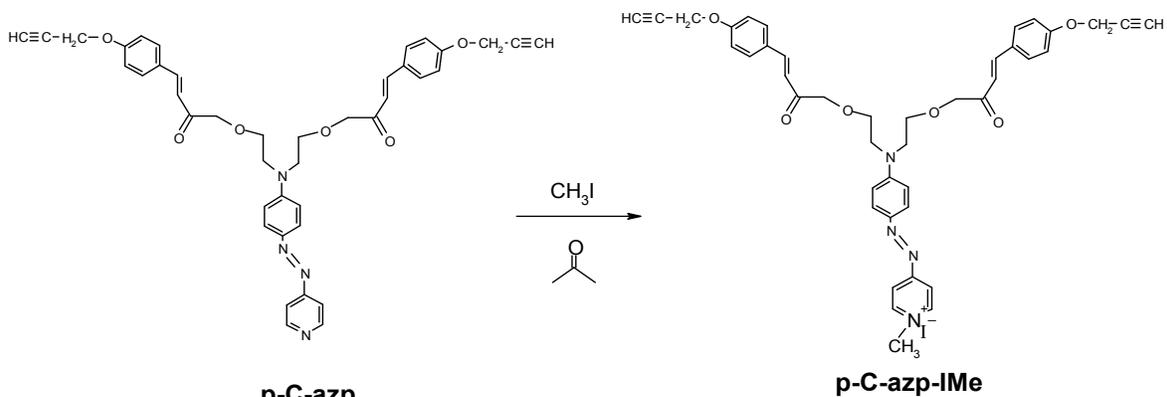


Figura II.10 Síntesis del monómero pCazp-IME

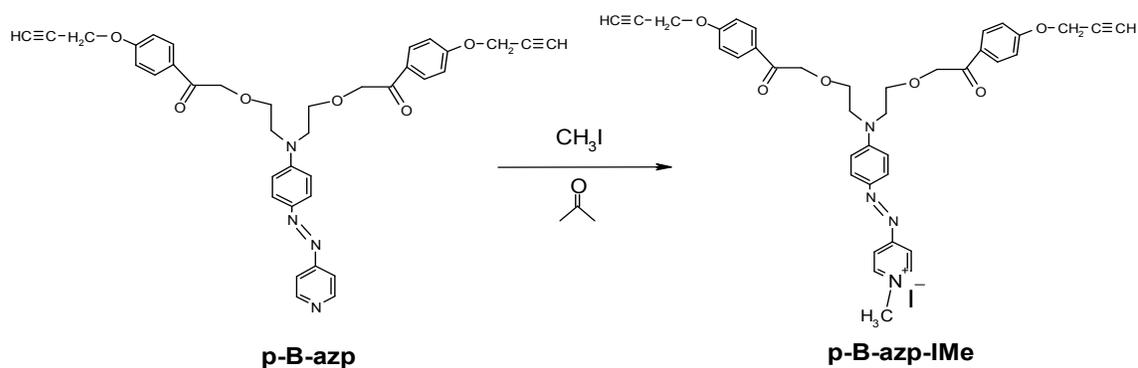


Figura II.11 Síntesis del monómero pBazp-IME

### Polimerización

La polimerización de ambos monómeros se hizo de la misma forma, motivo por el cual, se describe de forma general la obtención de los mismos.

La reacción se llevó a cabo por medio de un acoplamiento oxidativo<sup>[4]</sup>. Se prepara una disolución de monómero (4.58 mmol) en N-Metilpirrolidona (NMP) (10mL), después se adicionaron cantidades catalíticas de cloruro de cobre (I) y N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), la reacción se lleva a cabo en presencia de atmósfera de oxígeno, con agitación y a temperatura ambiente entre 8h y 12h dependiendo del peso molecular deseado. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se precipita el polímero en abundante cantidad de metanol (al menos 10 veces el volumen de la reacción). La apariencia del precipitado debe ser necesariamente fibrosa, se filtra a vacío y se lava con metanol hasta que no presente más color. Después se seca totalmente el disolvente; para purificar el polímero se vuelve a disolver en NMP, se filtra y se reprecipita

sucesivamente en metanol para filtrarlo de nuevo. Finalmente se seca totalmente con calentamiento y vacío. (ver figura II.12)

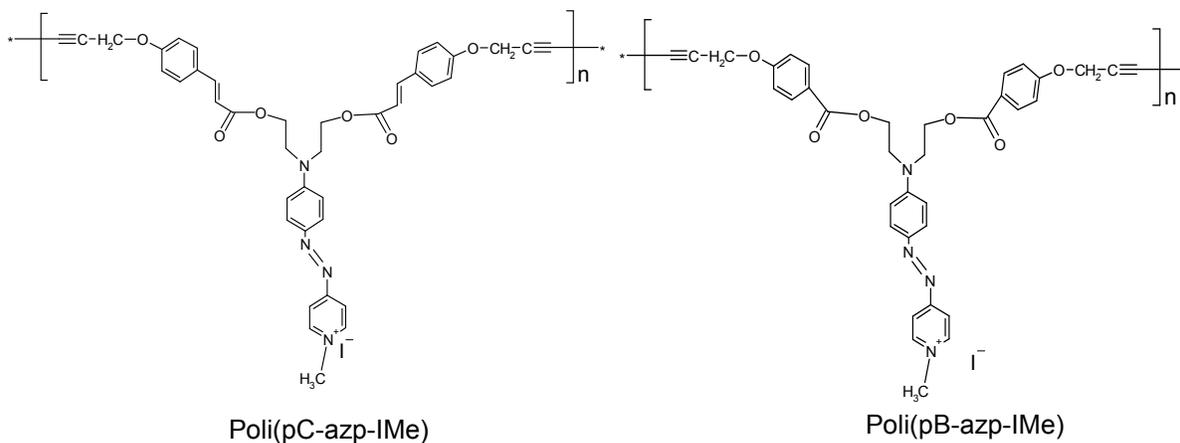


Figura II.12. Estructuras químicas de los polímeros iónicos sintetizados.

Para el presente estudio es necesario obtener películas delgadas de los polímeros, para dicho fin, se requiere que estos polímeros tengan ciertos pesos moleculares, preferentemente medios y/o bajos ya que se requieren pesos moleculares donde sea procesable. Por medio de fraccionamiento se hace una separación de las distribuciones de los pesos moleculares de los polímeros estudiados.

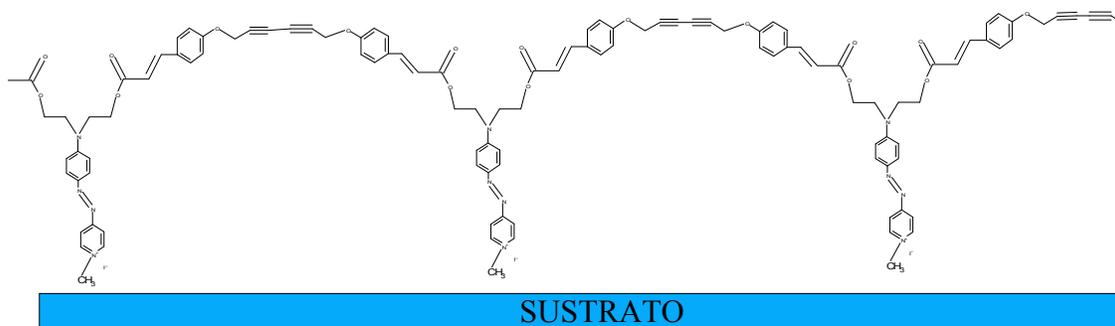
Para fraccionar los pesos moleculares pequeños se disuelve el polímero en cloroformo se filtra y las aguas madres contienen el polímero con pesos moleculares bajos (de alrededor de 8000 g/mol), por lo que posteriormente se rota-evaporan para recuperar el sólido, que es el polímero de peso molecular bajo.

### Preparación de las películas

En el siguiente apartado se describe detalladamente las técnicas y métodos para obtener películas delgadas. La preparación de las películas requiere de diferentes pasos desde limpieza del sustrato hasta el depósito del polímero por los métodos de depósito por giro (spin-coating) y Langmuir-Blodgett (LB).

Películas Langmuir-Blodgett(LB)

Las membranas de tipo Z de los polímeros tipo iónico (*pC-azp-IME* y *pB-azp-IME*), fueron preparadas a 20°C usando un sistema 3 KSV-5000-LB (KSV 5000 LB system 3)<sup>[5]</sup>, que es controlado por una computadora, bajo programación previa. El equipo se encuentra colocado dentro de una caja de plástico para evitar la contaminación durante la elaboración de las películas. La presión superficial fue medida por medio de una placa Wilhelmy de platino. El agua de alta pureza usada como subfase se obtuvo por un sistema Milli-Q de Millipore, esta agua tiene una resistividad de 18.2 MΩ.cm. Para la elaboración de las películas LB se utilizó una disolución de 1mg/mL del polímero en cloroformo grado HPLC. Alrededor de 100 μL de la disolución anterior se distribuyeron en la superficie del agua con una micro-jeringa. Una vez que el disolvente se evaporó por completo, la monocapa se comprimió y descomprimió para determinar la estabilidad de la película Langmuir; de esta forma se fijó una presión superficial<sup>§</sup> de 10 y 15 mN/m para *pC-azp-IME* y *pB-azp-IME*, respectivamente. La monocapa que se formó se monitoreó por medio de un microscopio de Angulo de Brewster (mini BAM plus, NanofilmTechnology GmbH). La película de Langmuir fue transferida al sustrato de vidrio (Matsunami) por medio del método de inmersiones verticales a una presión superficial constante de 10 mN/m con una velocidad de elevación de 7 mm/min comenzando en el interior de la cuba, por debajo de la superficie del agua, hacia el exterior (termina arriba), y 15 mm/min para el descenso del sustrato. A continuación se presenta de forma esquemática las películas con una monocapa obtenida por esta técnica:



**Figura II.13** Esquema de la primera capa del polímero (*pCazpIME*) iónico sobre el sustrato

Como ya se mencionó en el capítulo I, los espesores típicos para este tipo de películas puede ir desde unos cuantos Angstromios hasta cientos de nanómetros, dependiendo del número de capas

<sup>§</sup> Se denomina tensión superficial de un líquido a la cantidad de energía necesaria para disminuir su superficie por unidad de área. Sus unidades son de  $N \cdot m^{-1} = J \cdot m^{-2}$

depositadas. Para el presente trabajo se determinó de forma indirecta por medio del espectro de UV-vis con la absorción \*\* y la ayuda de un perfilómetro DekTak para medir el espesor de una película más gruesa del mismo polímero elaborada por spin-coating .

### Preparación de las películas obtenidas por depósito por giro

Se ocuparon tres diferentes sustratos:

1. Vidrio
2. Vidrio-ITO
3. Silicio (Fused silica)

El sustrato de vidrio es de la marca Matsunami®, con un espesor de entre 1.0 y 1.2 mm con dimensiones de 26mm X 50mm. Este sustrato se limpia previamente por el fabricante, por lo que no requirió de tratamiento adicional antes de realizar el depósito. El sustrato de vidrio-ITO tiene una capa de aproximadamente 100 nm, de ITO (óxido doble de indio y estaño  $In_2O_3:Sn$ ), material conductor transparente que permite la aplicación de campos eléctricos con una resistencia promedio de 12  $\Omega$ . Este tipo de sustrato se obtiene comercialmente en bloques de 100mm X 100mm, por lo que para los fines del presente trabajo fueron cortados a sustratos de 25mm X 50mm (ver fig. II.14)

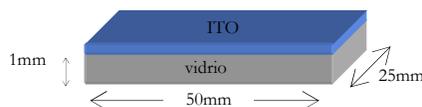


Figura.II.14. Medidas del sustrato vidrio-ITO

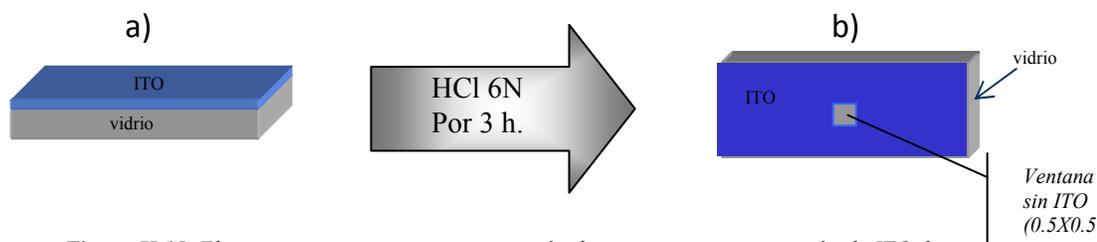
El sustrato de silicio (fused silica) también se adquirió con un tratamiento previo de limpieza hecho por el fabricante por lo que se usó directamente, sus dimensiones son de 25mm X 50 mm.

En el caso de los sustratos de vidrio-ITO el óxido se encuentra en una de las caras en toda la superficie del vidrio. Ya que en los estudios que se realizan de *poling in-situ* se requiere que cierta superficie del sustrato se encuentre libre de ITO, se usa una disolución de ácido clorhídrico 6N para eliminar el óxido no deseado en una región, para lo que se cubre con cinta adhesiva (3M®, 3M-226, cinta adhesiva resistente a la abrasión de disolventes) el área del sustrato que se desea

---

\*\* La Absorbancia (A) de la especie absorbente se define según la Ley de Beer-Lambert como:  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  ( $\epsilon$ : coeficiente de absorptividad molar, l: camino óptico (espesor de la película), c: concentración de la especie absorbente).  $l = (\epsilon \cdot c) / A$

proteger y mantener con ITO. La parte descubierta se deja reposar con el HCl por 180 minutos y después se lava con abundante agua.



**Figura II.15.** El sustrato requiere un tratamiento ácido para retirar una porción de ITO de la superficie, a) antes de retirar el ITO, b) sustrato con una ventana de 0.5cm por 0.5 cm sin ITO

Una vez preparado el sustrato de vidrio-ITO de la forma indicada en la figura II.15/b, es necesario hacer una limpieza utilizando equipo de ultrasonido, por periodos de 15 minutos a una temperatura de 30°C y con 5 diferentes disolventes: Tolueno, Agua destilada, Iso-propanol, Acetona y Cloroformo.

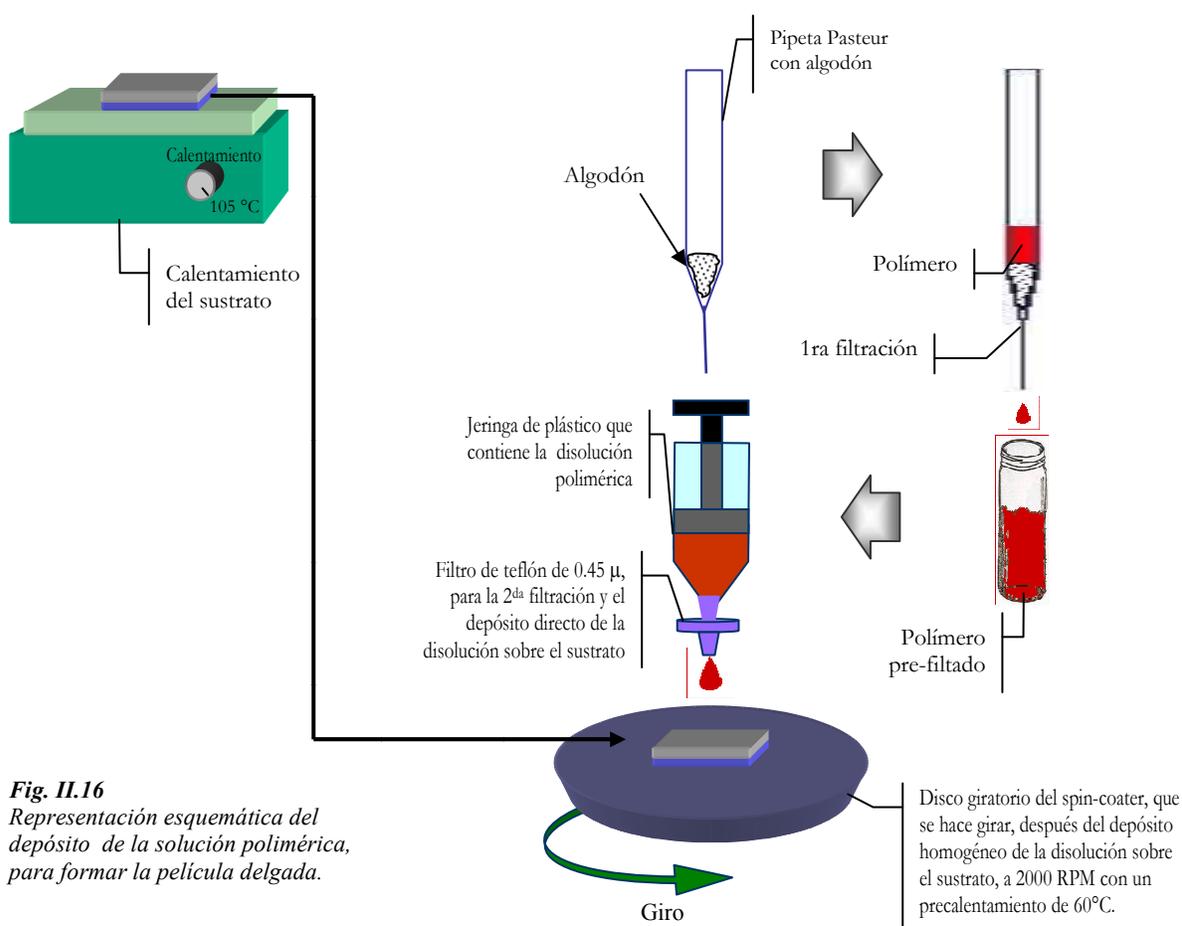
Al finalizar la limpieza de los sustratos, éstos se deben guardar en acetona para evitar que se contaminen de nuevo; cualquier tipo de contaminación en ellos hará que la película a depositar resulte de baja calidad.

El polímero se encuentra en estado sólido como polvo, para la elaboración de las películas es necesario disolverlo en un disolvente en el que se pueda obtener una disolución fluida y de una consistencia homogénea. Para tal fin se requiere usar un disolvente adecuado, en este caso se usó NMP (N-Metil-2-pirrolidona). También resulta necesario hacer uso de pesos moleculares de medios a bajos (no mayores a  $M_w=50,000$ ). Las disoluciones son preparadas con las siguientes concentraciones:

Sustrato	Cantidad de polímero [mg]	Cantidad de NMP [ml]	Concentración % en peso del polímero
Vidrio	100	1.0	8.9%
Vidrio-ITO	100	1.0	8.9%
Fused Silica	40	1.0	3.7%

Dado que el disolvente usado es NMP y tiene un punto de ebullición de 202°C es necesario que el equipo de depósito por giro (spin-coater) se encuentre a una temperatura de 60°C. Este calentamiento se hace con el fin de promover la evaporación y eliminar la mayor parte del

disolvente, lo cual se logra satisfactoriamente a esta temperatura y aplicando la velocidad de giro adecuada, que en este caso fue de 2000 rpm en un periodo de tiempo de aproximadamente 20 segundos. Enseguida se disminuye la velocidad a cero. Para evitar la presencia de partículas grandes en la disolución polimérica, y por lo consiguiente defectos, resulta necesario filtrar previamente la disolución con un filtro de celulosa colocado en la punta de una pipeta Pasteur; después se filtra por segunda vez con un filtro de teflón (PTFE) de tamaño de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ , del segundo filtro la disolución se vierte directamente al sustrato siempre del lado del vidrio. Cabe mencionar que la preparación de las películas por *spin-coating* se llevo en una atmosfera abierta al medio ambiente.



**Fig. II.16**  
Representación esquemática del depósito de la solución polimérica, para formar la película delgada.

Después de la formación de la película delgada de polímero, se seca el disolvente remanente en la película, para lo cual se coloca la película en un horno por un periodo de 60 minutos con ligero calentamiento (de  $70$  a  $80^\circ\text{C}$ ) a presión reducida ( $-25 \text{ mPa}$ ). Las películas obtenidas bajo las condiciones descritas tienen un espesor promedio de  $2 \mu\text{m}$ , medidos por perfilometría (equipo DekTak).

Los arreglos de cada película, requeridos para la experimentación, se esquematiza con el siguiente configuración:

Tabla Películas delgadas sobre diferente sustratos

Sustrato	Arreglo	Configuración
Vidrio-ITO	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Polímero</li> <li>2. Vidrio</li> <li>3. ITO</li> </ol>	
Vidrio	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Polímero</li> <li>2. Vidrio</li> </ol>	
Silicio amorfo	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Polímero</li> <li>2. Silicio</li> </ol>	

Se usaron diferentes sustratos para medir diferentes propiedades de los polímeros (las propiedades medidas de las películas se presentan como resultados en el capítulo III), a continuación se describe el uso de cada sustrato:

Sustrato	Propiedad medida	Técnica utilizada	Equipo
Vidrio	Absorción	Espectroscopía UV-vis	UV -3100PC, UV-VIS-NIR espectrofotómetro (Shimadzu)
Vidrio-ITO	Espesor Orientación ONL-2	Perfilometría Poling <i>in-situ</i> Huellas de Maker	DEKTAK para medir el espesor. Se describe más adelante Se describe más adelante
Silicio	Índice de refracción Absorción	Espectroscopía Elipsométrica Espectroscopía UV-vis	Elipsometro M-150 (JASCO) UV -3100PC-(Shimadzu)

*Medición de la respuesta Óptica No Lineal de segundo orden (ONL-2)*

*por la técnica de “Huellas de Maker”*

El sistema empleado para la medición de la intensidad de SH de las películas creadas, se realizó por medio de la técnica “Huellas de Maker” (HM).

A grandes rasgos, el método de “Huellas de Maker” consiste en registrar la variación (huellas) de la intensidad de la señal p-polarizada del segundo armónico que se genera por rotar una película polimérica orientada, depositada sobre un sustrato y montada perpendicularmente a la dirección del laser incidente p-, s- polarizado (paralelo o perpendicular al eje de rotación z de la película, respectivamente). El efecto de rotar la película en un mismo eje produce una variación de ángulo de incidencia entre la película y el haz incidente y por consiguiente una variación en la intensidad del SH. La luz incidente es producida por un láser pulsado de Nd:YAG (DCR-130, Spectra-Physics) ① a una longitud de onda fundamental de 1064nm, la cual es guiada por una serie de espejos ②, prismas ③, filtros, polarizadores y lentes hacia un punto exacto de la muestra polimérica de tal forma que el haz al incidir con la película está filtrada a 1064nm ④, polarizada p- o s- ⑤ y concentrada a un diámetro de 500  $\mu\text{m}$  ⑥. La transmisión del haz con la respuesta del segundo armónico (SH) emitido por el polímero ⑦ pasa a través de un filtro IR ⑧ tal que únicamente luz a 532nm ( $2\omega$ ) continua al sistema de detección. El haz se hace pasar a través de un segundo polarizador p- (analizador ⑨) y se atenúa la intensidad del haz  $2\omega$  por medio de filtros ⑩ y después se hace pasar a un foto-multiplicador, amplificador e integrador (Boxcar, Stanford Reseach System, modelo 250 y 280) que grafica la señal a 532nm. Las huellas (gráfico de la intensidad de SH vs. ángulo de incidencia  $\phi$ ) se obtienen cuando la muestra se hace rotar en un plano perpendicular a la trayectoria del haz fundamental (como lo muestra la figura II.17) y se compara con un cristal de referencia, en este caso se utilizó de un cuarzo cortado tipo Y ( $d_{11}=0.3\text{pm/V}$ ). Finalmente, todos los datos necesarios (índices de refracción, espesor, condiciones de orientación, absorciones, etc) se computan mediante el análisis matemático de la periodicidad y la intensidad de estas franjas para determinar los coeficientes  $d_{33}$  y  $d_{31}$  del SHG.

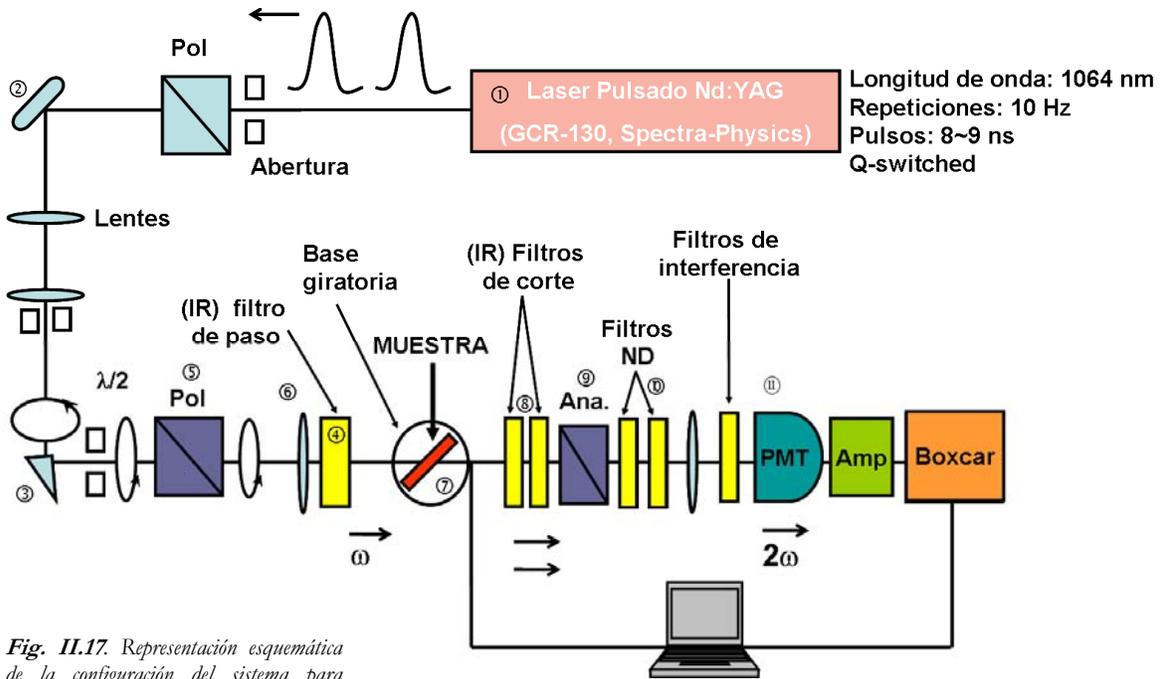


Fig. II.17. Representación esquemática de la configuración del sistema para obtener la intensidad del SH por la técnica de "Huellas de Maker"

### Medición del SH en películas poliméricas LB

La medición de la respuesta de ONL-2 por método de HM se realiza de forma directa, ya que las películas LB tienen una orientación intrínseca obtenida por la construcción de las mismas. La metodología para obtener las franjas es la siguiente:

1. Hacer la medición con el cuarzo de referencia, con una rotación de  $-50^\circ$  a  $50^\circ$  con una polarización S  $\rightarrow$  S, usar filtros para disminuir la señal.
2. Girar el cuarzo de referencia y hacer la medición con el cuarzo de referencia, con una rotación de  $-50^\circ$  a  $50^\circ$  con una polarización P  $\rightarrow$  P, usar filtros para disminuir la señal.
3. Cambiar el cuarzo por la muestra, de ser necesario usar filtros para disminuir la señal. Realizar la captura de los datos rotando la muestra desde  $-80^\circ$  a  $80^\circ$  con una polarización P  $\rightarrow$  P.
4. Cambiar la polarización a S  $\rightarrow$  P y realizar la captura de los datos rotando la muestra desde  $-80^\circ$  a  $80^\circ$  con una polarización S  $\rightarrow$  P.

Por cada muestra se obtienen 2 gráficas de Huellas de Maker, una con polarización P-> P, la cual se usan para obtener el valor de  $d_{33}$  y las obtenidas con polarización S->P sirven para obtener el valor de  $d_{31}$  y de esta forma se conoce la respuesta ONL-2 de cada polímero en película. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, uno de los dos coeficientes no lineales,  $d_{33}$ , tiene una relación paralela con el eje Z, mientras que  $d_{31}$  posee una relación perpendicular con relación al eje Z. (donde Z es la dirección paralela al eje de orientación). La técnica de Huellas de Maker hace uso de esta relación coeficientes-geometría molecular para poder obtener los valores numéricos de los coeficientes.

Las condiciones usadas para obtener las HM en las películas LB de los polímeros iónicos fueron las siguientes:

*Condiciones de medición de las Huellas de Maker para determinar la respuesta ONL de las películas LB con diferente número de capas.*

Polímero	No de capas (L)	% de atenuación con los filtros ND*	PMT (V)
pCazpIme	1	ninguno	-1200
	5	74%	-1200
	20	74%	-1200
pBazpIme	1	ninguno	-1200
	5	55%	-1200
	20	74%	-1200

\*porcentaje de atenuación de la transmitancia

Y el cuarzo de referencia se usó con el fotomultiplicador (PMT) a -1200 V y es atenuado el haz un 99 % en promedio con los filtros ND.

### Orientación y medición del SH de las películas de los polímeros

Para alinear los cromóforos hacia un mismo sentido, se incorpora al arreglo del sistema SHG el campo eléctrico externo aplicado y calentamiento (*poling in-situ*).

La orientación molecular dentro de las películas se hace mediante la técnica de *poling in-situ* en las muestras depositadas en vidrio-ITO; de esta manera se puede orientar los cromóforos homogéneamente y, al mismo tiempo, se puede conocer la temperatura donde se encuentra el máximo de la intensidad del SH y así establecer la temperatura de *poling* ( $T_p$ ). Posteriormente se realiza la relajación de la misma película orientada y se establece la dinámica de orientación de cada polímero, el proceso experimental se presenta a continuación.

Preparación de la muestra para el poling in-situ

*Calentamiento del sistema para inducir la orientación*

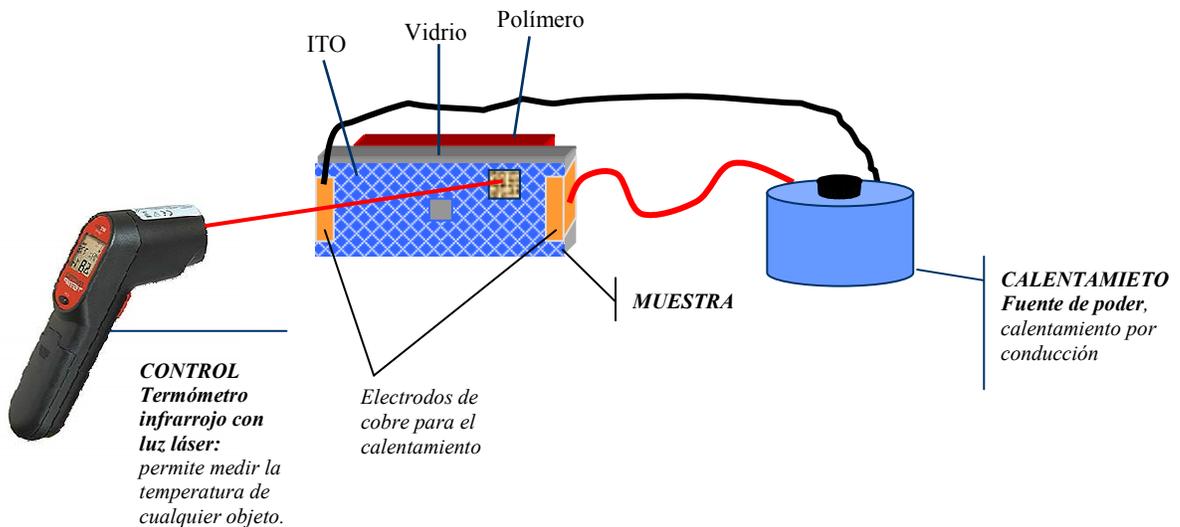
La orientación de los cromóforos se debe de hacer a temperaturas cercanas a las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) para inducir la movilidad del polímero.

Para calentar la muestra se aprovecha las propiedades conductoras del ITO: por medio de corriente AC se eleva la temperatura en la muestra, y esta se controla mediante un termómetro de luz infrarroja.

El calentamiento por conducción es proporcionado por una corriente que fluye a través del ITO debido al efecto Joule, al aplicar una diferencia de voltaje proporcionada por la fuente de poder, la muestra manifiesta una elevación de temperatura y se obtiene el calentamiento dentro de la muestra directamente.

El sistema de control y regulación se da por medio del termómetro infrarrojo con luz láser, conectado a un dispositivo que registra las variaciones de temperatura como función del voltaje y la resistencia de la muestra usada.

El arreglo del sistema y control del calentamiento para el Poling *in-situ* se muestra a continuación:



**Fig. II.18.** Representación esquemática del calentamiento de la muestra por conducción para llevar la muestra a la temperatura de poling ( $T_p$ )

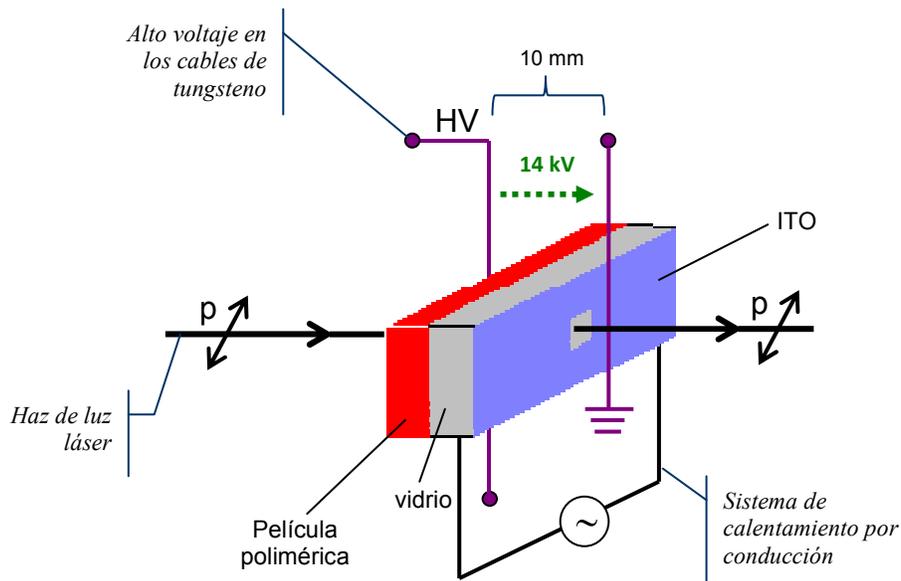
*Alineación de los cromóforos a un campo eléctrico E*

Para poder hacer la alineación de los cromóforos dentro del polímero es necesario usar una descarga corona (*corona poling*), por lo que se somete la muestra a una diferencia de potencial, que junto con el calentamiento (como se vio anteriormente), forzarán a los cromóforos a orientarse en sentido del campo eléctrico (E).

La muestra se coloca en medio de dos cables de tungsteno (W), como se muestra en la figura II-19, los cuales sirven de electrodos en la descarga (*corona poling*), estos cables se encuentran a una distancia de 10 mm uno del otro en forma paralela; la muestra es colocada en medio de ambos cables, descarga utilizada fue de 14 kV.

La ventana del sustrato sin ITO, que mide 5 x 5 mm se emplea para que pueda transmitirse a través de ella el haz de luz láser que provocará la respuesta ONL-2.

A continuación se esquematiza el sistema empleado para realizar el poling *in-situ*.



**Fig. II.19.** Representación esquemática del sistema de orientación (*poling in-situ*) en una muestra de polímero en película sometida a una diferencia de potencial grande ( $HV = 14kV$ ) usando calentamiento por conducción

Todo el sistema de orientación con su calentamiento por conducción fue montado en la base rotatoria en el equipo de HM para medir la intensidad del SH mientras la orientación de los cromóforos se lleva a cabo, lo cual se conoce como dinámica de orientación, ya que se observa el comportamiento de la intensidad del SH mientras se van orientando los cromóforos con la

aplicación del campo E y la temperatura va incrementando poco a poco hasta llegar a la  $T_p$ , donde al mismo tiempo la intensidad del SH es la máxima. (La metodología es descrita más adelante).

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es encontrar, para los polímeros estudiados, las condiciones de orientación óptimas para obtener el máximo de respuesta ONL-2. Estas condiciones dependen directamente de la temperatura a la que se realiza esta orientación ( $T_p$ ), que regularmente se encuentra cerca de la  $T_g$  de cada polímero.

Para comprobar la orientación molecular de los cromóforos se utiliza espectroscopia UV-visible, con lo cual se obtiene el parámetro de orden ( $\phi$ ). Dicho parámetro se describió en el capítulo I del presente trabajo (ver ecuación 14).

### Medición del SH en películas orientadas

Las condiciones usadas para obtener las HM en las películas LB de los polímeros en la dinámica de orientación fueron las siguientes:

Polímero	$T_p$ (°C)	% de atenuación con los filtros ND* en la muestra	Cuarzo % de atenuación con los filtros ND* en la referencia	PMT (V)
pC	125	88%	65%	-600
mC	108	65%	65%	-600
pC-Cl	105	88%	65%	-600
pB	118	20%	65%	-600
mB	108	-	65%	-600
pB-Cl	108	88%	65%	-600
2,4 DR13	132	65%	65%	-600
2,5 DR13	117	77%	65%	-600
3,4 DR13	132	65%	65%	-600
3,5 DR13	133	50%	65%	-600

\*porcentaje de atenuación de la transmitancia

Y el cuarzo de referencia se usó con el fotomultiplicador (PMT) a -1200 V y es atenuado el haz un 29% con los filtros ND.

A continuación se explica con un diagrama el proceso de orientación (Dinámica de orientación) y medición de la intensidad de SH.

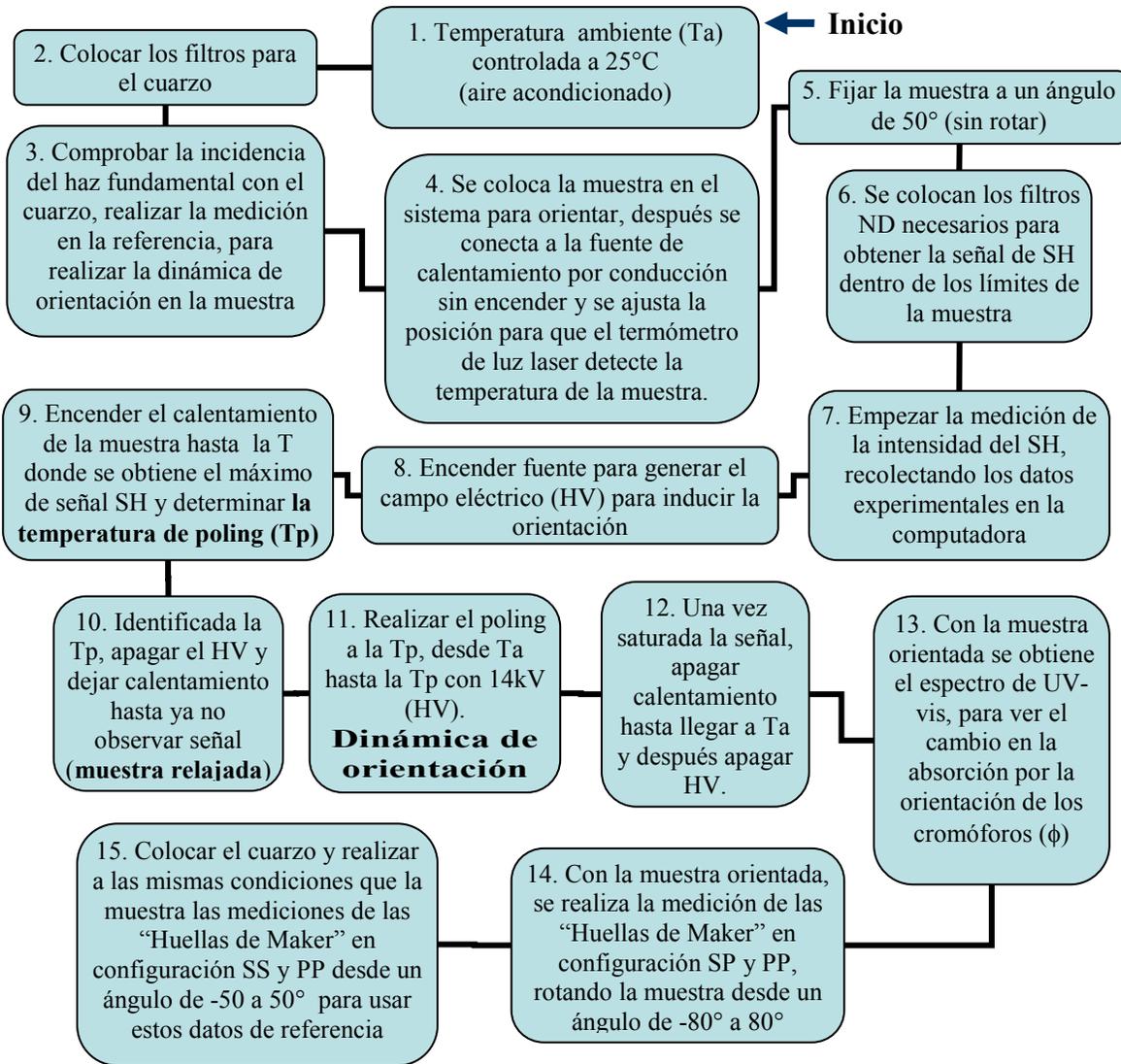


Figura II.20 Diagrama de flujo del poling in-situ

En la figura II.21 se puede observar como es la tendencia de la temperatura y la aplicación de HV (E) durante el tiempo de orientación. En el punto ❶, la temperatura es la ambiente (Ta), (durante el experimento se fijó la temperatura ambiente a 25°C con un equipo de aire acondicionado seco). Después, en ❷ se empieza a calentar y se enciende la fuente de alto voltaje (HV) para producir la descarga corona, el calentamiento debe continuar hasta ❸, llegar a Tp, que debe ser similar a la Tg del polímero; una vez que se ha llegado a Tp, se mantiene en una isoterma ❹; el tiempo en la isoterma depende de las propiedades del polímero bajo estudio. Terminado este periodo, se

empieza a disminuir la ⑤ temperatura hasta 60°C, momento en que se apaga la fuente de alto voltaje y se retira la película.

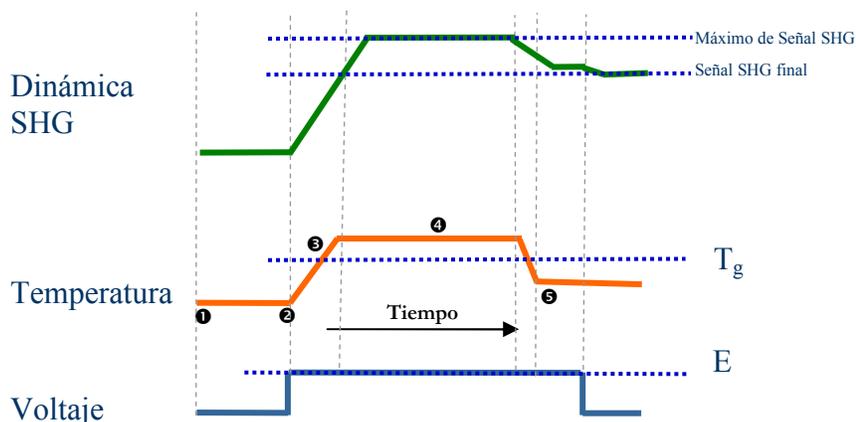


Figura II.21. Tendencia de la temperatura y el potencial durante el periodo de tiempo que se mantiene la descarga corona y se realiza la medición de SHG.

El estudio de relajación tanto temporal como térmico no se contemplan en el presente estudio, sin embargo se sabe que las películas de algunos de estos polímeros retienen la orientación por un tiempo prolongado según fue estudiado y reportado con anterioridad por Pérez-Martínez y colaboradores<sup>[6]</sup> (artículo anexo).

## Referencias

- <sup>1</sup> S.Hernandez, M.F.Beristain, and T.Ogawa, *Designed Monomers and Polymers*, 5, (1), (2002), 125- 139.
- <sup>2</sup> H.Miura and T.Ogawa, *Polym. Bull.*, 49, (2002), 103-110.
- <sup>3</sup> A.L. Pérez-Martínez, T. Ogawa; *Optical Materials*, 31 (6), (2009), 912-918.
- <sup>4</sup> L. Fomina, B. Vazquez, E. Tkatchouk and S. Fomine; *Tetrahedron*; 58; (2002), 6741–6747.
- <sup>5</sup> <http://www.ksvltd.com/content/index/ksv5000s3>
- <sup>6</sup> A.L.Pérez-Martínez, G.Gomez-Sosa, T.Ogawa; *Journal of Macromolecular Science, Chemistry. Pt. A, Chemistry*, 42, (2005) , 1561-1572.

## **Capítulo III: Resultados y Análisis de Resultados**

El trabajo realizado se puede dividir en dos grandes secciones:

1. Películas orientadas por *poling in-situ*
2. Películas LB

Dentro de los resultados que corresponden a los polímeros orientados, se hace un estudio comparativo entre los diferentes polímeros para establecer una relación estructura química-respuesta ONL-2 que involucra tanto la orientación mediante el *poling in-situ*, como la dinámica de orientación. En cuanto a las películas LB, se reporta el aumento del espesor de las películas por medio de la absorción de las películas debido al depósito de monocapas para los polímeros iónicos, mediante el incremento de la intensidad de la absorción en los espectros UV-vis y los resultados de SHG de estas películas, así como el análisis detallado de los resultados obtenidos.

Caracterización de los polímeros en películas

En las películas poliméricas, fabricadas por medio de la técnica de depósito por giro (spin coating), una vez obtenidas las películas sin disolvente sobre los sustratos de vidrio con ITO, sobre vidrio y sobre silicio, se midió el espesor por perfilometría; se pueden obtener películas de espesores similares usando siempre las mismas condiciones de fabricación en estos distintos sustratos. La medición de la longitud de onda de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ) se realizó con un espectrofotómetro de UV-vis. Los resultados de ambas mediciones se presentan a continuación para cada polímero, separados por grupos de cadena principal.

**Tabla III-1.** Longitudes de onda de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ), donde se da la absorción máxima de cada polímero depositados sobre diferentes sustratos, espesor de las películas hechas bajo condiciones idénticas y temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ).

poli-benzoatos	SUSTRATO					$T_g^*$ (°C)
	Fused silica		ITO		Vidrio	
Polímero	$\lambda_{max}$ (nm)	Espesor <sup>†</sup> ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	
Pb	476	0.5	463	3.2	464	100
mB	474	0.5	466	1.9	463	90
pB-Cl	502	0.6	493	2.1	493	95
pB-azp-IME	537	0.4	539	2.2	539	--

poli-cinamatos	SUSTRATO					$T_g$ (°C)
	Fused silica		ITO		Vidrio	
Polímero	$\lambda_{max}$ (nm)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	
pc	478	0.6	471	2.6	470	130
mc	475	0.6	471	3.1	465	82.5
pc-Cl	501	0.6	494	3.1	501	128.2
pc-azp-IME	550	0.6	545	4.0	539	--

poli-DPB	SUSTRATO					$T_g$ (°C)
	Fused silica		ITO		Vidrio	
Polímero	$\lambda_{max}$ (nm)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	
2,4-RD13	518	0.6	503	3.2	501	111.5
3,4-RD13	513	0.6	501	1.9	498	97.1
2,5-RD13	510	0.7	503	3.6	499	84.6
3,5-RD13	513	0.6	503	2.2	499	96.3

\* Por medio de la técnica de TMA (Thermo Mechanical Analysis) se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) para cada polímero y se anexó a las tablas III.1.

† El espesor de la película cambia de sustrato a sustrato por la concentración usada en la disolución preparada para elaborar las películas, ver Capítulo II, página 64.

Como se puede observar en las tablas anteriores, en los polímeros de los grupos *p-benzoato* y *p-cinamato* se identifica un desplazamiento en  $\lambda_{\max}$  hacia longitudes de onda mayores (cambio batocrómico<sup>‡</sup>), entre los diferentes colorantes para un mismo polímero. Dicho cambio se debe al incremento en la conjugación de los cromóforos y se puede ver más claramente en la figura III-1, donde se puede apreciar que mientras más conjugada sea una molécula, mayor será su longitud de onda de absorción máxima, debido a que el aumento en la conjugación produce una disminución de la brecha energética.

Tanto la existencia de dobles y triples enlaces como la de átomos con pares electrónicos libres (como el oxígeno, nitrógeno, halógenos, azufre, etc.), contribuyen al incremento de la conjugación, ya que dichos pares libres pueden resonar con los electrones de los enlaces  $\pi$ . Así, el orden de conjugación creciente identificado en los polímeros es el siguiente:

$$\textit{para} - RD19 \approx \textit{meta} - RD19 < \textit{para} - RD19 - Cl < \textit{para} - Azp - IMe$$

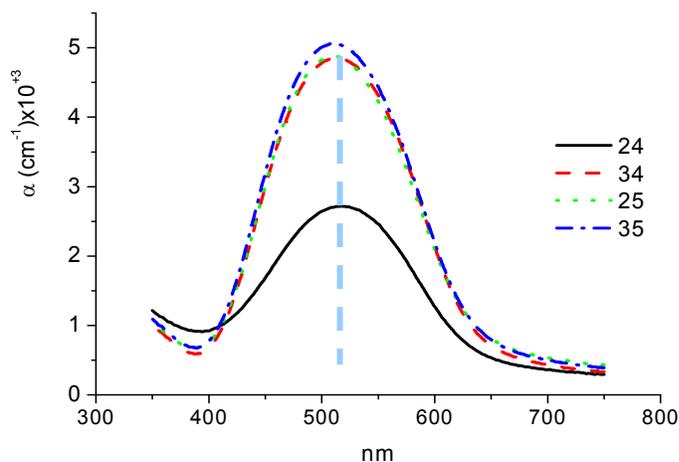


Fig. III.2. Espectros de UV-Vis para los polímeros dipropargiloxibenzoicos.

<sup>‡</sup> Ver anexo-III

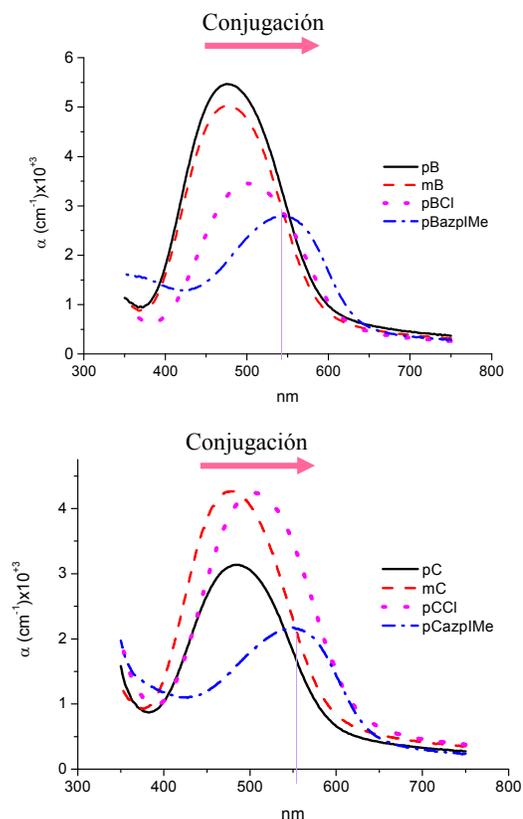


Fig. III.1. Cambio batocrómico debido al aumento de la conjugación en el polímero, polímeros pB(arriba) y pC(abajo) sobre silicio amorfo.

En el caso de los polímeros DPB no hay cambio en  $\lambda_{\max}$  entre los 4 diferentes isómeros, debido a que la diferencia entre ellos sólo radica en la posición del cromóforo en la cadena principal y no en el cromóforo. (Figura III.2).

Otro parámetro que es necesario conocer es el índice de refracción ( $n$ ), el cuál se determinó por medio de elipsometría en las películas fabricadas por spin-coating sobre silicio; el espectro, que se obtiene por un ajuste con el modelo de Lorentz, es el que se muestra en la figura III-3. Para cada polímero estudiado en el presente trabajo, el índice de refracción fue obtenido de esta forma.

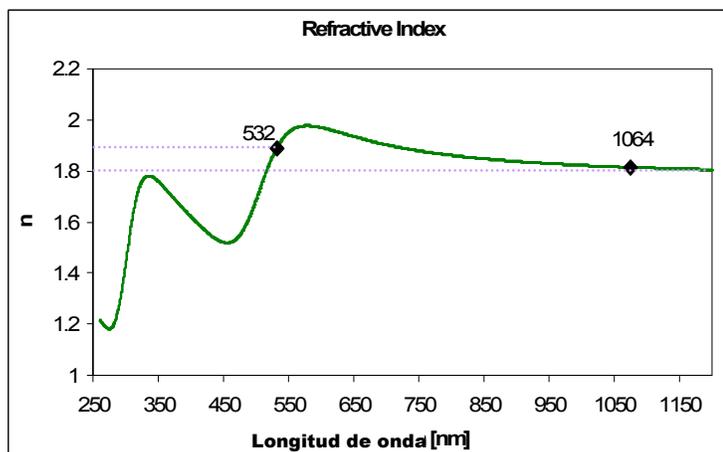


Fig. III.3. Espectros obtenido por medio de elipsometría para determinar el índice de refracción a diferentes longitudes de onda de una película polimérica.

Los únicos valores de interés del índice de refracción, para el presente trabajo, son aquellas longitudes de onda de emisión del haz de luz laser (1064nm) y donde se genera el SH (532 nm).

Tabla III-2. Índices de refracción ( $n$ ) de los diferentes polímeros en películas sobre silicio a dos diferentes longitudes de onda (532nm y 1064nm)

Polímero	n	
	532 nm	1064 nm
<b>poli-benzoatos</b>		
pB	1.86	1.73
mB	1.87	1.72
pB-Cl	1.82	1.74
pB-azp-IMe	1.74	1.85
<b>poli-cinamatos</b>		
pC	1.80	1.69
mC	1.86	1.72
pC-Cl	1.82	1.89
pC-azp-IMe	1.74	1.82
<b>poli-DPB</b>		
2,4 DR13	1.71	1.72
2,5 DR13	1.78	1.81
3,4 DR13	1.88	1.85
3,5 DR13	1.83	1.82

En la siguiente tabla se presentan los índices de refracción ( $n$ ) para cada polímero:

El índice de refracción es uno de los parámetros más importantes para determinar la susceptibilidad óptica no lineal, ya que la propagación de la onda se encuentra dominada por el índice de refracción de la muestra (sustrato, película polimérica y lo que se encuentre sobre la película). Según lo que se explica en el anexo-III, se puede deducir la siguiente ecuación<sup>[1]</sup>:

$$n^2(\omega, \Omega, E) = (1 + 4\pi\chi^{(1)}) + 4\pi\chi^{(m)} |E(\Omega)|^{m-1} \quad \text{ec-III.1}$$

Donde  $n$  es el índice de refracción complejo que depende de la frecuencia de la luz  $\omega$ , el campo aplicado  $E$  y la frecuencia del campo eléctrico aplicado ( $\Omega$ ). La susceptibilidad óptica lineal es  $\chi^{(1)}$  y  $\chi^{(m)}$  es la susceptibilidad óptica no lineal de

orden m. Con ésta ecuación se pueden dilucidar las propiedades ópticas de la materia, que dependen de la distribución de la densidad electrónica (como se discute más adelante), y por lo tanto son dictadas por la estructura química del material. Así, para la comprensión del comportamiento de los materiales bajo diferentes campos eléctricos, es necesario entender los requerimientos químico-estructurales.

Es difícil determinar una tendencia en cuanto al comportamiento ONL de los materiales estudiados al observar los índices de refracción, debido a que influyen otras variables como: la absorción del colorante, el ángulo de incidencia del haz de luz y el espesor de la películas.

La mayoría de los polímeros estudiados presentan un índice de refracción mayor a 532nm que a 1064nm; sin embargo, para los polímeros iónicos (azp-IME), a 532nm el índice de refracción es menor que a 1064nm debido que, a 532nm el colorante iónico tiene su máximo de absorción, como se puede observar en la figura-III-1.

#### Momento dipolar ( $\mu$ )

Como se explicó anteriormente en el marco teórico, la conjugación en el cromóforo influirá directamente en la respuesta de ONL-2, debido a que existe una relación entre el momento dipolar ( $\mu$ ), la hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta$ ) y la conjugación; el parámetro  $\beta$  se relaciona con la susceptibilidad de segundo orden  $\chi^{(2)}$ . Debido a que la conjugación aumenta en un compuesto iónico, se decidió utilizar un colorante iónico esperando obtener una respuesta ONL-2, superior a las obtenidas hasta este momento.

De manera adicional, mediante el uso del programa MOPAC (Molecular Orbital Packaged)<sup>[2,3]</sup> y el algoritmo semiempírico PM3<sup>[4]</sup> se minimizó la energía de las estructuras químicas de los colorantes Rojo Disperso 19 (DR-19) y Yodo Metil-Azopiridina (azp-IME) (ver figura III-4), se realizaron los cálculos de  $\mu$  y  $\beta$  para

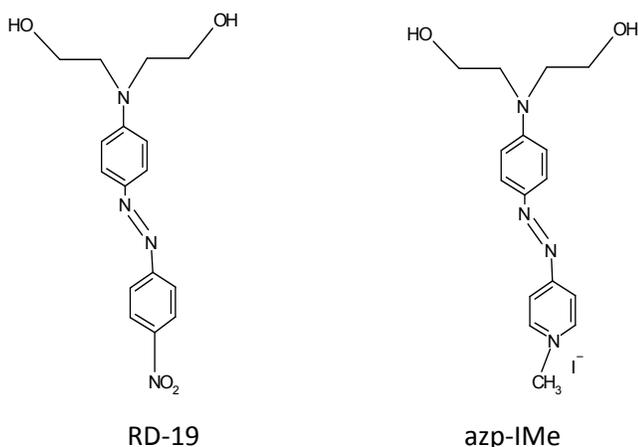


Fig. III.4. Estructuras químicas de los colorantes usados para realizar el estudio teórico.

los cromóforo RD19 y azp-IME, con el objetivo de confirmar la influencia de la conjugación en el momento dipolar ( $\mu$ ).

Mediante el estudio teórico se obtuvieron los resultados reportados en la tabla III-3. Como se puede ver, la inserción de un grupo iónico como aceptor de electrones aumenta 1.5 veces más el momento dipolar. El grado de redistribución de densidad electrónica se mide por el momento dipolar  $\mu$  y la facilidad con que ésta se da ante la presencia de un campo eléctrico (E), es lo que se define como hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ), como se mencionó en los capítulos anteriores.

Tabla III-3. Momento dipolar en estado basal ( $\mu$ ) e hiperpolarizabilidades ( $\beta$ )<sup>[5]</sup> teóricas de dos diferentes colorantes empleados en los polímeros estudiados.

Cromóforo	$\mu$		$\beta$		$\mu\beta$
	$\times 10^{-29}$ (C · m)	(Debye) <sup>§</sup>	$\times 10^{-49}$ ( $C^3 m^3 / J^2$ )	$\times 10^{-30}$ (esu)	$\times 10^{-46}$ ( $cm^5 D / esu$ )
RD-19	2.56	7.67	1.89	50.8	3.90
Azp-IME	3.84	11.51	1.44	38.8	4.46

El momento dipolar se ve afectado directamente por la presencia del ion:  $\mu$  es mayor para el colorante iónico que para el RD-19; sin embargo,  $\beta$  es menor para el colorante iónico que para el RD-19, debido a la atracción de la densidad electrónica por la presencia del ion, lo que disminuye

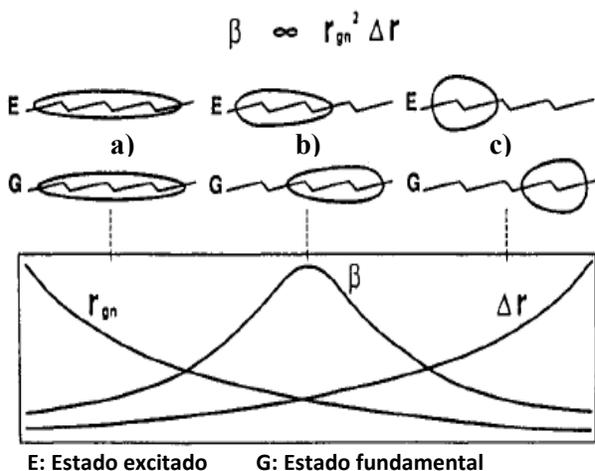


Figura III-5. Diferentes movimientos de la densidad electrónica en una molécula dipolar.

la movilidad de esta densidad. La figura III-4 muestra la influencia de la movilidad de la densidad electrónica en función del momento dipolar. Una deslocalización total (figura III-5-(a))<sup>[6]</sup> o una localización total (figura III-5-(c)) de la densidad electrónica no optimiza el valor de  $\beta$ ; es necesario que se induzca una movilidad intermedia para obtener un valor óptimo de  $\beta$  y así exista un traslape de los orbitales moleculares.

Debido a que no existe un crecimiento

<sup>§</sup> El momento dipolar ( $\mu$ ) se reporta usualmente en Debye (D) donde  $1D = 10^{-18}$  esu-cm en el sistema csg; en el sistema internacional (SI) las unidades son Coulomb-metro donde  $1D = 3.336 \times 10^{-30}$  C m. La hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta$ ) normalmente es reportada en esu (que en realidad es  $cm^5/esu$ ), donde  $2.693 \times 10^{-20}$   $cm^5/esu$  equivale a un  $C^3 m^3 / J^2$  en el SI.

paralelo entre los valores independientes de  $\mu$  y  $\beta$ , generalmente se reportan valores del producto  $\mu\beta$ , que se puede interpretar como un promedio del comportamiento no lineal relativo de los colorantes, independiente del polímero y la manera en que se encuentren unidos. En general, se puede observar que el colorante azp-IME tiene un  $\mu\beta$  superior al del RD-19, por lo que los polímeros sintetizados en este trabajo que contienen azp-IME son candidatos para presentar efectos ONL-2.

En ONL-2 es factor indispensable tener materiales no-centrosimétricos, por lo cual se decidió, como se describe en la parte experimental, obtener películas orientadas de los compuestos iónicos por medio de la técnica LB, ya que es imposible inducir la orientación mediante la aplicación de campos eléctricos debido a que existe una cancelación de cargas. Enseguida se describen los resultados del depósito de las monocapas.

#### *Depósito de películas LB*

En la figura III-5 se muestran las isotermas de los dos polímeros iónicos, donde se puede observar claramente el cambio de la orientación de las moléculas en la monocapa por medio de las micrografías obtenidas por el microscopio del Ángulo de Brewster (BAM). A medida que la presión superficial aumenta, se observa cómo se van presentando las diferentes fases en función de los cambios de presión.

A presiones superficiales bajas, se observa la fase gaseosa de la monocapa en la subfase (Figura III-6 (a)), debido a que el área molecular es muy grande y las moléculas están dispersas. Conforme aumenta la presión, se observa como las muestras son más uniformes usando una presión superficial fija de 10 y 15  $\text{mNm}^{-1}$  para *pC-azp-IME* y *pB-azp-IME* (Figura III-6 (b)), respectivamente, para realizar la transferencia de la subfase al sustrato. Si se continua comprimiendo, se puede llegar a presiones más altas, donde las monocapas se colapsan (Figura III-6 (c)).

Dado que la homogeneidad de las películas es un factor importante en este tipo de estudios, se tomaron imágenes de la superficie de las películas LB de 1 y 2 capas por medio de AFM (*Atomic Force Microscopy*) para observar la topografía de la superficie de cada polímero iónico (Figura III-7). Ya que la parte iónica de la molécula es la más hidrofílica, se espera que este extremo se adhiera al sustrato. Como se observa en las micrografías de AFM, es posible fabricar películas LB

de los polímeros iónicos. Las imágenes de una sola capa muestran el depósito de la monocapa sobre el sustrato; las imágenes fueron tomadas en un área de una micra cuadrada.

La imágenes que aparecen en la figura III.6 son de la superficie de la monocapa que se encuentra sobre la subfase en la cuba del equipo de LB. Dichas micrografías fueron tomadas con el microscopio de ángulo de Brewster (BAM) y describen el comportamiento del polímero sobre el agua y lo que va sucediendo conforme aumenta la presión de las barreras. En las imágenes de la figura III.6 a) se muestra la monocapa recién depositado el polímero; se puede observar que para el polímero pC-azp-IME se obtiene una monocapa altamente homogénea y estable, que ya no necesita mucha compresión para poder realizar la transferencia de la subfase al sustrato. En cambio para el pB-azp-IME tiene un comportamiento típico donde a presiones bajas no existe la formación de una monocapa homogénea; requiere de un aumento de la presión para que se alineen las moléculas y se pueda realizar la transferencia. En ambos polímeros, la transferencia de la monocapa de la subfase al sustrato se realizó justo cuando tenían la forma de la superficie que corresponde a la imagen b) de la figura III.6; la densidad del cromóforo es más alta en el pC-azp-IME que en el pB-azp-IME. En el pB se pueden observar pequeños sitios desocupados (huecos) por lo que existen superficies sin ocupar a nivel molecular y la densidad de cromóforos a nivel molecular es menor en comparación al pC y esto se confirma con las micrografías de AFM (figura III.7) para cada polímero.

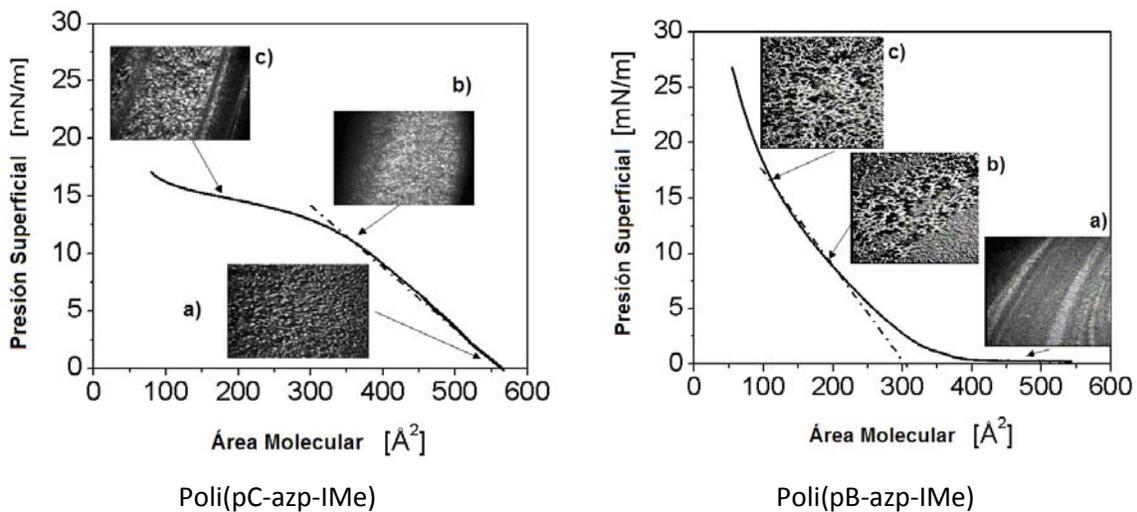


Figura III-6. Isotermas de las monocapas de los polímeros pC-azp-IME y pB-azp-IME y micrografías BAM de cada región. a) Estado gaseoso de la monocapa, b) fase condensada, c) colapso de la monocapa.

Se puede apreciar la formación de granos en ambas películas; dicha irregularidad se asocia con agregados moleculares, tal como lo describe Richtel<sup>[7]</sup> y colaboradores, quienes hacen un estudio profundo de las películas y la topografía por medio de AFM. Más adelante, en el presente capítulo, se retoma y se discute un poco más acerca de la formación de granos en las películas LB.

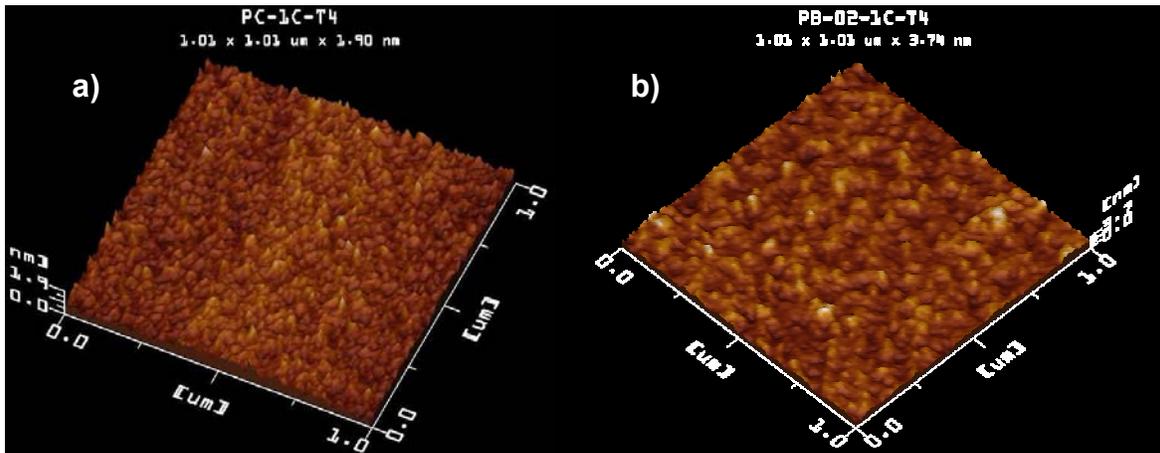


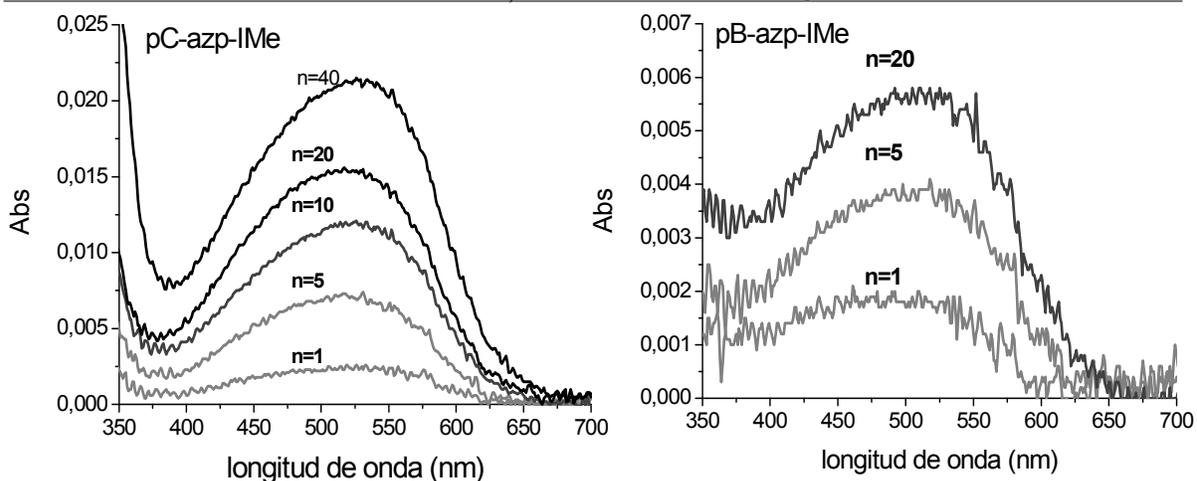
Figura III-7. Imágenes AFM, a) pC-azp-IME, b) pB-azp-IME, de películas de una capa sobre silicio amorfo.

#### Caracterización de las películas LB

En cuanto a las películas LB, el máximo número de capas que se pudo depositar con el polímero pC-azpIME es de 40 y para el polímero pB-azpIME fue de 20. En total se obtuvieron 5 películas LB de pC-azpIME (1, 5, 10, 20 y 40 capas) y en el caso de pB-azpIME 3 películas (1, 5 y 20 capas), por lo que se usaron para ambos polímeros las películas LB con 1, 5 y 20 capas, para poder hacer una comparación entre ellos.

Un parámetro importante para estudios de ONL es la longitud de onda ( $\lambda_{\max}$ ) a la que se encuentra la absorción máxima de cada polímero en película. Por medio de espectrofotometría de UV-vis se puede observar el cambio de la intensidad en la absorbancia como función del número de capas en las películas LB, lo cual se puede interpretar como el crecimiento del espesor de la película LB conforme aumenta el número de mono-capas. Lo antes descrito se muestra en las gráficas de la figura III-8 para los polímeros estudiados.

Al incrementar el número de capas en las películas LB se pudo identificar un cambio hipercrómico; es decir, un aumento en la intensidad de la absorción. En la tabla III-4 se muestra tanto el cambio de la intensidad de absorción en función del aumento en el número de capas, como la relación que existe entre la absorción de una capa con las demás películas multicapas.



**Fig.III-8.** Espectros de UV-vis que muestran el cambio de la absorbancia como función del número de capas(n) para los polímeros iónicos (izquierda pC-azpIME, derecha pB-azp-IME).

La relación de la absorción de una capa con el incremento del número de capas (n) no es proporcional al aumento de la absorción (tabla III-4). Sin embargo, es de esperarse que la densidad de cromóforos aumente conforme crece el número de capas y por tanto exista un incremento de la intensidad de la absorción.

**Tabla III-4.** Cambio de la intensidad de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ) para las películas LB

Polímero	No de capas	$\lambda_{max}$ (nm)	Intensidad de la absorción	Relación de intensidades de abs.
pCazpIME	1	517	0.0026	1.00
	5	517	0.0073	2.81
	10	526	0.0121	4.65
	20	531	0.0156	6.00
	40	534	0.0215	8.27
pBazpIME	1	509	0.0019	1.00
	5	518	0.0041	2.16
	20	525	0.0058	3.05

La ley de Lambert expresa que el logaritmo de la relación de las intensidades de entrada ( $I_0$ ) y de salida ( $I$ ) es igual al coeficiente de extinción\*\* ( $k_\lambda$ ) por la trayectoria del haz a través del material (d).

$$\log \frac{I_0}{I} = k_\lambda d = A \quad \text{ec. III-1}$$

\*\* El coeficiente de extinción ( $k_\lambda$ ) es la parte imaginaria del Índice de refracción (n), que también está relacionado con la absorción de luz.

Donde A es la absorbancia de la muestra a cada longitud de onda.

Con el espectro del coeficiente de extinción, que se obtuvo por medio de elipsometría para cada polímero, se obtiene el coeficiente de extinción ( $k_\lambda$ ) y del espectro de absorción UV-vis se obtienen los valores para la absorbancia (A) y haciendo uso de la ecuación III-1 se obtienen los valores para los espesores (d) de cada película LB con diferente número de capas; los cuales son reportados en la tabla III.5. En la figura III-9 se traza la variación de la absorbancia de cada película LB con la longitud de onda y a su vez se comparan dichas curvas con la obtenida para el coeficiente de extinción (k).

Se puede apreciar que el incremento del espesor es proporcional con el incremento de capas para cada polímero, lo cuál es de esperarse. Normalmente, el aumento debe ser linealmente proporcional entre el crecimiento de capas y el aumento del espesor; sin embargo, en nuestro experimento se presenta una tendencia diferente, donde el crecimiento del espesor se ajusta a un incremento exponencial con el número de capas (figura III-10).

*Tabla III-5. Cambio de la intensidad del espesor (d) con el incremento del número de capas (n) para las películas LB para ambos polímeros iónicos.*

Polímero	No de capas	$\lambda_{\max}$ (nm)	Absorbancia $A_{\lambda_{\max}}$	Coefficiente de extinción $k_{\lambda_{\max}}$	Espesor <sup>††</sup> (d) [nm]	Relación de capas <sup>‡‡</sup>
<b>pCazplMe</b>	1	517	0.0026	0.2976	9.14	1.00
	5	517	0.0073	0.2976	29.47	3.22
	10	526	0.0121	0.3169	39.73	4.35
	20	531	0.0156	0.3244	48.94	5.35
	40	534	0.0215	0.3276	63.75	6.97
<b>pBazplMe</b>	1	509	0.0019	0.3593	12.58	1.00
	5	518	0.0041	0.3906	14.73	1.17
	20	525	0.0058	0.4109	18.21	1.45

En las gráficas de la figura III-11 se traza la tendencia del aumento de la intensidad de la absorción con respecto al aumento de las capas en cada polímero; nuevamente, la tendencia del crecimiento de la absorción no es lineal al incremento de las capas; más adelante se explica la posible causa.

<sup>††</sup> Valor obtenido del promedio de la relación de las curvas de absorbancia de cada película y de la curva del coeficiente de extinción (k) a cada longitud de onda ( $\lambda$ ) desde 300 nm hasta 750nm.

<sup>‡‡</sup> Valores de la relación del espesor de las capas entre el espesor de 1 capa en películas LB para los dos polímeros iónicos.

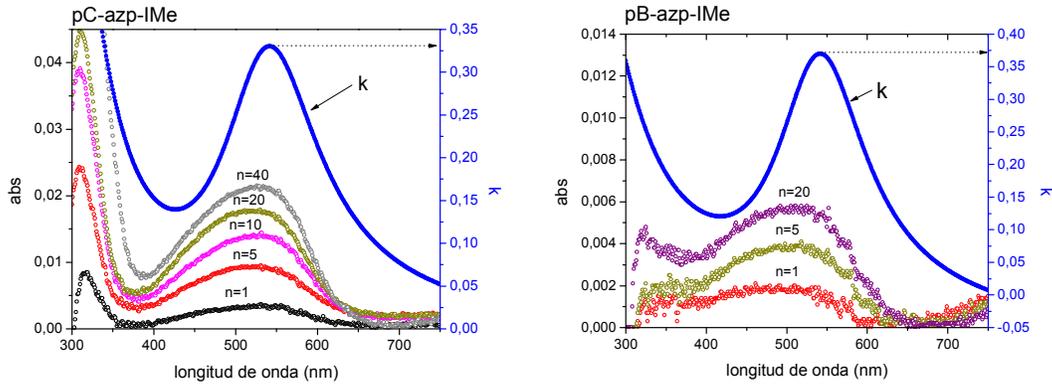


Fig.III-9. Espectros de UV-vis que muestran el cambio de la absorbancia de las películas LB con diferente número de capas(n) y la variación del coeficiente de extinción (k) con la longitud de onda para los polímeros iónicos.

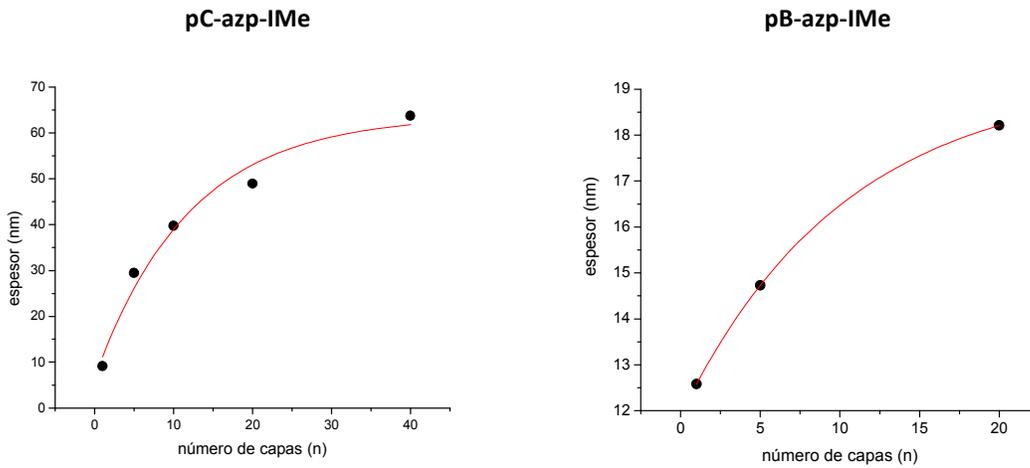
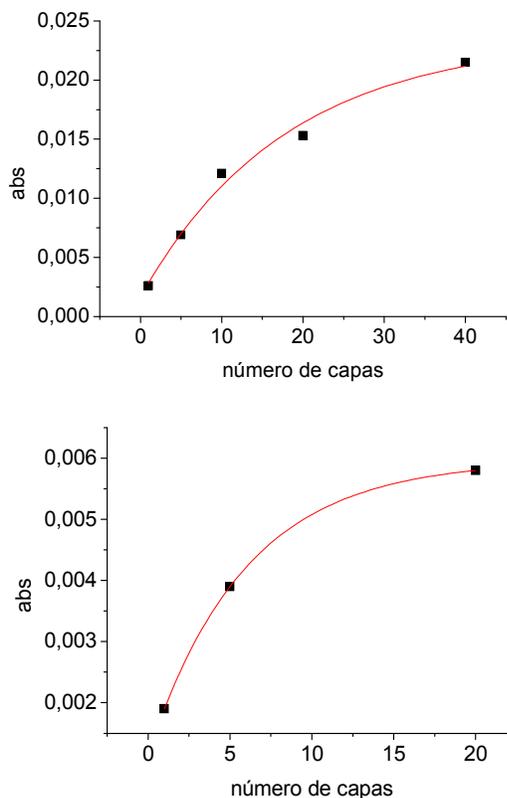


Fig.III-10. Incremento exponencial del espesor con el aumento de número de capas de los polímeros iónicos.

En el caso del pCazpIME, hasta la capa número 10, presenta un incremento de la intensidad de la absorción con una tendencia lineal con respecto al incremento del número de capas, debido a que la densidad de cromóforos aumenta mientras aumenta el depósito de capas; de forma semejante sucede para el pB-azpIME, sólo que dicha tendencia lineal únicamente se observa hasta 5 capas.

En las gráficas figuras III-12 y III-13 y en la tabla III-6, se puede observar cómo al aumentar el número de capas en ambos polímeros el máximo de absorción ( $\lambda_{max}$ ) sufre un cambio batocrómico hacia mayores longitudes de onda, pareciéndose más a la  $\lambda_{max}$  de la muestras del mismo polímero preparadas por medio de *spin coating* (SC). Ambos tipos de muestras (*spin coating* y LB) se fabricaron sobre sustratos de vidrio.

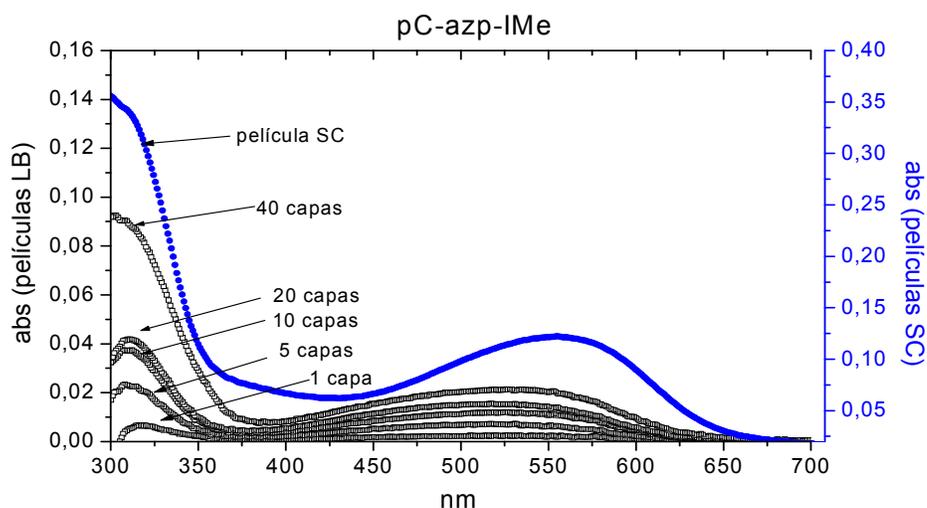


**Figura III-11.** Aumento de la intensidad de la absorción con respecto al aumento del número de capas en cada polímero. Poli(pC-azpIME) arriba, poli(pB-azpIME) abajo. Ambas graficas presentan un aumento exponencial de la absorción conforme aumenta el número de capas

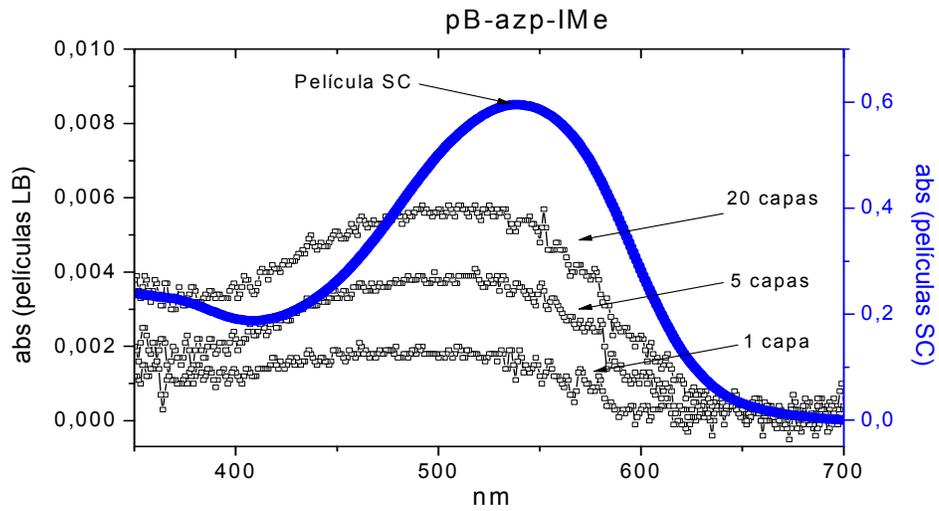
La absorción máxima de las películas LB, comparadas con las SC (que se llama en bulto), presentan un cambio hipsocrómico, hacia la región del azul, lo cual puede deberse a la presencia de agregados tipo H en dos dimensiones, que se forman en la cuba del equipo de LB al preparar la monocapa<sup>[8]</sup>. Sin embargo, como se observó anteriormente en la figuras III-10 y III-11, no existe una tendencia lineal entre la absorbancia y el número de capas, lo cual revela una arquitectura heterogénea de la película conforme aumenta el espesor de la misma.

Es posible que la transferencia de cada capa se haya efectuado a diferentes presiones superficiales, lo cual indicaría que las películas de Langmuir son fuertemente perturbadas durante el proceso de transferencia y los agregados H se conserven en la película LB, pero en tres dimensiones. Lo anterior concuerda con las observaciones de AFM en las

monocapas, que tienden a formar una topografía granular para ambos polímeros (figura III-7).



**Fig. III-12.** Espectros de UV-vis de las películas LB con diferente número de capas del pC-azp-IME comparado con la absorción de una película preparada por spin-coating (SC) del mismo polímero.



**Fig. III-13.** Espectros de UV-vis de las películas LB con diferente número de capas del pB-azp-IMe comparado con la absorción de una película preparada por spin-coating (SC) del mismo polímero.

La presencia de agregados H en la monocapa es favorable, ya que hay un aumento en el ordenamiento de los cromóforos y un cambio de  $\lambda_{\max}$  hacia una zona más alejada de donde se da la respuesta del segundo armónico (532nm), usando un láser de 1064nm. Sin embargo, la existencia de agregados H en 3D es desfavorable, debido a que el aumento del espesor se realiza con una arquitectura desigual y, por lo tanto, se obtienen películas que no aumentan su espesor con una proporcionalidad lineal al aumento del número de capas. Así, se obtiene una película LB parcialmente isotrópica, lo que afecta directamente la respuesta ONL del material; lo cuál se puede observar claramente en la tabla III.6.

**Tabla III-6.** Cambio de la absorción máxima ( $\lambda_{\max}$ ) de acuerdo al aumento de capas de cada polímero iónico.

Polímero	Tipo de película	$\lambda_{\max}$ (a.u.)	
pC-azp-IMe	LB	1 capa	517
		5 capas	517
		10 capas	526
		20 capas	531
		40 capas	534
	Spin-coating (SC)	544	
pB-azp-IMe	LB	1 capa	509
		5 capas	518
		20 capas	525
	Spin-coating (SC)	538	

Huellas de Maker en películas LB

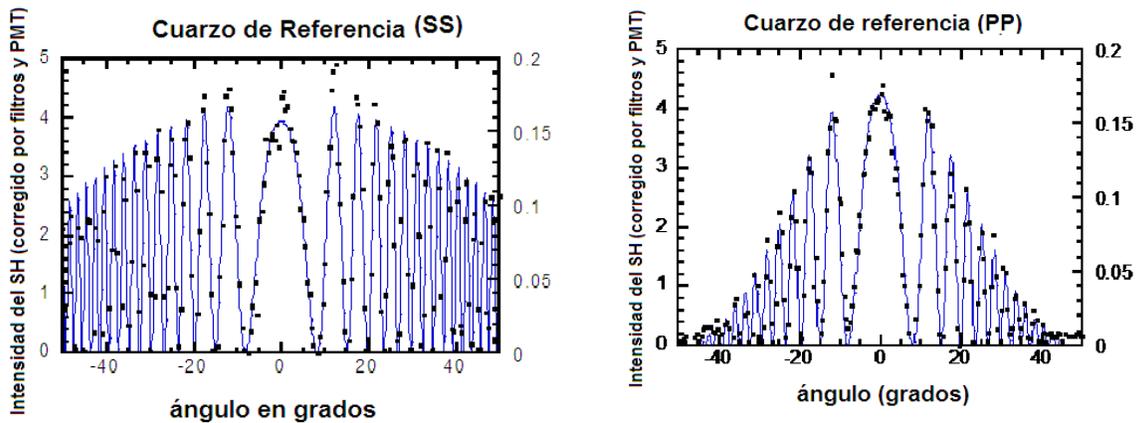
Las condiciones usadas para obtener las franjas de Maker en las películas LB de los polímeros iónicos fueron las siguientes:

**Tabla III-7.** Condiciones de medición de las Huellas de Maker para determinar la respuesta ONL de las películas LB con diferente número de capas.

Material	No de capas (n)	%Transmitancia permitida por los filtros usados	PMT (V)
Cuarzo de referencia	--	0.003	-1200
Polímero pCazpIme	1	100*	-1200
	5	26	-1200
	20	26	-1200
Polímero pBazpIme	1	100*	-1200
	5	3.2	-1200
	20	26	-1200

\* sin uso de filtros

Como ya se menciona, la referencia que se usa para realizar la medición es cuarzo, el cuál fue medido desde  $-50^\circ$  a  $50^\circ$  con luz polarizada SS y PP, dando patrones de comportamiento como el que se muestran en la figura III.14. Dichas mediciones fueron hechas usando filtros de atenuación los cuales son contemplados para la intensidad del SH final, así como la sensibilidad del fotomultiplicador (PMT).

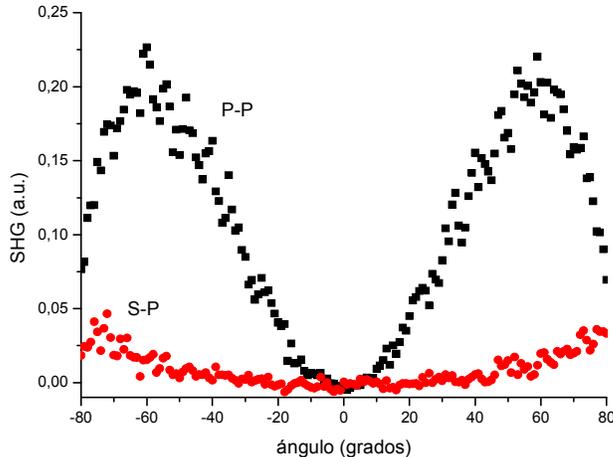


**Fig. III.14.** Huellas de Maker de la referencia (cuarzo) utilizando luz polarizada S y P, rotados desde  $-50^\circ$  a  $50^\circ$ , corregidos para los filtros usados y la sensibilidad del foto-multiplicador (PMT) utilizado. Los puntos muestran los datos experimentales y la línea el ajuste matemático al experimento.

Al realizar la medición se obtienen diagramas como el mostrado a continuación en la figura III.15.

La intensidad del SH aumenta conforme aumenta el número de capas; sin embargo, la medición no puede interpretarse directamente, debido a que la señal está afectada por el uso de filtros

ópticos (filtros ND) y por el voltaje usado en el foto-multiplicador para amplificar la señal (tabla III.7). Por lo tanto, es necesario hacer la corrección debida a los filtros usados y al voltaje del fotomultiplicador (PMT) para reportar datos del SH reales. Con estas correcciones se pueden comparar las gráficas de intensidad de SH vs grados de rotación entre las diferentes películas (con diferente número de capas) y la intensidad producida por el cuarzo usado como referencia.

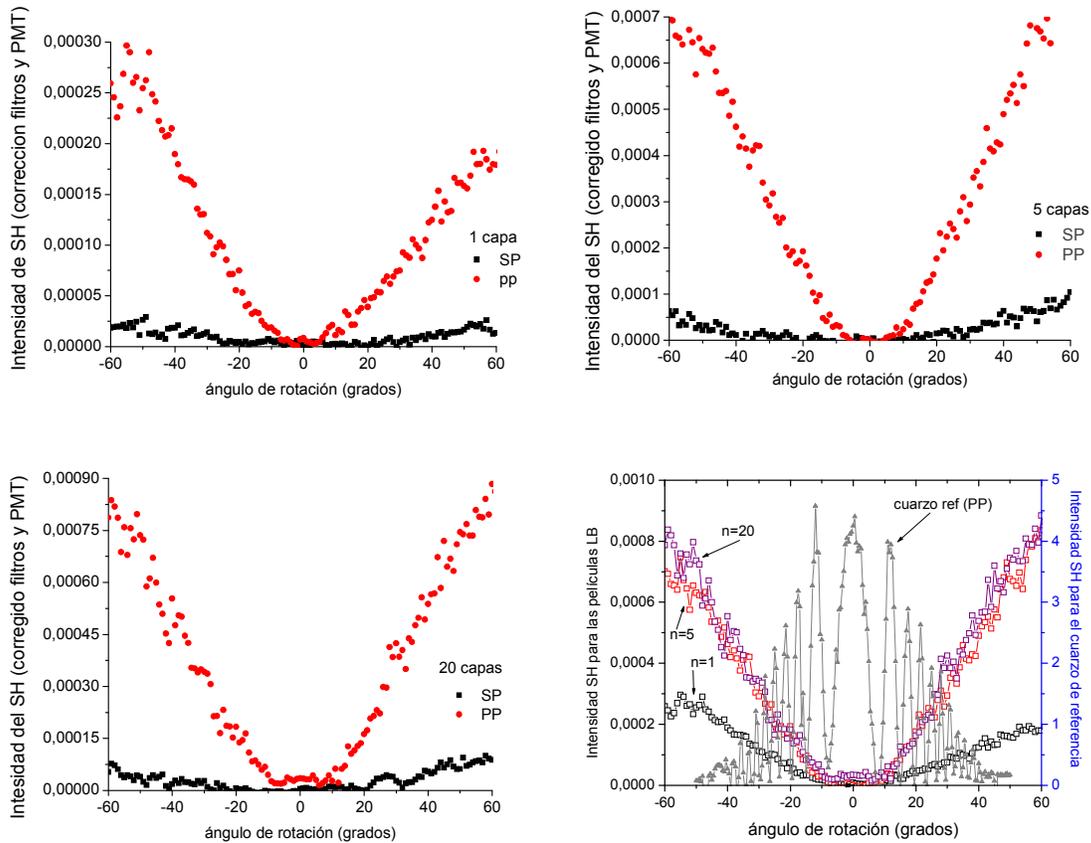


**Fig.III-15.** Datos experimentales de las Huellas de Maker de una película LB de 5 capas del polímero pC-azp-IME que muestra la intensidad a una polarización SP y PP a una longitud de onda fundamental de 1064nm

Los datos obtenidos por medio de Huellas de Maker en forma de gráfica, ya corregidos para las películas LB son como los que se muestran a continuación en las figura III.15 y III.16. Dado el espesor de las películas LB (alrededor de nm) la intensidad de la señal es muy débil comparada con la intensidad del cuarzo. Para ambos polímeros iónicos se obtienen intensidades del orden de  $10^{-4}$  (unidades arbitrarias) ya con la corrección por los filtros y PMT; en el

caso del cuarzo, el máximo de la señal se encuentra alrededor de las 4.5 unidades a las mismas condiciones de medición que en las películas LB.

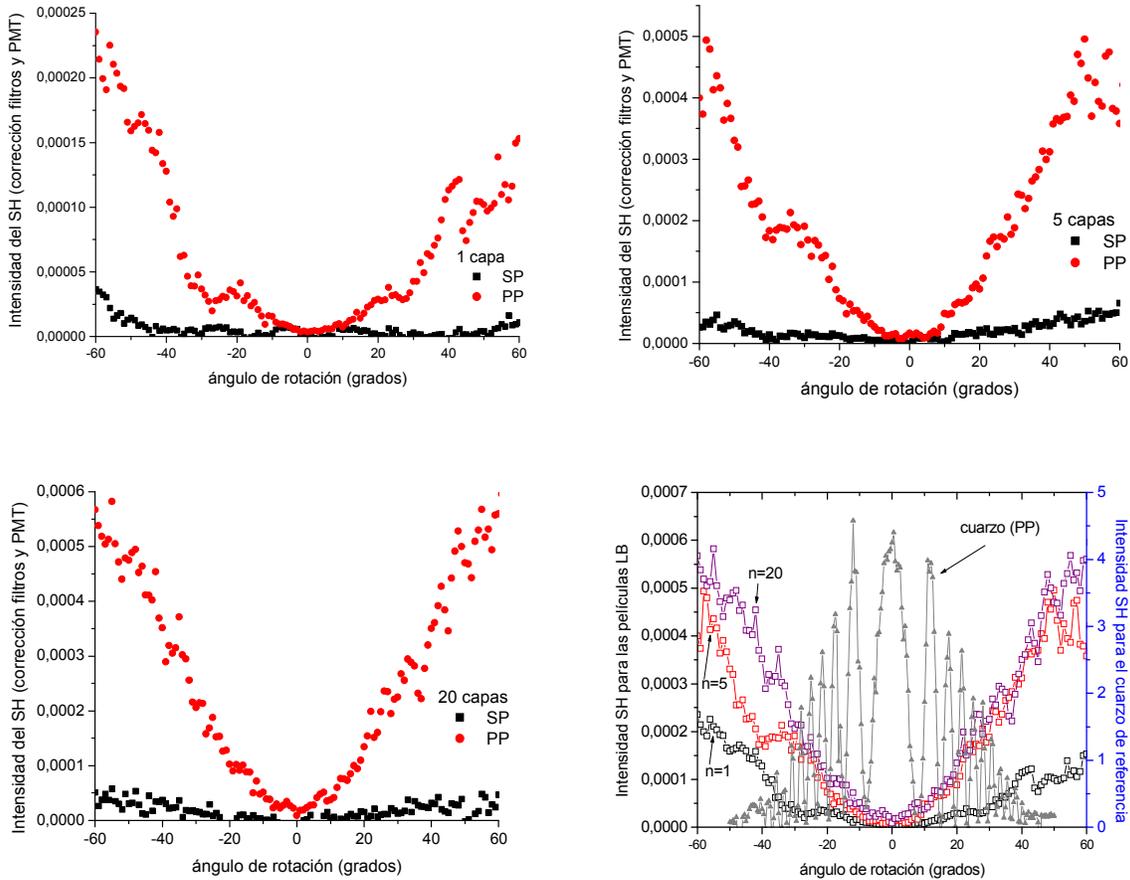
Se puede apreciar que el cambio en la intensidad del SH entre 1 capa y 5 capas es grande (alrededor del doble del valor del primero en el segundo); sin embargo, dicha diferencia en intensidades es pequeña entre la película de 5 capas y 20 capas, lo cuál podría interpretarse como un decaimiento en la arquitectura de la película creando materiales isotrópicos, dañando la intensidad de la respuesta del SH.



**Fig.III-15.** Intensidad del SH obtenido por la técnica de Huellas de Maker de las películas LB de 1, 5 y 20 capas ( $n$ ) del polímero pC-azp-IME que muestran la respuesta ONL de segundo orden a una polarización SP (puntos) y PP (cuadros) a una longitud de onda fundamental de 1064nm. La gráfica que se encuentra en el extremo inferior derecho muestra la comparación de las tres películas con la señal obtenida para el cuarzo de referencia a las mismas condiciones y con luz polarizada PP.

En la tabla III-7 se enlistan para las películas LB de ambos polímeros iónicos las intensidades de la absorbancia y del SH a 60 grados de rotación con una configuración P->P, ángulo al que se encontró la máxima intensidad de la respuesta ONL.

En la bibliografía<sup>[9]</sup> se reporta que es de esperarse que la intensidad de la respuesta del SHG incremente cuadráticamente con respecto al aumento del número de capas. Para estos polímeros no se presenta este caso, debido a la arquitectura poco uniforme que adquiere la película al aumentar el número de capas. (ver figura III-17).



**Fig.III-16.** Intensidad del SH obtenido por la técnica de Huellas de Maker de las películas LB de 1, 5 y 20 capas ( $n$ ) del polímero pB-azp-IME que muestran la respuesta ONL de segundo orden a una polarización SP (puntos) y PP (cuadros) a una longitud de onda fundamental de 1064nm. La gráfica que se encuentra en el extremo inferior derecho muestra la comparación de las tres películas con la señal obtenida para el cuarzo de referencia a las mismas condiciones y con luz polarizada PP.

**Tabla III-7.** Absorbancia y generación del SH a 60 grados con una configuración P->P

No. de Capas	Intensidad de abs (a.u.)	SH PP x 10 <sup>-4</sup> (intensidad del SH, normalizado y corregido @ 60°)
pC-azp-IME		
1	0.0026	2.20
5	0.0073	7.25
20	0.0156	8.25
pB-azp-IME		
1	0.0019	1.9
5	0.0041	4.4
20	0.0058	5.6

En general se observa una mejor respuesta ONL-2 del pC-azp-IME; en el caso del pB-azp-IME es notable el aumento de la intensidad de la absorbanza y de la respuesta SH de la película de 1 capa en contraste a la de 5 capas.

Para ambos polímeros iónicos, la absorción tiene un aumento no lineal con respecto al aumento del número de capas (figura III-17), debido a que la absorción es dependiente del espesor de la película y en el caso de la respuesta ONL-2 hay un decaimiento en la intensidad de SHG con 20 capas. Lo anterior se puede explicar por la existencia de agregados H, que inducen una arquitectura parcialmente isotrópica conforme aumenta el número de capas en la película, manifestándose en una disminución de la señal del SHG, sobre todo en el polímero pC-azpIME.

En un principio (1 capa) para el pC-azpIME la respuesta ONL-2 es alta; sin embargo, conforme aumenta el número de capas la respuesta sufre un decaimiento debido a la formación de la monocapa en la subfase, que no permite la contracción de las barreras (Figura III-6) y por lo tanto el ordenamiento de las moléculas se encuentra muy impedido. Esto es debido, probablemente, a las interacciones intermoleculares y a la rigidez de cadena (figura III-17). En el caso del pB-azpIME, se presenta un aumento en la respuesta ONL-2 con el aumento de capas, aunque en un principio (1 capa) no es muy intensa su respuesta; al cabo de varias capas (20 capas) el ordenamiento de las moléculas es alcanzando por medio de la contracción de las barreras (figura III-6), creando una mejor construcción de la película; sin embargo, el pB-azpIME presenta una densidad menor de cromóforos, lo que afecta la intensidad de la respuesta y causa un colapso pronto de las capas; esto imposibilita la construcción de películas LB más gruesas (figura III-17).

En la figura III-17 se observa el decaimiento en la intensidad de la generación del SH con respecto a la absorción de la muestra, lo cual, además de lo ya descrito, se debe a la densidad de cromóforo en la película LB. Este decaimiento se ve más afectado para las películas de pC-azpIME debido a que la densidad de cromóforo es mayor y, por lo tanto, es un material más absorbente. Sin embargo, como cuenta con una estructura semi-isotrópica la intensidad del SH se ve afectada y disminuida. Las películas LB del Pb-azpIME cuentan con una estructura más ordenada, pero la densidad de cromóforo no es tan alta, por lo que la intensidad del SH crece casi linealmente conforme aumenta el número de capas en la película LB.

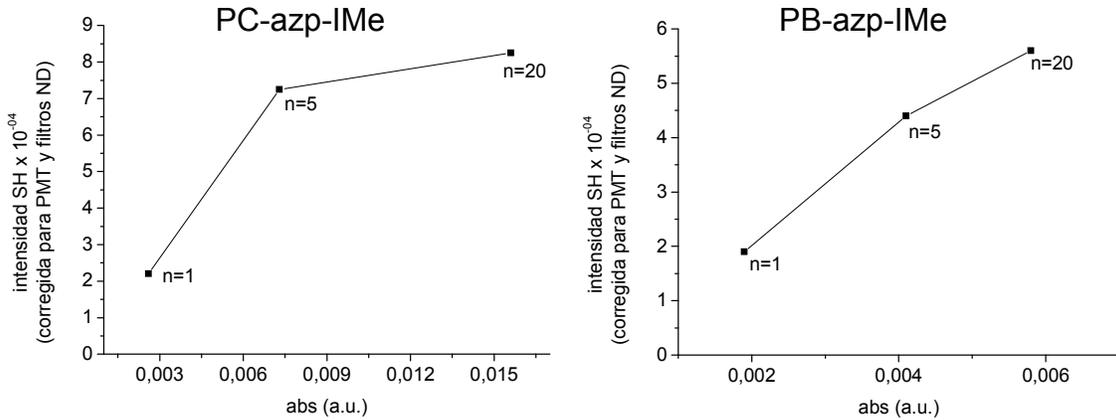


Fig.III-17. Gráficas de la intensidad de la señal de SH contra la intensidad de la absorción a diferente número de capas (n)

En el anexo III se presentan las ecuaciones que se tomaron en cuenta para realizar el cálculo de  $d_{33}$  y  $d_{31}$  mediante un programa de computadora que fue realizado en el RIKEN, Japón, para ser corrido con el programa KaleidaGraph 3.5 y así obtener los valores numéricos finales de los coeficientes de segundo orden; sólo se introdujeron al programa todos los parámetros calculados y medidos experimentalmente, como son índice de refracción, espesor,  $\lambda_{\max}$  y los datos obtenidos de la intensidad del SHG tanto de la muestra como de la referencia; todos estos datos fueron necesarios para resolver la ecuación de polarización de generación de segundo armónico.

La dirección de la orientación del haz incidente es z, perpendicular al sustrato. El coeficiente  $d_{33}$  toma en cuenta la respuesta ONL-2 en el plano zz y el  $d_{31}$  en el plano xz (ver figuras I-28 y I-29 del capítulo I). El sustrato se irá rotando con ángulo  $\phi$  (figura I-30) y la máxima respuesta se observará cuando los cromóforos se localicen totalmente perpendiculares al haz incidente y, por tanto, la respuesta SH se verá beneficiada cuando la luz se encuentra polarizada PP y se manifestará en el coeficiente  $d_{33}$ , el cuál se calcula con los datos experimentales de dicha configuración. El coeficiente  $d_{31}$  se mide con una configuración SP.

Los valores obtenidos de las películas LB de los polímeros iónicos para dichos coeficientes son los presentados en la tabla III-8. Como se puede observar para el pC-azp-IME, de 1 a 5 capas aumentan los coeficientes  $d_{33}$  y  $d_{31}$  porque el espesor de las películas no se toma en cuenta. La respuesta ONL-2 es una propiedad intensiva de la materia (esto es, que no depende la cantidad de materia) y no debería de cambiar la respuesta, pero en este caso se decidió fijar un espesor para

todas las películas y observar la tendencia de los coeficientes  $d_{33}$  y  $d_{31}$ , la cuál es muy similar a la tendencia encontrada con la intensidad del SH, lo que concuerda con lo esperado.

**Tabla III-8.** Valores de los coeficiente  $d_{33}$  y  $d_{31}$  para las películas LB con diferente número de capa de los polimeros iónicos.

Polímero	No. de capas	$d_{33}$ (pm/V)	$d_{31}$ (pm/V)	$d_{33}/d_{31}$
pC-azp-IMe	1	56.30	28.02	2.01
	5	159.6	46.16	3.46
	20	162.80	50.00	3.26
pB-azp-IMe	1	26.83	40.82	1.50
	5	106.49	37.80	2.82
	20	163.11	38.37	4.25

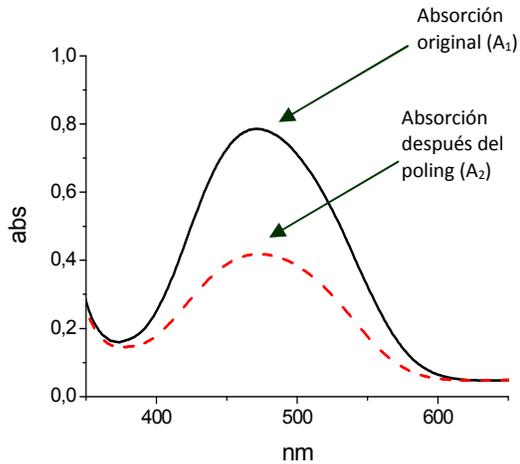
Poling in situ  
(Polímeros no iónicos)

El *poling in situ*, fue la técnica usada para orientar a los cromóforos por medio de un campo eléctrico (E) con la ventaja de poder observar al mismo tiempo la señal de la SHG. Así es posible conocer la temperatura a la que el ordenamiento de los cromóforos da su mayor respuesta SH y por tanto, es la condición a la que se encuentra la mayor orientación con respecto al haz de luz láser. A esta temperatura le llamaremos temperatura de poling ( $T_p$ ) que es también la temperatura donde se observa la mayor intensidad de la respuesta ONL-2.

Como se describió antes, la orientación se puede cuantificar con el parámetro de orden ( $\phi$ ), el cuál se obtiene de la siguiente manera:

$$\phi = 1 - \left( \frac{A_2}{A_1} \right) \quad \text{ec-III.4}$$

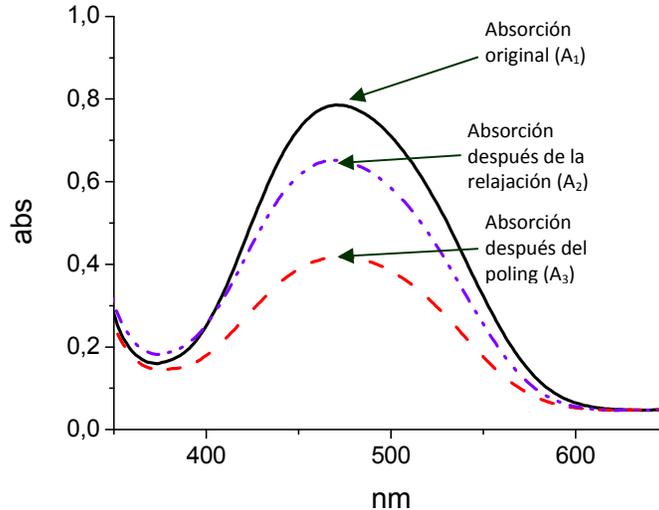
Donde la absorbancia inicial es  $A_1$  (absorbancia máxima del polímero antes de orientarlo), la absorbancia final es  $A_2$  (absorbancia máxima del polímero después de orientarlo). Los valores que pueden tomar  $\phi$  van de cero a uno, siendo uno para el grado máximo de orientación.



**Figura III-18.** Espectros de absorción que se tomaron en cuenta para calcular el parámetro de orden ( $\phi$ ) después del poling in-situ.

En las tablas III.9 se presentan las condiciones del *poling in-situ*, así como el  $\phi$  obtenido en cada película polimérica. Se presentan dos  $\phi$  diferentes: el  $\phi$  después del *poling* se refiere al grado de ordenamiento que se obtuvo inmediatamente después del *poling in-situ*, tomando como referencia la absorción de la película polimérica después de ser elaborada y secada. (ver figura III-18).

Sin embargo, después de ser orientada la película se calentó hasta una temperatura aproximada de 100°C dentro del equipo de Huellas de Maker, se calentó hasta observar que la señal de SH decaía a cero, después de este proceso se le volvió a medir el  $\phi$  (parámetro llamado  $\phi$  después de relajar, ver figura III-19).



**Figura III-19.** Espectros de absorción que se tomaron en cuenta para calcular el parámetro de orden ( $\phi$ ) después de relajar.

La intensidad del SH será cero cuando las moléculas dentro de la película pierdan completamente la orientación o los centros de simetría se ordenen de tal forma que se cancele la respuesta. Al relajar la película la intensidad del SH disminuye hasta llegar a cero, las películas poliméricas relajadas tienen un parámetro de orden de cero.

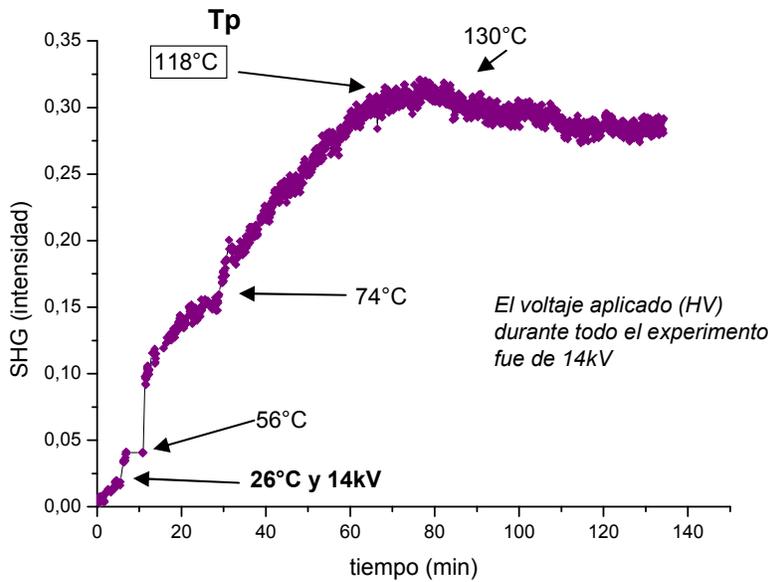
El grado de orientación es importante para poder obtener una respuesta ONL-2 favorable; sin embargo, un  $\phi$  cercano a la unidad no garantiza que exista una respuesta grande en el SHG. Lo que se puede interpretar físicamente mediante  $\phi$ , es la reorganización de los cromóforos que pasaron de un estado original (desordenado) a un estado orientado, en promedio estadístico, hacia una misma dirección y dependerá de la estructura de la molécula y su tendencia a formar estructuras alineadas hacia un mismo sentido por sí mismas.

**Tabla III.9.** Condiciones de poling in-situ realizado a un voltaje de 14 kV y parámetros de orden después del poling y después de ser relajado por efecto de la temperatura a 100°C, hasta no observar señal del SH de polímeros estudiados.

<b>poli-benzoatos</b>		$\phi$	
Polímero	Tp (°C)	Después del poling $\phi = 1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)$	Después de relajar $\phi = 1 - \left(\frac{A_3}{A_2}\right)$
Pb	118	0.47	0.38
mB	116	0.36	0.25
pB-Cl	108	0.33	0.19
<b>poli-cinamatos</b>		$\phi$	
Polímero	Tp (°C)	Después del poling $\phi = 1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)$	Después de relajar $\phi = 1 - \left(\frac{A_3}{A_2}\right)$
pC	125	0.46	0.37
mC	108	0.25	0.18
pC-Cl	105	0.23	0.13
<b>poli-DPB</b>		$\phi$	
Polímero	Tp (°C)	Después del poling $\phi = 1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)$	Después de relajar $\phi = 1 - \left(\frac{A_3}{A_2}\right)$
2,4 DR13	132	0.29	0.17
2,5 DR13	117	0.28	0.14
3,4 DR13	132	0.41	0.18
3,5 DR13	133	0.30	0.10

Como ya se explicó en el capítulo II, la muestra se colocó a un ángulo fijo de 50° con respecto al haz de incidencia y se le aplicó un voltaje de 14kV, al mismo tiempo se empezó a elevar la temperatura hasta detectar un máximo de la señal del SHG. Lo anterior con la finalidad de determinar la temperatura de poling (Tp) para realizar posteriormente las huellas de Maker con la muestra orientada.

En la figura III-20 se observa como va cambiando la intensidad del SH conforme transcurre el tiempo y la temperatura va incrementando hasta llegar a un máximo de la respuesta ONL-2; esa



**Fig.III-20.** Gráfica del tiempo de poling vs la intensidad de la señal de SHG para una muestra de pB, donde se puede localizar la Tp. En todos los puntos el voltaje aplicado (HV) es de 14kV.

temperatura donde se encuentra el máximo de respuesta es la que se usa como Tp.

Las condiciones usadas para obtener la dinámica de orientación y las Huellas de Maker para cada una de las películas hechas por *spin-coating* (SC) de los polímeros no iónicos son las presentadas en la tabla III-10.

En cada polímero fue atenuada la intensidad de su respuesta por medio de filtros, al igual que en la referencia (cuarzo); esto se hace con la finalidad de proteger al fotomultiplicador de la incidencia directa del haz de luz laser que proviene de la muestra o referencia, por lo que las gráficas son corregidas para obtener el 100% de la intensidad de la respuesta de cada muestra estudiada y de la referencia en cada caso. Fueron usados diferentes filtros para cada experimento por lo que la tabla anterior presenta el porcentaje transmitido en cada experimento de cada polímero estudiado.

**Tabla III.10.** Condiciones de medición de las Huellas de Maker para determinar la respuesta ONL de las películas SC para los diferentes polímeros estudiados usando un voltaje en el fotomultiplicador (PMT) de -600 V.

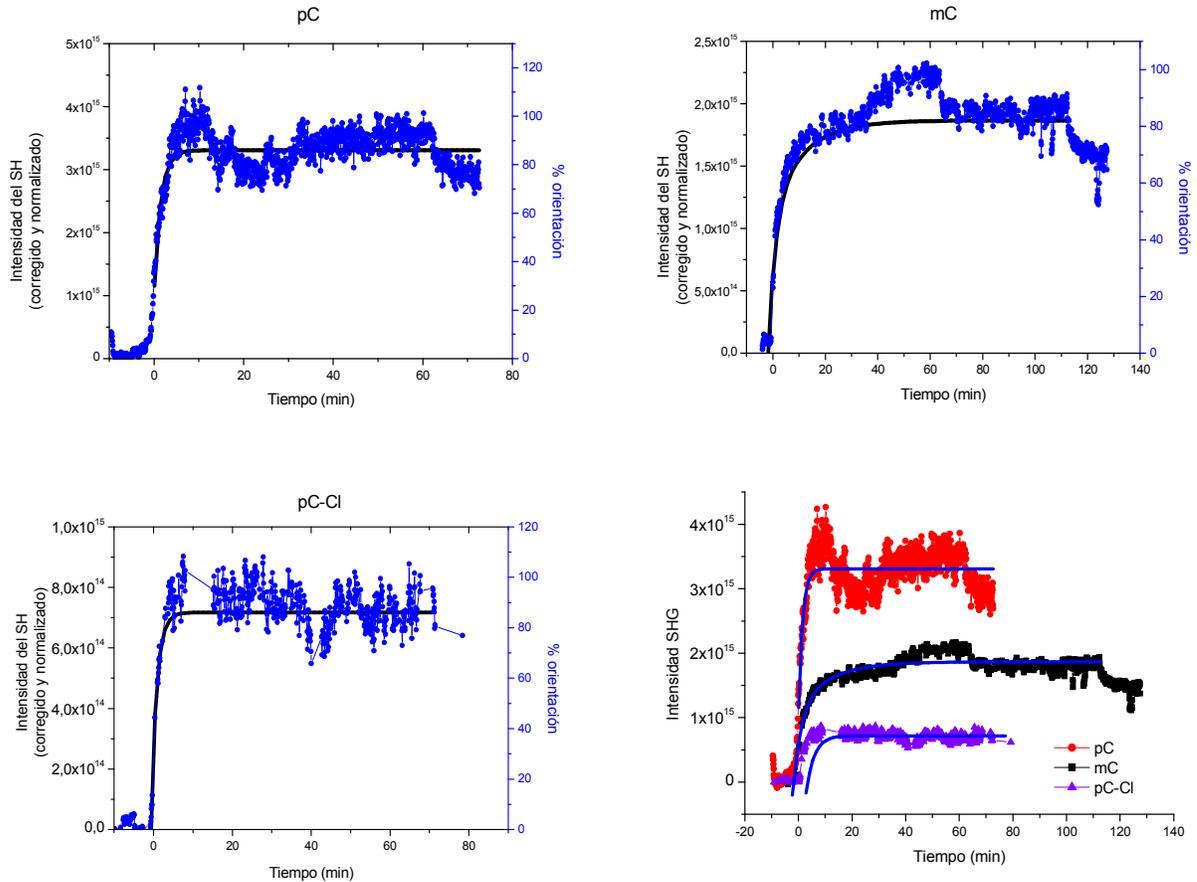
Grupo	Polímero	%Transmitancia permitida por los filtros usados		
		Dinámica de orientación	Huellas de Maker	Cuarzo de referencia
Poli-cin	pC	3.22	12.41	12.41
	mC	0.56	3.22	3.22
	pC-Cl	3.23	12.41	12.41
Poli-ben	pB	1.54	2.29	3.22
	mB	1.54	-	-
	pB-Cl	1.54	5.56	3.22
Poli-DPB	2,4 DR13	0.58	3.23	3.22
	2,5 DR13	1.54	1.54	3.22
	3,4 DR13	1.54	3.23	3.22
	3,5 DR13	1.54	5.56	3.22

En la tabla III-11 se muestran las diferentes temperaturas de poling determinadas para cada polímero estudiado. Se puede observar que para los polímeros cinámicos y benzoicos, la incorporación del cloro (Cl) en el cromóforo disminuye la temperatura de orientación. Así mismo la isomerización del polímero afecta a la Tg y, por lo tanto, a la Tp: una sustitución del cromóforo en posición *meta*- disminuye la Tp como era de esperarse<sup>[10]</sup> debido al aumento en el desorden en la cadena polimérica generado tanto por la sustitución *-meta* como por la incorporación de un Cl en el grupo colgante del polímero.

Tabla III-11. Temperaturas de poling para cada uno de los polímeros estudiados.

Polímero		Tp (°C)
poli-cinamatos	pC	125
	mC	108
	pC-Cl	105
poli-benzoatos	pB	118
	mB	108
	pB-Cl	108
poli-DPB	2,4 DPB	132
	2,5 DPB	117
	3,4 DPB	132
	3,5 DPB	133

Una vez establecidas las temperaturas de poling de todos los polímeros, se relajaron a una temperatura de 100°C hasta identificar la señal en cero del SH. En este momento se midió la absorción de los polímeros relajados. Para realizar el *poling-in situ* se usaron las Tp's, 14 kV de voltaje aplicado constantemente y las muestras se fijaron a un ángulo de 50° con respecto al plano de incidencia del haz láser; de esta manera se puede obtener una gráfica la intensidad normalizada de la señal del SH contra el tiempo, a lo que se le llamará dinámica de orientación. A continuación, en las figuras III-21, III-24 y III-26, se muestran las gráficas de dinámica de orientación para los polímeros orientados por medio de *poling in-situ*, agrupados por la estructura de la cadena principal que contienen.



**Fig III-21.** Crecimiento temporal de la señal de SHG durante el poling in situ para los polímeros cinámicos, corregido por el fotomultiplicador, los filtros ND y el espesor de cada película. La línea sólida en cada caso es la función exponencial que describe la dinámica durante el poling in-situ.

El crecimiento temporal de la intensidad de SHG que presentan las curvas de los polímeros del grupo cinámico puede describirse por una función tri-exponencial <sup>[11-12]</sup> del siguiente tipo:

$$\frac{1}{l} \left[ \frac{I_{2\omega}^p}{I_{2\omega}^r} \right]^{\frac{1}{2}} = P_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + P_2(1 - e^{-t/\tau_2}) + P_3(1 - e^{-t/\tau_3}) \quad \text{ec-III-5}$$

Donde

$l$  es el espesor de la película

La intensidad del armónico se abrevia como  $I_{2\omega}$ .

$p$  y  $r$  se refieren a la película y referencia

$\tau_i$  son constantes de tiempo

$P_i$  son las contribuciones máximas o puntos de saturación de diversos mecanismos que toman parte en el proceso de orientación, en otras palabras es la eficiencia total del poling (P) bajo las condiciones experimentales.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad \text{ec-III.6}$$

Dicha función exponencial (ecuación III-5) se puede obtener mediante el ajuste exponencial a los datos experimentales. De los polímeros mostrados en la figura III-21 se obtuvieron los siguientes parámetros.

**Tabla III-12.** Constantes para la ecuación III-5 para los polímeros cinámicos.

Polímeros	Constantes de tiempo (min)		Límites de saturación ( $\times 10^{15}$ )		
	$\tau_1$	$\tau_2$	$P_1$	$P_2$	$P^*$
pC	1.50	1.50	1.13	1.12	2.25
mC	12.41	2.89	0.66	0.59	1.25
pC-Cl	1.41	1.41	0.22	0.23	0.45

\*eficiencia total del poling ec III-6

El ajuste de la función exponencial a los datos experimentales obtenidos para los materiales estudiados solamente se logró para dos términos de la ecuación III-5, por lo que sólo se hace el análisis de  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $P_1$  y  $P_2$ .

Como se puede observar, en los valores de las constantes de tiempo,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , que corresponden al periodo de tiempo requerido para que se pase de un sistema isotrópico a uno sin centros de simetría será mucho más rápido para los polímeros en posición *para-* que en los *meta-* ya que los primeros son del mismo orden de magnitud, con un valor promedio de 1.45 minutos y para el polímero mC es 10 veces mayor; esto indica una mayor rapidez de orientación para el pC y el pC-Cl. El valor de  $\tau_1$  está gobernado principalmente por movimientos de relajación no cooperativos de los cromóforos, como lo muestra la figura III-22, del tipo  $\beta'$ .

Las contribuciones  $\beta'$  dependen básicamente de tres factores en la señal de SHG:

1. El volumen libre del cromóforo dentro del sistema
2. Tipo de enlace entre el cromóforo y la cadena principal
3. Temperatura del poling

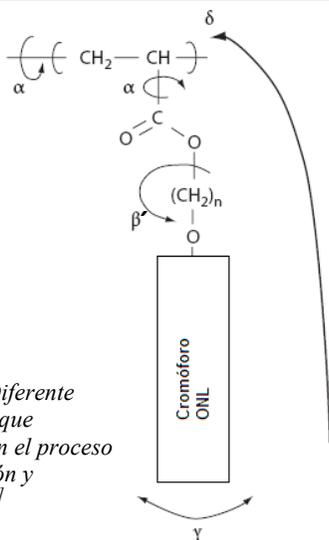


Fig.III-22. Diferente movimientos que intervienen en el proceso de orientación y relajación.<sup>[12]</sup>

En el caso de los polímeros cinámicos los tres contienen al cromóforo enlazado de forma covalente y el *poling in situ* se llevó a cabo a la temperatura a la que se encontró la mayor respuesta previamente, por lo que los puntos 2 y 3 proporcionarían una variación en la magnitud del SHG similar entre estos polímeros. El volumen libre de cada polímero es el que determinará la magnitud de  $\tau_1$ . Debido a la estructura dada por las sustituciones, como se observa en la figura III-23, en el mC y en el pC, es de esperarse que mC tenga un mayor volumen libre y por lo tanto tenga mayor espacio libre el cromóforo para moverse antes de alinearse con campo eléctrico E, lo que llevará a una mayor constante de tiempo  $\tau_1$ .

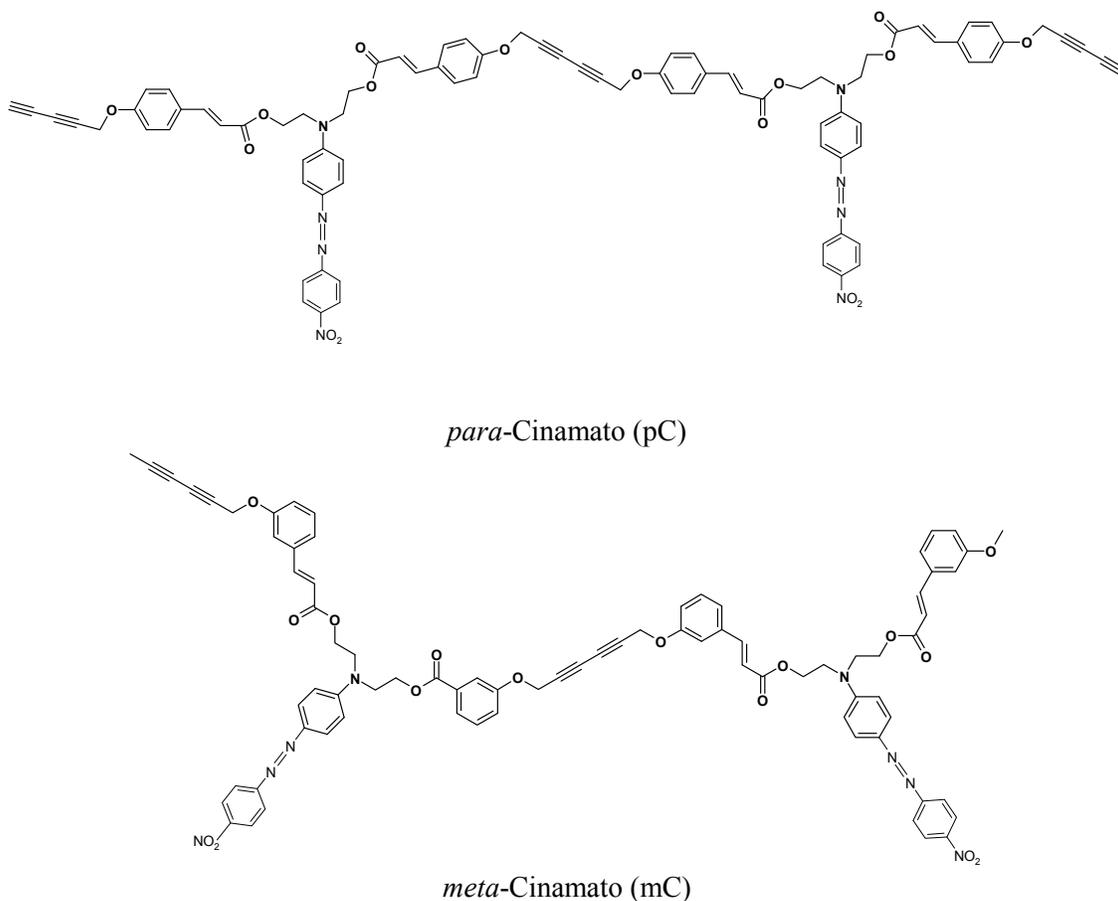


Fig.III-23. Representación gráfica de la morfología de segmentos de cadenas poliméricas

En el caso de la diferencia dada entre el pC y pC-Cl, la presencia del Cl reduce las interacciones entre los cromóforos por impedimento estérico<sup>§§</sup>, lo cuál permite una mayor rapidez de orientación por la disminución del volumen libre en el polímero.

Sin embargo, se verificó que el pC presenta una mayor eficiencia de orientación: la presencia del Cl impide el acomodo ordenado de los cromóforos ya que restringe el movimiento libre de los mismos dando como resultado una intensidad menor del SHG.

Para el caso de  $\tau_2$ , que es la segunda constante de tiempo, se ve influenciada por el mejoramiento en la orientación de los cromóforos de acuerdo a la dirección del campo eléctrico E, debido a los movimientos internos de la matriz polimérica del tipo  $\alpha$ . En este tipo de movimientos no están influenciados solamente por el movimiento debido a la orientación de los polos sino también por la interacción del campo eléctrico, tanto sobre la cadena principal como en la parte que conecta al cromóforo con esta.

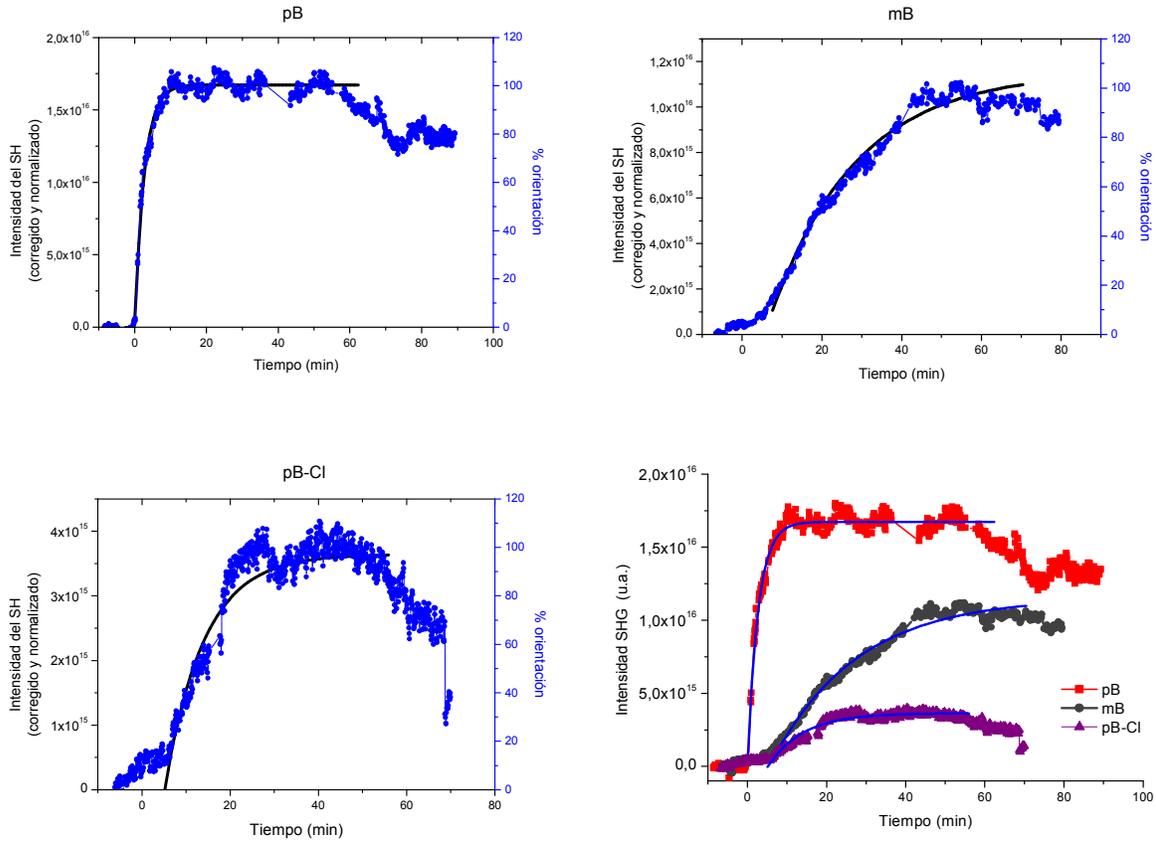
Nuevamente, el mC es más lento para llegar a un punto de saturación en comparación a los pC's. Lo anterior también se puede concluir como una mayor flexibilidad para los polímeros en posición *meta-*, en lo que hay mayor movimiento antes de llegar a una configuración estable, por lo que se tomará más tiempo para alcanzar dicha saturación en el polímero *meta-*.

Finalmente la suma de los límites de la saturación del *poling* representa la eficiencia total del *poling* (P) bajo las condiciones experimentales, ecuación III-6. Así, el polímero más eficiente de este grupo resulta ser el pC, después el mC y finalmente el pC-Cl, según los resultados obtenidos por el ajuste a un crecimiento exponencial; como se observa en la gráfica inferior derecha de la figura III-21, correspondiente a la comparación de los tres materiales.

Para el caso del grupo de los benzoatos, las dinámicas de orientación obtenidas se muestran en la figura III-24, donde se presentan los datos experimentales obtenidos durante el proceso de *poling in-situ* y el ajuste para representarlos por medio de una función con crecimiento di-exponencial (tabla III-12).

---

<sup>§§</sup> Efecto que se produce cuando el volumen ocupado por parte de una molécula impide que otra parte de la misma reaccione o se reacomode por efectos de volumen o electrostáticos de repulsión o atracción.



**Fig III-24.** Crecimiento temporal de la señal de SHG durante el poling in situ de los polímeros benzoicos, corregido por el fotomultiplicador, los filtros ND y el espesor de cada película. La línea sólida en cada caso es la función diexponencial que describe la dinámica durante el poling in-situ.

Los valores para la función diexponencial de cada polímero en el grupo de los benzoatos son los siguientes:

**Tabla III-12.** Constantes para la ecuación III-5 para los polímeros benzoicos.

Polímeros	Constantes de tiempo (min)		Límites de saturación ( $\times E^{15}$ )	
	$\tau_1$	$\tau_2$	$P_1$	$P_2$
pB	2.69	2.69	8.33	8.33
mB	21.54	21.53	7.49	7.48
pB-Cl	8.91	8.84	3.26	3.26

Los resultados confirman lo analizado para el grupo de los polímeros cinámicos: la posición *para* favorece la orientación de los cromóforos aportando una mejor eficiencia, obteniendo el siguiente orden decreciente de eficiencia:

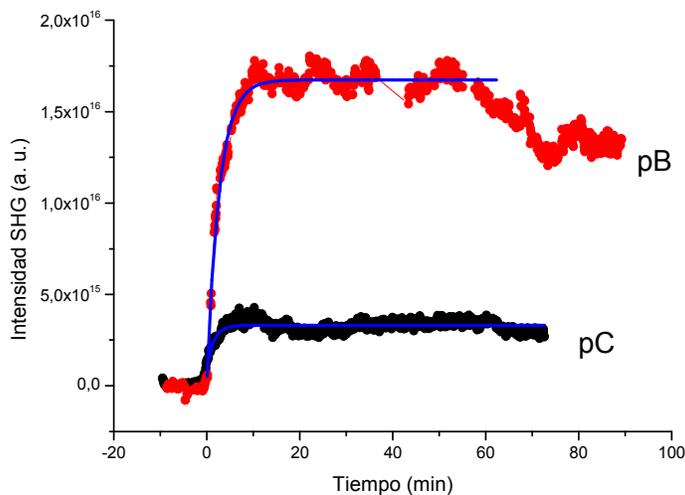
$$pB > mB > pB-Cl$$

Como se puede observar la sustitución de un hidrógeno por un cloro en el cromóforo no favorece la orientación.

Realizando un análisis de la dinámica de orientación entre los mejores polímeros de cada grupo pC contra los mejores pB, se puede observar que el pB es más eficiente para orientarse que el pC (ver figura III-25).

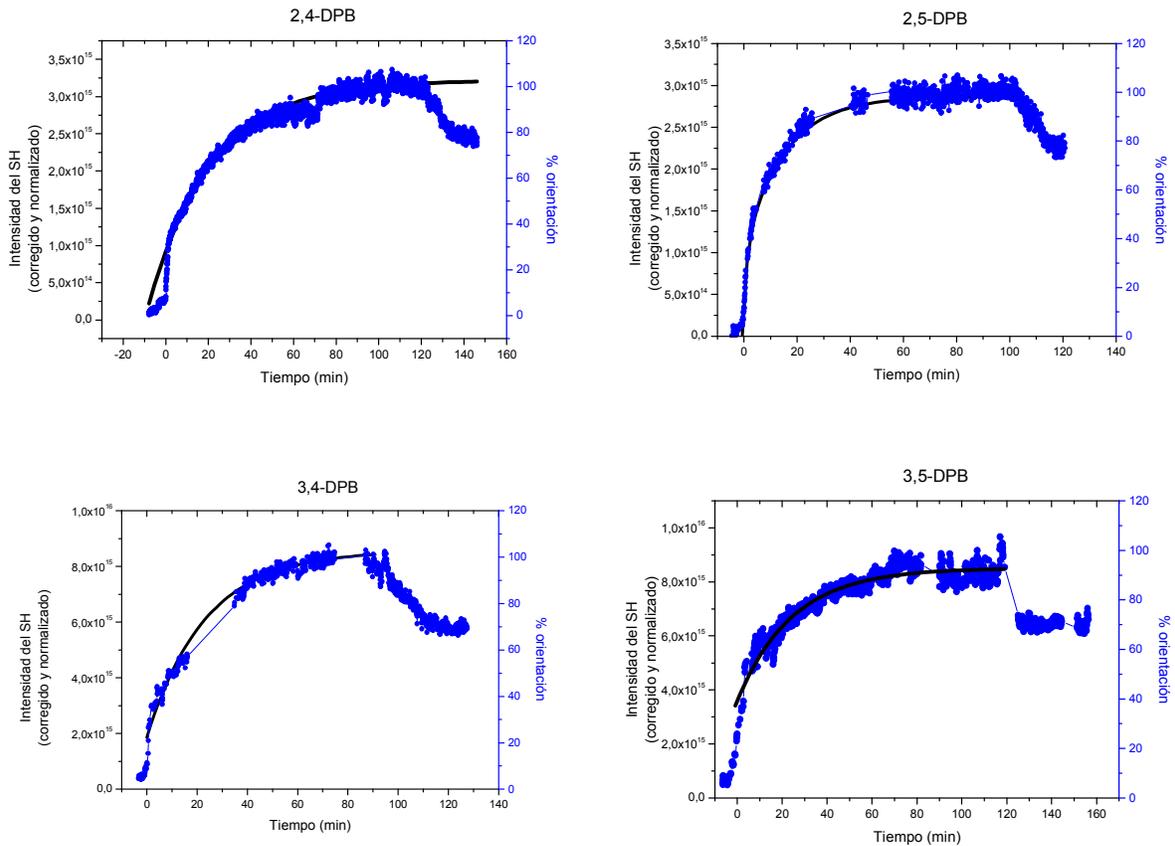
Lo anterior se puede atribuir a la presencia del doble enlace que une el cromóforo a la cadena principal en el pC, lo cual, probablemente, aportará una pre-orientación favorable al sentido del campo eléctrico E durante el *poling* y una rigidez a la cadena principal, por lo que se necesitará un tiempo menor para alinear a los cromóforos en el mismo sentido, disminuyendo  $\tau_1$  como consecuencia. El pC llegará a un nivel de saturación en un menor tiempo que el pB; sin embargo, en general el pB tendrá una orientación más eficiente, ya que la suma de los límites de saturación para el benzoato es mucho mayor.

La influencia de la cadena principal del polímero durante el *poling* es con certeza un factor fundamental para tener una mayor eficiencia en la orientación: en el pB la concentración de cromóforos es mayor, lo que incrementa la intensidad de respuesta SHG y el doble enlace del pC aumenta el volumen libre y aporta rigidez a la cadena principal, lo cual, en contraste, disminuye apreciablemente la eficiencia total en la orientación.



**Figura III-25.** Variación temporal de la intensidad del SHG durante el proceso de *poling* comparando el comportamiento del pB vs pC.

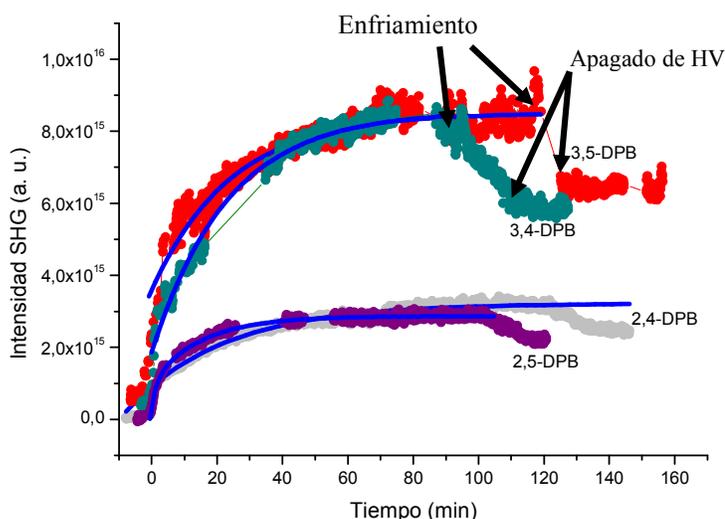
Para completar el estudio se realizó la dinámica de orientación a 4 isómeros, polímeros DPB. Los datos experimentales se muestran en la figura III-26 y su comparación en la figura III-27 junto con la función de crecimiento di-exponencial que describe su comportamiento durante el *poling in situ*.



**Figura III-26.** Evolución temporal de la señal de SHG durante el *poling in situ* de los polímeros dipropargiloxibenzoicos, corregido por el fotomultiplicador, los filtros ND y el espesor de cada película. La línea sólida en cada caso es la función di-exponencial que describe la dinámica durante el *poling in situ*.

Los valores para la función di-exponencial de cada polímero en el grupo de los dipropargiloxibenzoatos (DPB) se presentan en la tabla III-13.

Se puede apreciar la diferencia para  $\tau_1$  entre los isómeros que contienen una sustitución en posición 2 y los que la tienen en posición 3; los isómeros 2,4 y 2,5 tienden a alcanzar una primera saturación en un periodo de tiempo menor que los isómeros 3,4 y 3,5, como se puede observar en los esquemas de la figura III-28. Los polímeros 3,4 y 3,5 mantienen más alejado al cromóforo de la cadena principal, lo cual le da mayor libertad de movimiento y, por lo tanto, llevará mayor tiempo llegar a una configuración estable.



**Figura III-27.** Comparación de la variación temporal de la intensidad del SHG durante el proceso de poling para los 4 isómeros DPB.

En el caso de  $\tau_2$ , en todos los materiales, se observan tiempos grandes, comparados con los de los benzoatos y los cinamatos, ya que en estos últimos, el cromóforo se encuentra enlazado a la cadena principal a ambos extremos (colorante RD 19) di-sustituido; es decir, el cromóforo es parte de la cadena principal y en los DPB el cromóforo se encuentra como grupo colgante (colorante RD 13) mono-sustituido y esto le da mucha más libertad de movimiento. Otro factor importante es que los grupos éter unidos a los anillos aromáticos en la cadena principal en los DPB permiten el giro. Ambos factores inducirán a un periodo de tiempo considerablemente largo antes de llegar a una configuración estable en dirección del campo eléctrico E.

**Tabla III-13.** Constantes para la ecuación III-5 para los polímeros dipropargiloxibenzoicos.

Polímeros	Constantes de tiempo		Límites de saturación ( $\times E^{15}$ )	
	$\tau_1$	$\tau_2$	$P_1$	$P_2$
<b>2,5 DPB</b>	1.60	15.49	0.67	1.81
<b>2,4 DPB</b>	11.11	50.52	0.97	1.67
<b>3,4 DPB</b>	23.16	23.16	3.35	3.35
<b>3,5 DPB</b>	26.12	22.29	2.46	2.46

Cabe recordar que los resultados obtenidos hasta el momento describen el fenómeno de orientación con luz polarizada PP a un ángulo fijo de  $50^\circ$ , por lo que la disposición de los resultados es de la misma tendencia para la respuesta en el coeficiente  $d_{33}$ , como se discutirá más adelante.

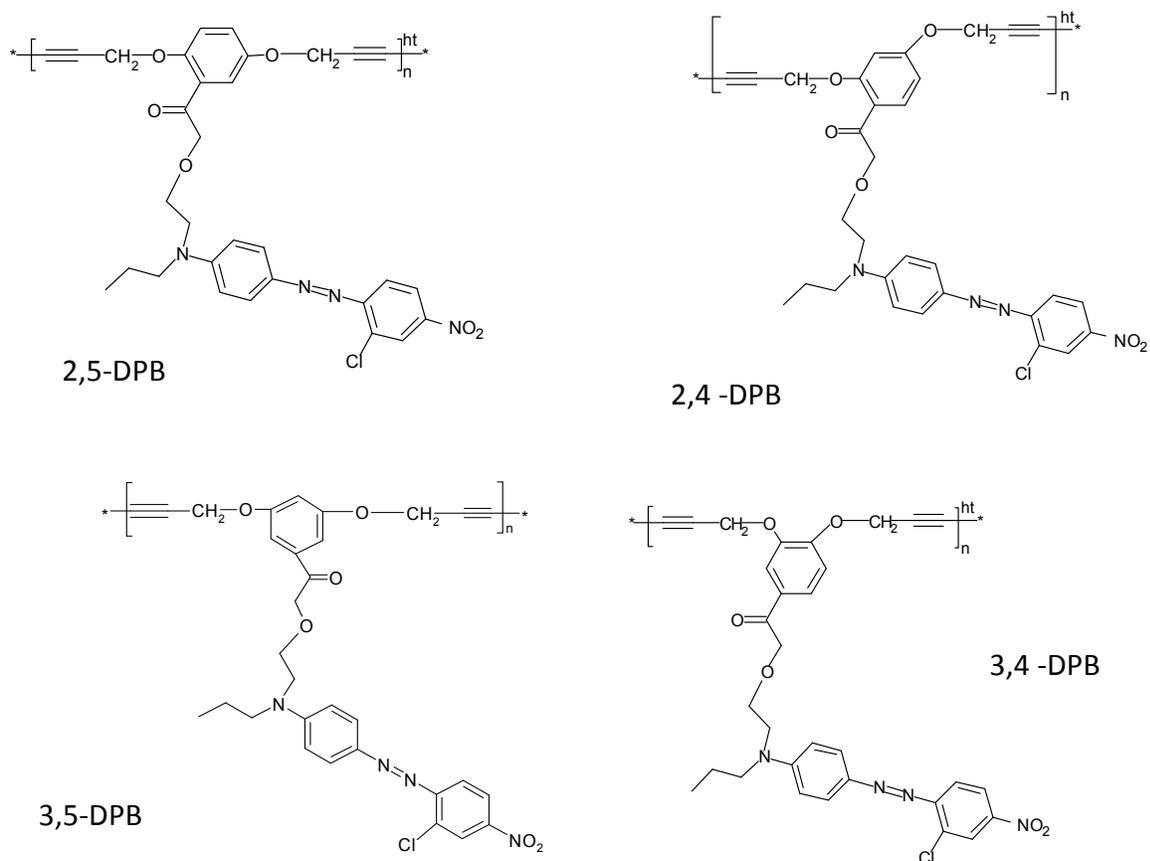


Fig III-28. Estructura molecular de los 4 isómeros DPB.

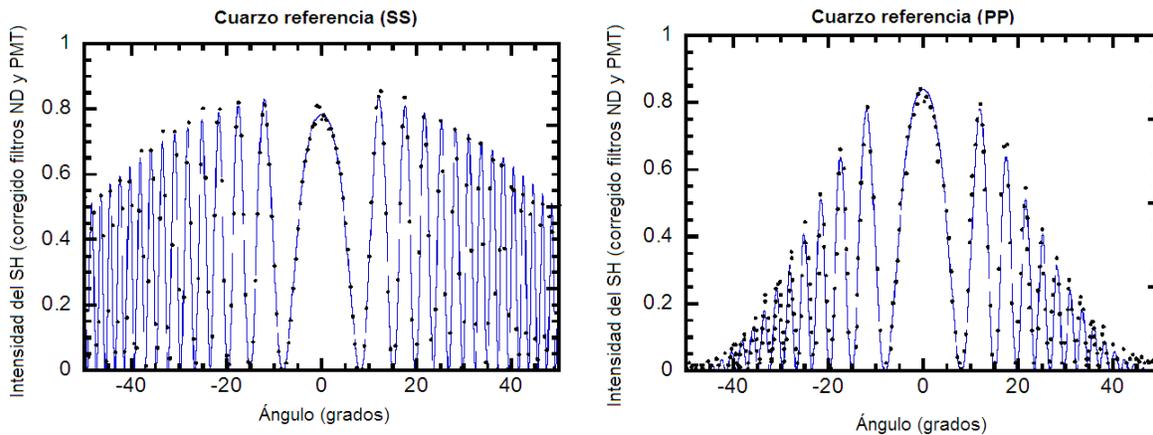
En los polímeros DPB una forma de reducir los tiempos de saturación se logra mediante la incorporación de grupos funcionales rígidos en la cadena principal, reduciendo así los movimientos de tipo  $\beta'$  y  $\alpha$ . La rigidez de cadena también ayudara a tener Tg's más altas; dicho trabajo se está realizando en colaboración con la Universidad de Sonora y se han desarrollado, al momento, estudios de orientación mediante descarga corona y relajación<sup>[13-14]</sup>. En dichos trabajos se incorporan naftalenos en la cadena principal con cromóforos mono-sustituídos (RD13 y RD1) y di-sustituídos (RD19).

El aumento de rigidez en la cadena aumenta la Tg hasta alcanzar temperaturas de alrededor de 135°C (Tg promedio de los DPB = 100°C). Estos polímeros tienden a disolverse en menor grado y los parámetros de orden ( $\phi$ ) obtenidos son de alrededor de 0.2, que son propiedades deseables en materiales para aplicaciones en fotónica.

Lo anterior demuestra que se trata de polímeros más rígidos y hasta el momento sólo se puede decir, en cuanto a la orientación y la estructura de los compuestos, que los polímeros naftalénicos con cromóforos di-sustituídos presentan una tendencia baja a la desorientación, siendo más estables que los mono-sustituídos.

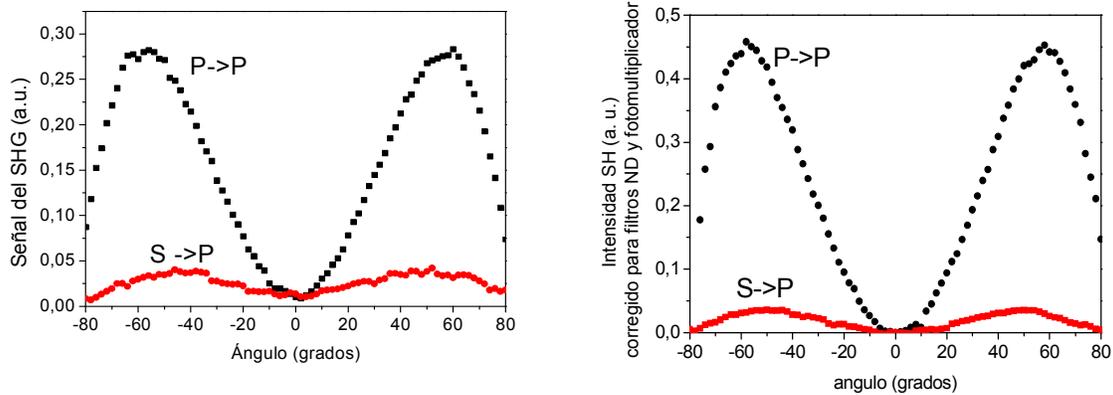
*Huellas de Maker*  
*(para todos los materiales en película spin-coating)*

Una vez obtenidas las películas orientadas se realiza un barrido desde un ángulo de -80 a 80 grados con una configuración P-> P y después S-> P para determinar el patrón de Huellas de Maker; se usó como referencia el cuarzo, en la figura III-29 se ilustra con una gráfica típica obtenida para el cuarzo.



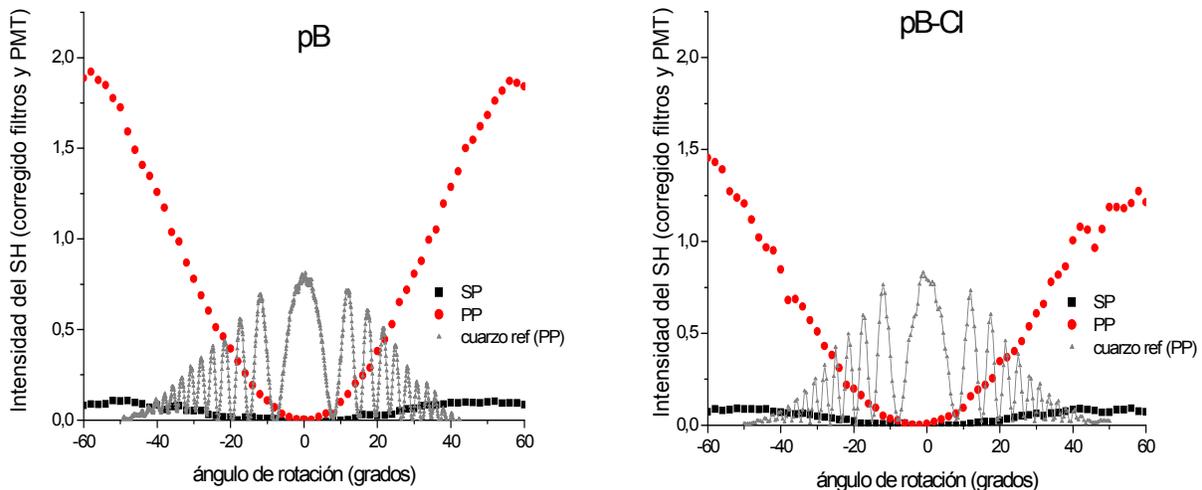
**Fig. III.29.** Huellas de Maker de la referencia (cuarzo) utilizando luz polarizada S y P, rotados desde -50° a 50°, corregidos para los filtros usados y la sensibilidad del foto-multiplicador (PMT) utilizado. Los puntos muestran los datos experimentales y la línea el ajuste matemático al experimento para las muestras sometidas a poling in-situ.

Para las películas poliméricas, en general, se obtienen gráficas como las mostradas en la figura III-30. Se puede observar que la corrección que se realiza por la atenuación de los filtros ND usados y el voltaje del PMT incrementan la intensidad de la señal por la muestra.

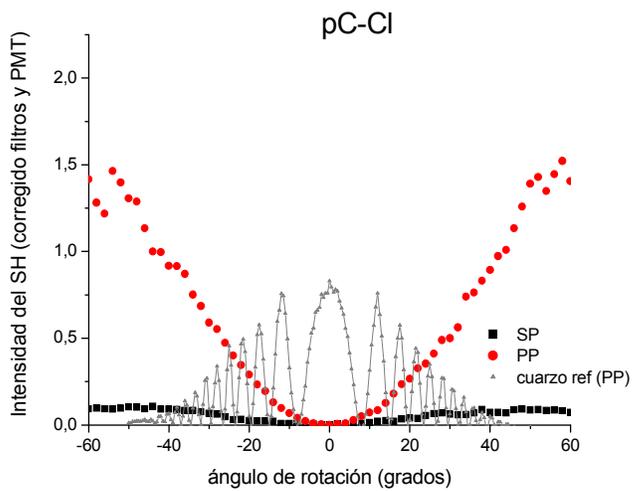
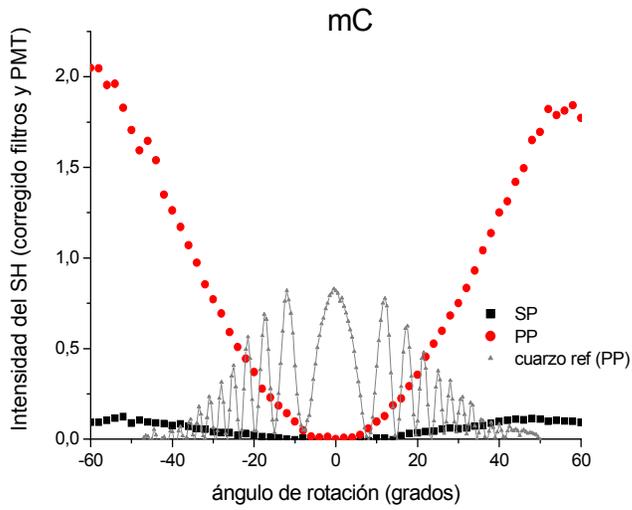
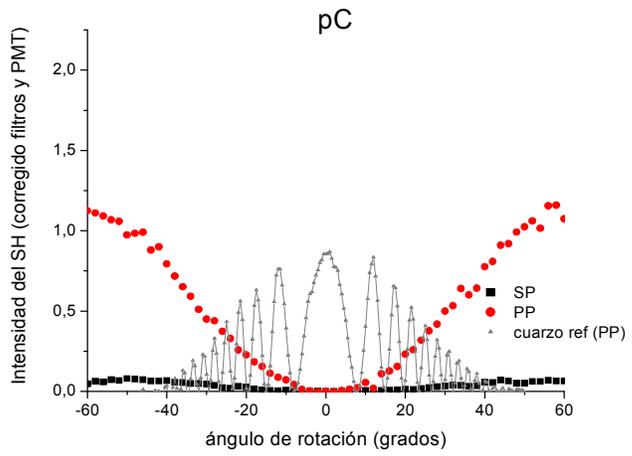


**Fig.III-30.** Datos experimentales de SHG obtenidos de una película delgada por medio de la técnica Huellas de Maker, izquierda datos obtenidos directamente del experimento, derecha datos corregidos por el los filtros ND usados y el voltaje del fotomultiplicador. Ambas mediciones con luz polarizada  $P \rightarrow P$  y  $S \rightarrow P$ .

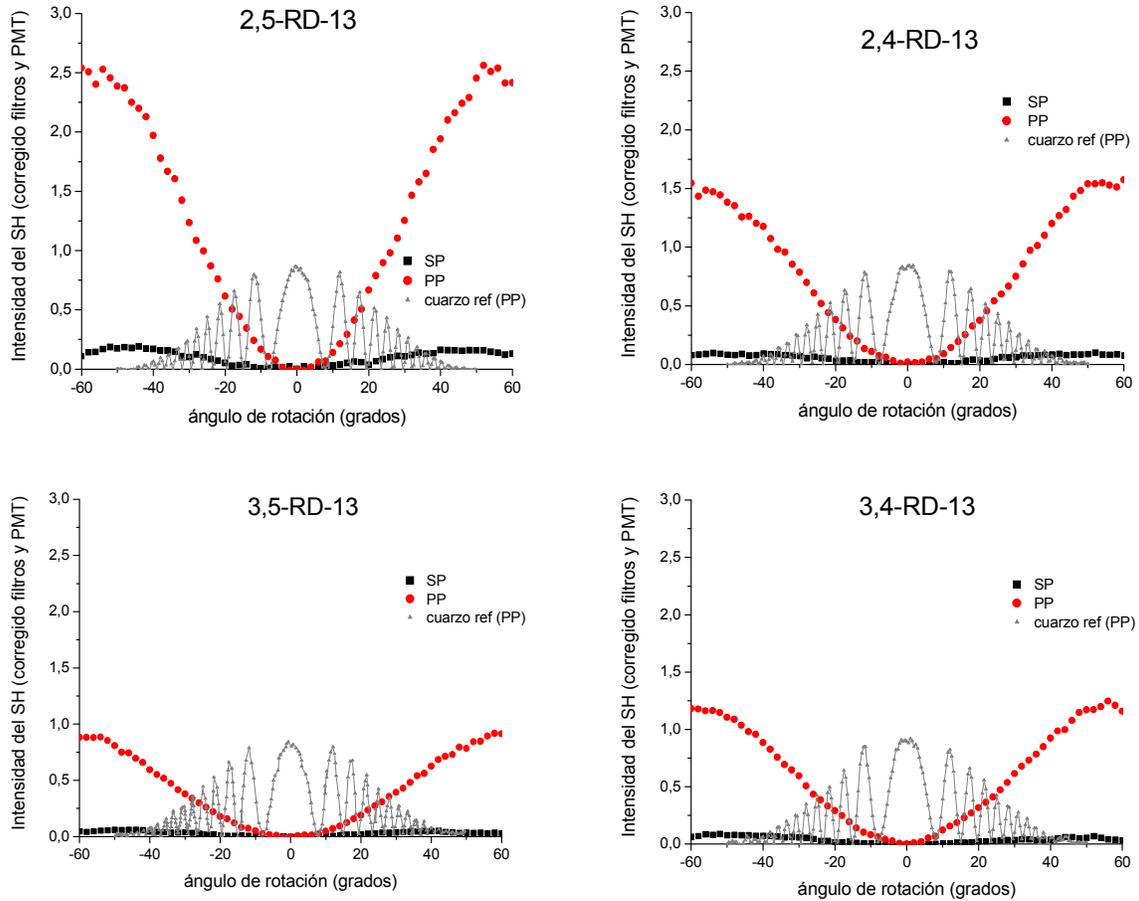
En las siguiente figuras (III-31, III-32, III-33) se muestra la comparación de la intensidad del SH generada por las películas poliméricas estudiadas con la generada por el cuarzo de referencia a las mismas condiciones experimentales, donde se puede apreciar que, en todos los casos, la intensidad de la respuesta ONL-2 es siempre superior a la generada por el cuarzo. Cabe señalar que los datos trazados han sido corregidos de acuerdo al voltaje utilizado en el fotomultiplicador (PMT) y los filtros colocados en cada experimento para tener una comparación real entre la muestra y la referencia; sin embargo, no se ha tomado el espesor de cada película, por lo que no se puede hacer una comparación entre las películas en estas gráficas.



**Fig.III-31.** Datos experimentales de SHG obtenidos de las películas delgada SC por medio de la técnica Huellas de Maker, para los polímeros benzoicos comparados con la respuesta con luz PP que da el cuarzo usado de referencia. Mediciones de las películas con luz polarizada  $P \rightarrow P$  y  $S \rightarrow P$ .



**Fig.III-32.** Datos experimentales de SHG obtenidos de películas delgadas SC por medio de la técnica Huellas de Maker, para los polímeros cinámicos comparados con la respuesta SHG con luz PP que da el cuarzo usado de referencia a las mismas condiciones. Mediciones de las películas con luz polarizada  $P \rightarrow P$  y  $S \rightarrow P$ .



**Fig.III-33.** Datos experimentales de SHG obtenidos de películas delgadas SC por medio de la técnica Huellas de Maker, para los polímeros DPB comparados con la respuesta SHG con luz PP que da el cuarzo usado de referencia a las mismas condiciones. Mediciones de las películas con luz polarizada  $P \rightarrow P$  y  $S \rightarrow P$ .

El espesor de las películas (tabla III-14) es un factor determinante en la respuesta y para realizar una comparación entre las películas de los diferentes grupos estudiados se trazaron las gráficas de

**Tabla III-14.** Datos experimentales de las películas delgadas obtenidas por SC, el índice de refracción se obtuvo por medio de elipsometría, la absorción por espectrofotométrica UV-vis y el espesor por perfilometría.

Polímero		Índice de refracción (n)		Absorción	Espesor (Å)
		532 nm	1064nm	532 nm	
p-cinamatos	pC	1.8034	1.6996	0.2503	1695
	mC	1.8579	1.7231	0.5890	2874
	pC-Cl	1.8151	1.8905	0.6173	2526
p-benzoatos	pB	1.8850	1.7310	0.1896	1411
	mB	1.8581	1.7128	¿?	1538
	pB-Cl	1.8210	1.7442	0.3096	1680
p-DPB	2,4 DPB	1.7090	1.7230	0.7663	2423
	2,5 DPB	1.7760	1.8090	0.9052	2737
	3,4 DPB	1.8840	1.8470	0.5532	1601
	3,5 DPB	1.8260	1.8210	0.4900	1472

la intensidad del SH con luz polarizada PP dividido cada una entre el espesor de la misma, en centímetros (cm), ver figuras III-34.

En el grupo de benzoatos se presenta una respuesta ONL-2 alta; en este grupo se encuentra el pB, dicho polímero es el que presenta la franja más intensa de todos los polímeros estudiados a, aproximadamente, 50° de rotación, por lo que se debe esperar un coeficiente  $d_{33}$  alto también.

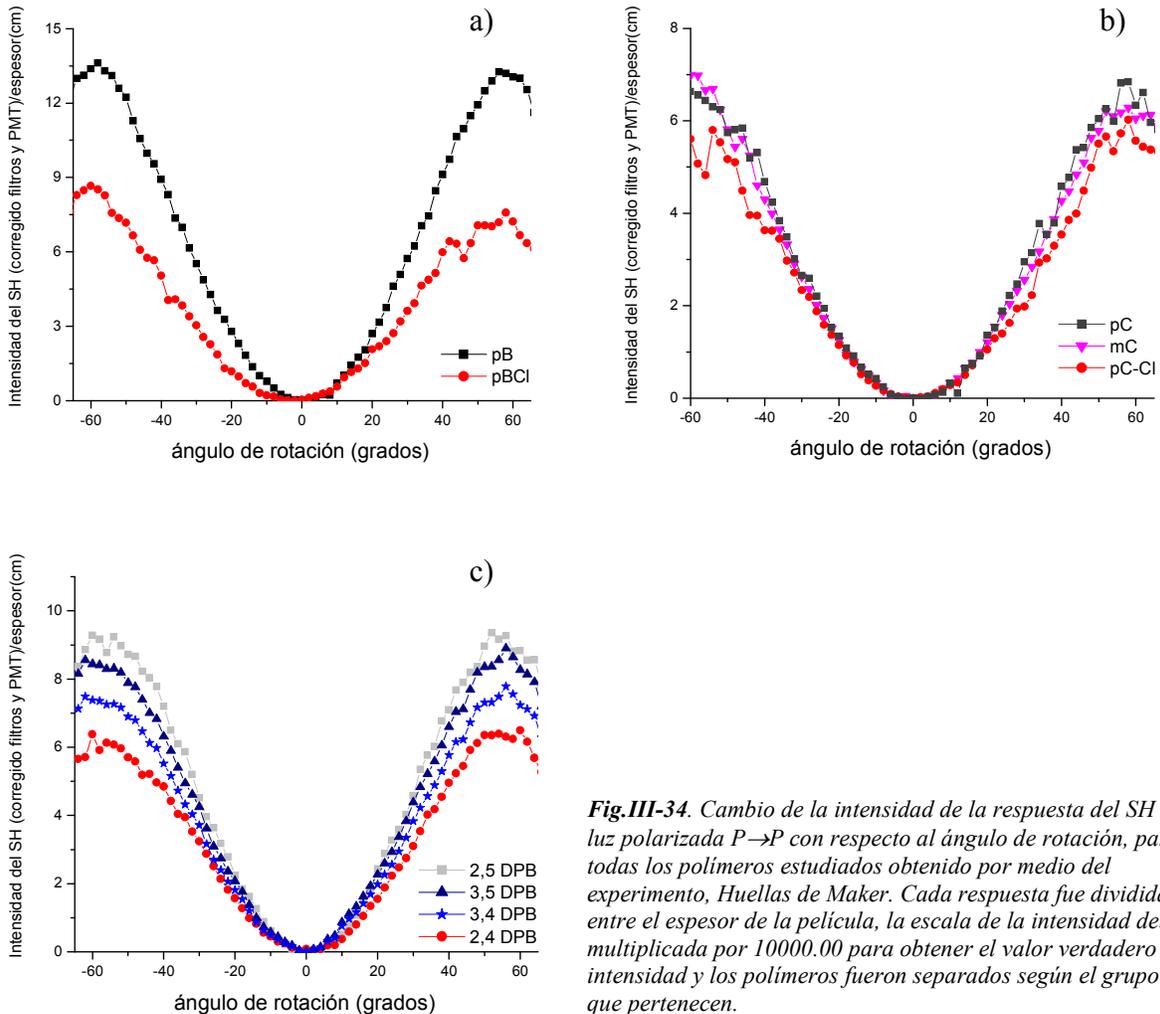
En los benzoatos, sólo fue viable obtener las gráficas de las franjas del pB y el pB-Cl, en el caso del mB la muestra se fracturó durante el experimento y, por razones de tiempo y disponibilidad de equipo, fue imposible obtener las franjas de Maker. Sin embargo, se puede hacer una discusión con los resultados obtenidos para el pB y pB-Cl.

Se puede observar en la figura III-34-a) que la respuesta se ve favorecida por la configuración estructural del pB, donde nuevamente se puede hacer un análisis de la estructura de ambos polímeros para explicar dicho comportamiento. La diferencia entre ambos polímeros es la existencia de un -Cl en el colorante pB-Cl: A diferencia del pB, el -Cl crea un impedimento estérico, impidiendo que los colorantes se mantengan cercanos unos de otros, dicho efecto puede ocasionar una distorsión del acomodo de los colorantes y por tanto afectar directamente en la creación de centros de simetría en el material, motivo por el cual la intensidad de la franja se ve disminuida considerablemente para el polímero pB-Cl.

Para el caso del grupo de los cinamatos (figura 34-III-b)), estos presentan una intensidad muy similar entre ellos; sin embargo, se puede observar una pequeña diferencia en el punto máximo de las intensidades de las franjas con una tendencia similar a la que se ha encontrado hasta ahora por la dinámica de orientación. Este tipo de polímeros contienen un doble enlace en la cadena principal, a comparación con los benzoatos, lo cual aporta una mayor estabilidad en los polímeros pero sacrifica en la intensidad de la franja, ya que una característica de este tipo de enlaces insaturados es que tienden a tener mayor rigidez y por tanto reducen la flexibilidad en la cadena. De esta forma, la orientación de los cromóforos se reduce significativamente y por lo tanto también la respuesta ONL-2. Sin embargo, el valor de los coeficientes se verá influenciado por otros factores como son índice de refracción y la absorción que presentan los materiales.

En el grupo DPB (figura 34-III-c) se observa que isómero 2,5 y 3,5 tienen una intensidad de respuesta muy similar, las más elevadas para este grupo y el polímero 2,4 presenta la menor de

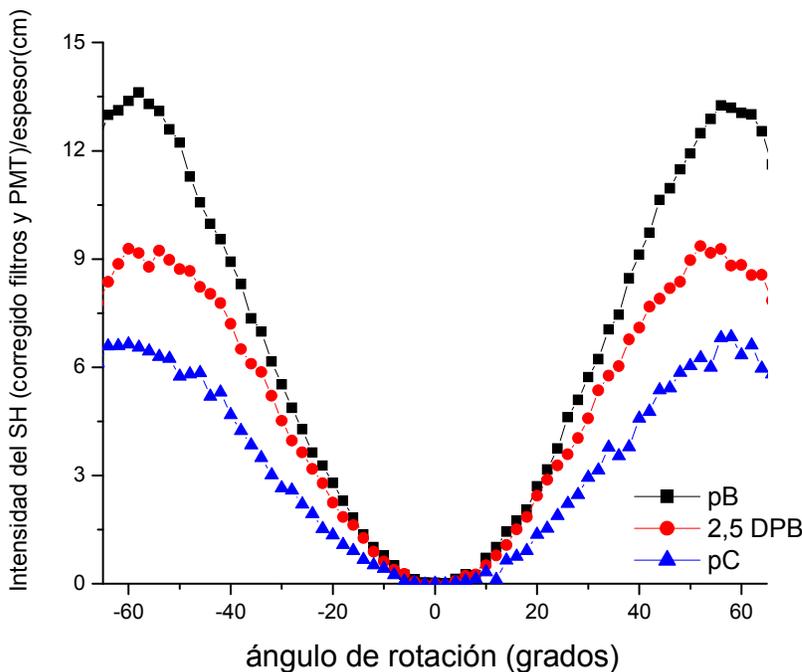
las intensidades de todos los polímeros estudiados junto con el pC-Cl. En este grupo un factor determinante, como se analizará más adelante, será la concentración de cromóforos por la configuración de la cadena polimérica.



**Fig.III-34.** Cambio de la intensidad de la respuesta del SH con luz polarizada P→P con respecto al ángulo de rotación, para todas los polímeros estudiados obtenido por medio del experimento, Huellas de Maker. Cada respuesta fue dividida entre el espesor de la película, la escala de la intensidad debe ser multiplicada por 10000.00 para obtener el valor verdadero de la intensidad y los polímeros fueron separados según el grupo al que pertenecen.

De cada uno de los tres grupos estudiados se eligió el polímero con las franjas más intensas, las cuáles se muestran en la figura III-35. Como se puede observar, el polímero con la franja más alta es el pB, siguiéndole el isómero 2,5-DPB y al final el pC, por lo que el pB aporta la configuración estructural más indicada para ONL-2. Si se observa en las figuras III-23 y III-28, las cadenas principales de estos tres polímeros son muy similares; la diferencia radica en como está colocado el colorante en el caso del 2,5-DPB y la adición de un doble enlace en el pC, comparándolos con el

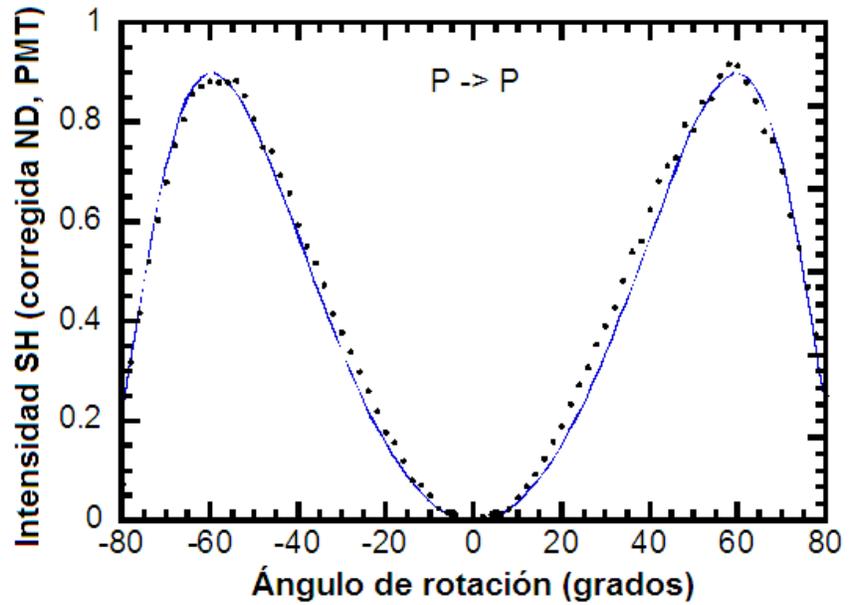
pB. La mono-sustitución del colorante en la cadena principal, como ya se mencionó, en el 2,5-DPB, aporta inestabilidad a la orientación de los cromóforos, por lo que la intensidad de la franja se verá disminuida en comparación con un polímero di-sustituido (como por ejemplo pB). En el caso del pC la presencia del doble enlace en la cadena principal aporta estabilidad en el polímero, pero sacrifica en la intensidad de la franja y la concentración de cromóforos será ligeramente menor en comparación con el pB. De esta forma la orientación de los cromóforos se reduce significativamente y por lo tanto también la respuesta ONL-2.



*Fig. III-35. Cambio de la intensidad de la respuesta del SH con luz polarizada P→P con respecto al ángulo de rotación de los polímeros que presentaron mayor intensidad, obtenido por medio del experimento Huellas de Maker. Cada respuesta fue dividida entre el espesor de la película, la escala de la intensidad debe ser multiplicada por 10000.00 para obtener el valor verdadero de la intensidad y los polímeros fueron separados según el grupo al que pertenecen*

Mediante el ajuste del modelo matemático a los datos que formulan y proponen Herman y Hayden<sup>[15]</sup> (teoría HH), ver figura III-36, se obtienen los coeficiente del segundo armónico. Dichos resultados son mostrados en la tabla III-15, en donde por medio de dicho modelamiento de las franjas obtenidas para cada polímero estudiado se considera el efecto de absorción del material; la metodología matemática se expresa en el anexo III del presente trabajo.

**Fig.III-36.** Cambio de la intensidad de la respuesta del SH con luz polarizada  $P \rightarrow P$  con respecto al ángulo de rotación obtenido por medio del experimento Huellas de Maker. Los datos experimentales están representados por los puntos y la línea sólida representa el ajuste realizado por medio de la teoría HH<sup>[15]</sup>. Está gráfica se presenta a manera de ejemplo para demostrar el tipo de ajuste que se lleva a cabo. Con luz polarizada  $P \rightarrow P$  se obtiene el valor del coeficiente  $d_{33}$ .



En general, se puede observar la misma tendencia que se encontró con la dinámica de orientación para el coeficiente  $d_{33}$ : aquellos polímeros que presentaron una efectividad alta durante el *poling in-situ*, presentan también un coeficiente  $d_{33}$  alto con respecto al promedio encontrado en este trabajo.

Dado que en el cálculo de los coeficiente  $d_{33}$  y  $d_{31}$  se tomó en cuenta la absorción del polímero a una longitud de onda de 532nm (ver tabla III.14), los coeficientes de dicho polímero pueden ser superiores al promedio debido a la corrección que se hace por absorción, aunque el material presente una intensidad del SH media con respecto al promedio de las demás muestras. El otro parámetro que afecta directamente a los coeficientes del SH es el índice de refracción del material a ambas longitudes de onda 532nm y 1064nm.

Cabe señalar que la teoría HH considera no solo la absorción del material a la longitud de respuesta, en este caso 532nm, sino también la absorción a la longitud del haz fundamental; es decir, a 1064 nm, pero para el caso de los polímeros estudiados en el presente trabajo ninguno presenta absorción a 1064nm.

En el caso de los benzoatos, la tendencia permanece tanto en la dinámica como en la intensidad de las Huellas de Maker como en el cálculo del coeficiente  $d_{33}$ , dado que la diferencia en la intensidad es muy significativa entre los polímeros y eso se puede notar claramente en la intensidad de las franjas (figura III-34-a).

Para el grupo de los cinámicos, se había visto que los tres polímeros presentan una intensidad del SH con luz polarizada P→P similar; sin embargo, al realizar el cálculo del coeficiente  $d_{33}$  se ve que el pC presenta un valor mayor al del mC y el pC-Cl, esto puede ser debido a la corrección de la absorción y a los valores de los índices de refracción. Lo mismo sucede con los polímeros DPB, donde el polímero con mayor intensidad SH fue el 2,5 DPB y el que presenta mayor  $d_{33}$  es el 3,5 DPB. Esto se puede explicar por el índice de refracción que presenta este último, que es mayor y por tanto contribuirá positivamente en el valor del coeficiente  $d_{33}$  calculado.

**Tabla III-15.** Coeficientes ONL de segundo orden  $d_{33}$  y  $d_{31}$  obtenidos mediante el ajuste matemático de los datos experimentales obtenidos mediante la técnica de Huellas de Maker

Polímero		SHG		
		$d_{33}$ (pm/V)	$d_{31}$ (pm/V)	$d_{33}/d_{31}$
Poli-Cinamatos	pC	69.28	18.85	3.68
	mC	65.64	20.25	3.24
	pC-Cl	59.04	25.67	2.30
Poli-Benzoatos	pB	140.26	36.97	3.79
	mB*	123.5	--	--
	pB-Cl	49.91	29.68	1.68
Poli-DPB <sup>[16]</sup> Art. anexo	3,5 DPB	87.18	27.29	3.19
	3,4 DPB	74.50	31.59	2.36
	2,5 DPB	62.29	25.62	2.43
	2,4 DPB	54.10	18.82	2.87

\* parámetro estimado con la dinámica de orientación

El valor para el coeficiente  $d_{31}$  viene dado por el cromóforo en el plano xz por lo que, en general, se observarán valores más pequeños que el  $d_{33}$  que sólo toma en cuenta la respuesta en el plano z, mismo plano donde se propaga el haz de luz. Además debe tomarse en cuenta que cierta cantidad cromóforos en el polímero se encuentran orientados hacia una dirección diferente al plano perpendicular del sustrato, lo cuál se manifestará como una disminución de la respuesta ONL-2 neta.

Para poder explicar mejor las tendencias de los coeficientes del SH que se han presentado se explicará primero el comportamiento de los DPB con ayuda de análisis de la estructura química con cálculos teóricos.

La variación del coeficiente  $d_{33}$  no cambia proporcionalmente con el cambio en los coeficientes  $d_{31}$ ; incluso el polímero de mayor respuesta ONL-2 en el grupo DPB es el 3,5 DPB ( $d_{33}=87.18$  pm/V) y el polímero con mejor dinámica a la orientación es el 3,4 DPB.

Para explicar lo anterior se hace uso de la figura III-37, donde se muestran las estructuras poliméricas de los 4 isómeros estructurales del grupo de DPB, con 10 unidades repetitivas; la geometría se optimizó por medio de cálculos teóricos utilizando modelos mecánicos moleculares clásicos con campos de fuerza universal (UFF)<sup>[17, 18]</sup>.

La tendencia en la razón  $d_{33}/d_{31}$  de los cuatro isómeros es la siguiente (ver tabla III-15, con los valores de  $d_{33}/d_{31}$ ):

$$3,5\text{-DPB} > 2,4\text{-DPB} > 2,5\text{-DPB} > 3,4\text{-DPB}$$

Si se tuviera la cadena principal totalmente recta, para los cuatro isómeros, la longitud de esta sería aproximadamente la misma para todos. Sin embargo, al realizar la optimización de la estructura se verifica que, dependiendo del isómero, la cadena principal tiende a formar una hélice debido al acomodo de los cromóforos en una geometría que provoque menor interacción de uno con otro (impedimento estérico), por lo que hay una reducción de la longitud de la cadena.

El orden decreciente de longitudes de cadena, según la optimización realizada, es el siguiente:

$$2,5\text{-DPB} > 2,4\text{-DPB} > 3,5\text{-DPB} > 3,4\text{-DPB}$$

Entre más contraída se encuentre la cadena principal, mayor será la concentración de cromóforos y, por lo tanto, aumentará la densidad de colorante en una misma superficie de la siguiente forma:

$$3,4\text{-DPB} > 3,5\text{-DPB} > 2,4\text{-DPB} > 2,5\text{-DPB}$$

Esto explica el aumento de la relación  $d_{33}/d_{31}$ . Sin embargo, si la tendencia de SHG aumentase con el aumento de la densidad de cromóforos, el mejor isómero para ONL-2 sería el 3,4, que no es el caso, ya que el isómero con mayor  $d_{33}$  es el 3,5.

Como se mencionó antes, uno de los requisitos indispensables para tener una respuesta ONL de segundo orden es que los materiales sean sistemas sin centros de simetría, dado que las respuestas se pueden cancelar dentro del mismo material. Al realizar la orientación de los cromóforos con un campo eléctrico (*corona poling*) se espera que los cromóforos se alineen a la misma dirección del campo, como lo muestra la figura III-38.

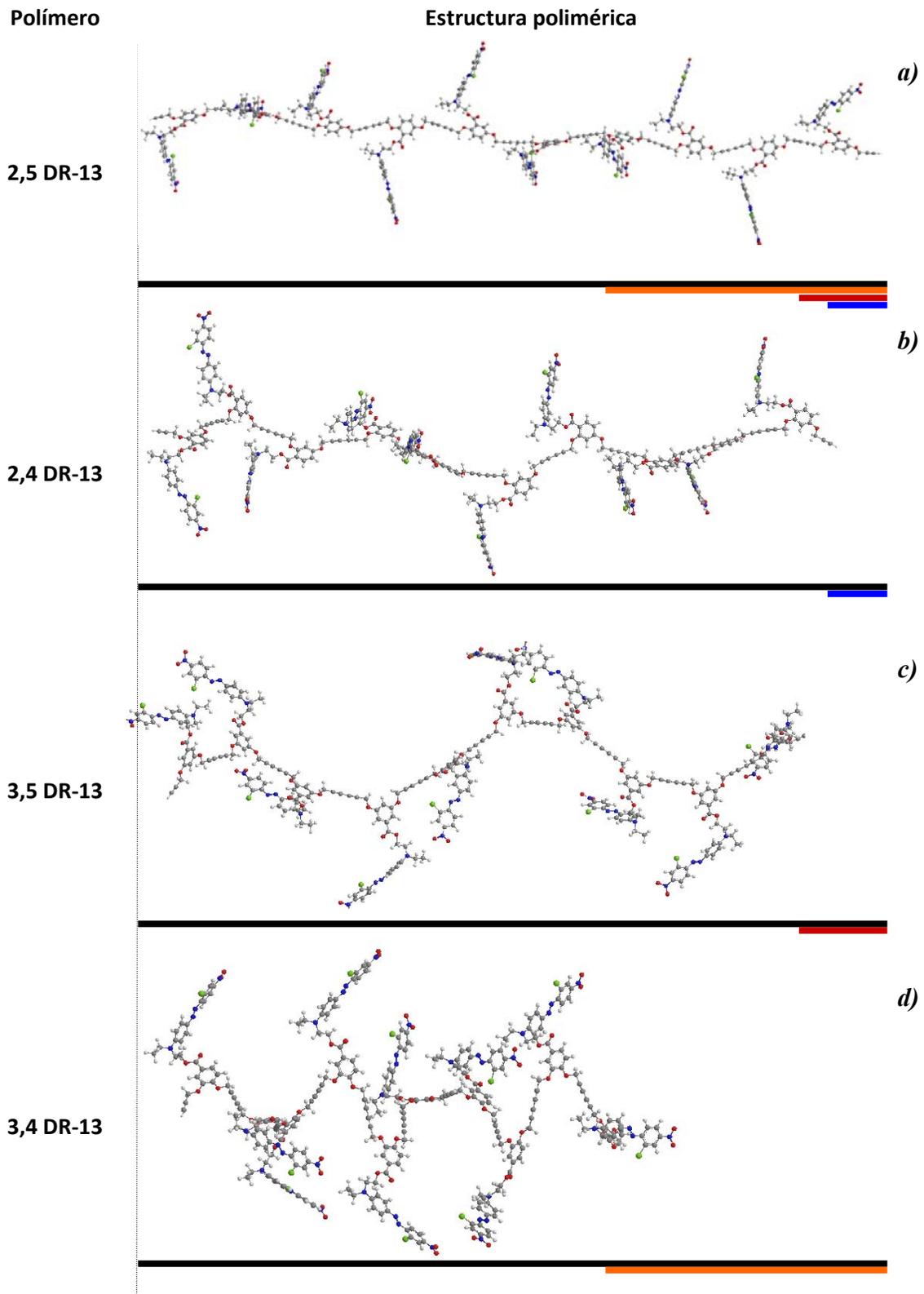
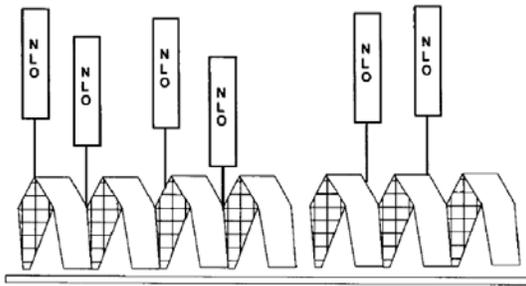


Figura III-37. Estructuras poliméricas de los 4 isómeros DPB, con 10 unidades repetitivas, optimizadas teóricamente con modelos mecánicos moleculares clásicos con campos de fuerza universal (UFF)

En el caso del isómero 3,4 la hélice se contrae demasiado (figura III-37-d) y el alineamiento de todos los cromóforos en una misma dirección es muy difícil (figura III-38) por las mismas repulsiones entre cromóforos y la tensión de la cadena principal, por lo que los cromóforos tenderán a acomodarse hacia la dirección donde tengan menor interacción uno con otro. Así, en resumen, en el caso del isómero 3,4 se trata de un material que contiene algunos centros de simetría, disminuyendo la respuesta ONL-2, lo cual se confirma con el valor de  $d_{31}$ , que es el mayor de los cuatro isómeros y que significa que en una dirección XY tiene cromóforos que presentan una respuesta.

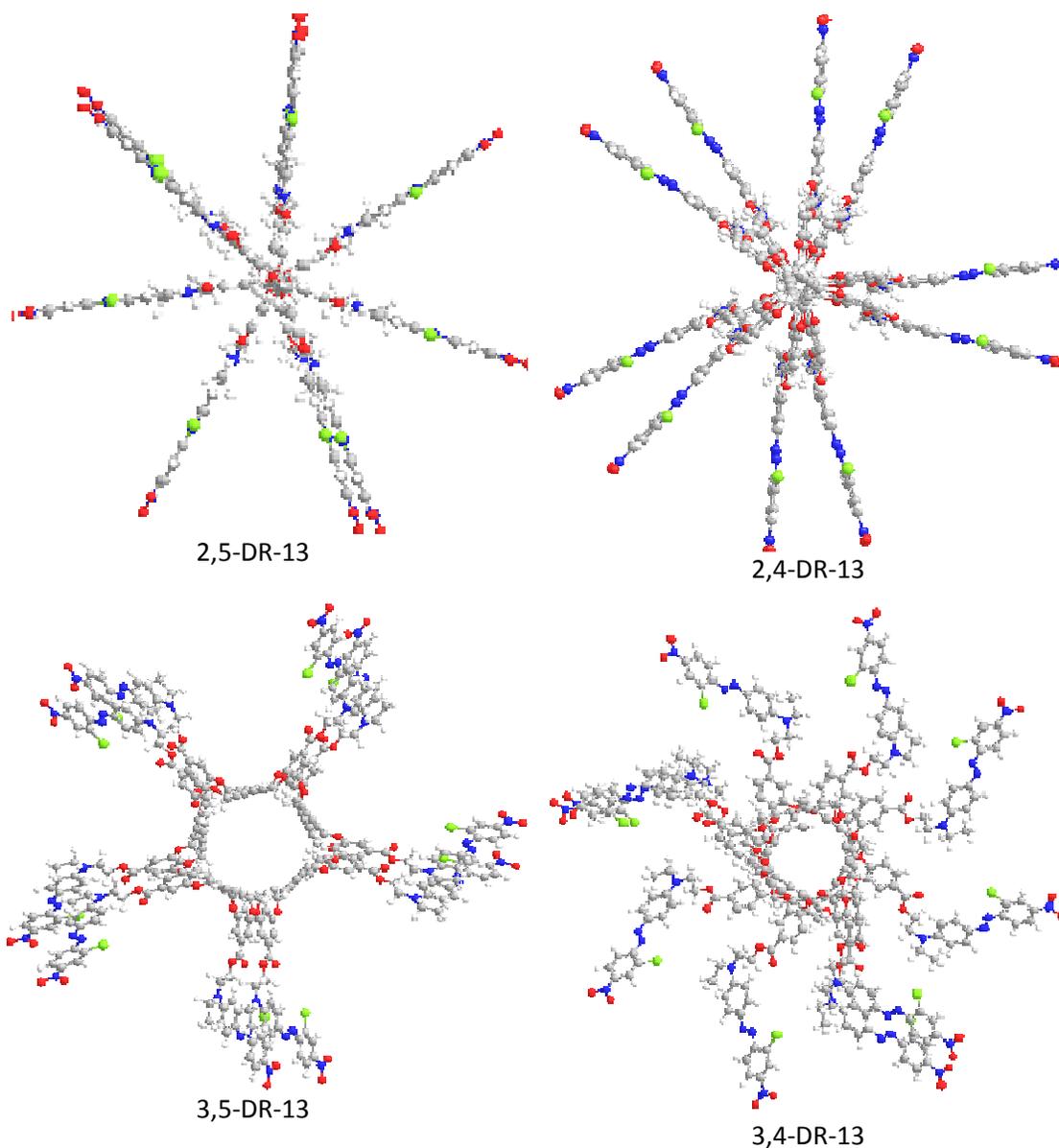
Además, algo que se pudo observar es que al retirar el campo eléctrico del poling *in-situ*, en el polímero 3,4, (ver figura III-24) se observó una disminución mayor de la intensidad del SHG que en el isómero 3,5, lo cuál también demuestra una relajación de la molécula al retirarle la tensión.

La organización de los cromóforos en cada isómero DPB se puede observar desde una vista axial en la figura 39-III, donde es clara la distribución de los colorantes según la hélice que forma cada isómero; el isómero 3,4 DPB presentará mayor dificultad para organizar los polímeros en una misma dirección cuando se realice la descarga corona.



**Figura III-38.** Representación esquemática de la cadena principal de los polímeros en forma de hélice con los cromóforos alineados con el campo<sup>[19]</sup>

Siguiendo este patrón de comportamiento, se puede concluir con lo anterior, que los valores mayores de la relación  $d_{33}/d_{31}$  serán aquellos que logren tener una configuración estructural que permita a la mayoría de sus cromóforos en un solo sentido y que presenten cierta estabilidad con dicha configuración.



**Figura III-39.** Proyecciones de Newman de los cuatro isómeros de DPB, obtenidos a partir de cálculos teóricos.

Hasta el momento el pB sigue siendo un polímero con la mejor respuesta ONL-2, debido a su estructura molecular.

La incorporación de un átomo de Cl al cromóforo disminuye tanto la velocidad de orientación como la intensidad del coeficiente  $d_{33}$ . Esta influencia se pudo observar para ambas familias de benzoatos y cinamatos.

La sustitución del colorante RD19 en posición *meta*- no es favorable para la orientación ni para la respuesta ONL-2, debido a que la cadena principal sufre una modificación, comparada con las

sustituciones en posición *para*-, que no permiten el acomodo de los cromóforos hacia un mismo sentido; además, existe un aumento del volumen libre entre los colorantes y, por lo tanto, en la libertad de movimiento de los mismos en los polímeros cinámicos y benzóicos.

A manera de resumen, en ambos casos, la inserción de Cl (pB-Cl y pC-Cl) y la sustitución *meta*- en mB y mC, provocan un aumento en el coeficiente  $d_{31}$  comparados con los polímeros en posición *para*- pB y pC.

## Referencias

---

- <sup>1</sup> S. R. Marder, J. E. Sohn and G. D. Stucky; "Materials for nonlinear Optics, Chemical perspectives"; American Chemical Society, series 455, Washington, DC (1991).
- <sup>2</sup> T. Clark. *A Handbook of Computational Chemistry*. Wiley, 1985.
- <sup>3</sup> <http://openmopac.net/manual/>
- <sup>4</sup> J. J. P. Stewart. *J. Comp. Chem.*, **10**, (1989), 209.
- <sup>5</sup> D. Kanis, M. Ratner and T. Marks, *Chem. Rev.* **94**, (1994), 239.
- <sup>6</sup> Yoshimura, T. *Phys. Rev. B*, **40**, (1989), 6292.
- <sup>7</sup> H. Gojzewski, A. Richter, D. Wrobel, A. Apostoluk, P. Siejak, P. Raimond, *Surface Science*; **603**, (2009), 237.
- <sup>8</sup> S. Martín et al., *Journal of Colloid and Interface Science* **308**, (2007), 239.
- <sup>9</sup> W. Jones, *Organic Molecular Solids, Properties and Applications*; CRC Press, EUA. (1997)
- <sup>10</sup> Seymour, Ch. E. Carrahers; *Polymer Chemistry*; Marcel Dekker, Inc.; New York (2003).
- <sup>11</sup> F. Kajzar and R. Reinisch, "Beam Shaping and Control with Nonlinear Optics", Series B: Physics Vol. **369**, NATO ASI Series, Plenum Press, NY and London (1998), 119.
- <sup>12</sup> Kajzar. F., Noël C. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **8**, (1998), 247.
- <sup>13</sup> Navarro R E; Armenta-Villegas L, Pérez-Martínez A. L., Beristain M F and Ogawa T; *Polymer Bulletin*; **58**, (2007), 757. (artículo anexo)
- <sup>14</sup> R E Navarro, L Armenta-Villegas, A L Pérez-Martínez, M F Beristain, T. Ogawa; *Designed Monomers and Polymers*, **12** (6), (2009), 533. (artículo anexo)
- <sup>15</sup> W. N. Herman, L. M. Hayden; *J. Opt. Sic. Am. B*; **12** (1995); 416-427.
- <sup>16</sup> A.L. Pérez-Martínez, T. Ogawa; *Optical Materials*; **31**, (2009), 912.
- <sup>17</sup> A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skid, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 10024.
- <sup>18</sup> C. J. Casewit, K. S. Colwell, and A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 10035.
- <sup>19</sup> Jos Hulshof, "Materials for Second Order Nonlinear Optics", Tesis Doctorado, University of Groningen, Holanda, (1995). <http://irs.ub.rug.nl/ppn/312843356>

## Capítulo IV: Conclusiones y Recomendaciones

- Fue posible realizar la síntesis del colorante *4-N, N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-azopiridina* (azp), el cuál tiene un carácter iónico y funcionalizó para obtener dos nuevos polímeros de tipo Y el *poli(pC-azp-IMe)* y el *poli(pB-azp-IMe)*.
- Mediante cálculos teóricos se pudo comparar el momento dipolar  $\mu$  y la hiperpolarizabilidad  $\beta$  entre el colorante rojo disperso 19 (RD19) y el azp; se encontró que el valor de  $\mu$  (RD19:  $2.56 \times 10^{-29}$  C·m, azp:  $3.84 \times 10^{-29}$  C·m) es mayor para el colorante iónico y que el producto  $\mu\beta$  (RD19:  $3.90 \times 10^{-46} \text{ cm}^5 \text{ D/esu}$ , azp:  $4.46 \times 10^{-46} \text{ cm}^5 \text{ D/esu}$ ) es mayor que el de RD-19 por lo que es de esperarse que el colorante azp sea más eficiente para ONL-2.
- Fue imposible orientar mediante corona *poling* las películas obtenidas por *spin-coating* dada la naturaleza iónica de los polímeros, por lo que se utilizó la técnica *Langmuir-Blodget* (LB) para producir las películas de tipo Z. Se obtuvieron películas de hasta 40 capas sobre vidrio.
- Se encontró que existen interacciones entre las cadenas poliméricas iónicas (agregados H) que perjudican la construcción de las películas LB, obteniéndose materiales con ciertos centros de simetría y afectando la respuesta de ONL-2. Se obtuvieron micrografías por medio de la técnica AFM que revelan una topografía granular característica de este tipo de agregados y la obtención de una mejor topografía de las películas LB para el pC-azp-IMe en este tipo de películas.
- Para trabajos futuros con estos compuestos, es necesario verificar por microscopía en el ángulo de Brewster (BAM) y espectroscopía UV-visible la formación de agregados H en los polímeros iónicos, ya que fue evidente dicho proceso.
- Mediante la técnica Huellas de Maker se midió el máximo valor para el coeficiente electro-óptico,  $d_{33}$ , de películas LB con 20 capas, para ambos polímeros iónicos, siendo de alrededor de 162 pm/V.
- Con el fin de encontrar la relación que existe entre la estructura química y la respuesta ONL-2 se estudiaron diez polímeros más, los cuáles contienen algunas similitudes estructurales entre sí; se obtuvieron diversas respuestas y se interpretaron.

- Los polímeros se depositaron sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO, mediante la técnica de *spin-coating* y mediante *poling in-situ* se pudo establecer una dinámica de orientación para cada polímero.
- Por medio del parámetro de orden  $\phi$  se pudo determinar el grado de orientación de un estado relajado a un estado orientado. Sin embargo, un valor de  $\phi$  cercano a la unidad, no garantiza una respuesta favorable en ONL-2, como se pudo verificar para los isómeros DPB.
- Con la dinámica de orientación y el ajuste de una función di-exponencial de los datos experimentales se encontró que:
  - Los polímeros que contienen al cromóforo en posición *para*- presentan un tiempo menor para alinearse con el campo eléctrico (E) aplicado, en comparación con los que se encuentran en posición *meta*-, debido, principalmente, al volumen libre. A mayor volumen libre mayor tiempo de saturación.
  - La sustitución de un hidrógeno por un átomo de cloro reduce aun más el volumen libre y, por tanto, el tiempo en alcanzar el máximo de la intensidad de SH. Sin embargo, debido al impedimento creado por estos átomos, la eficiencia se ve disminuida. A Menor volumen libre menor tiempo de saturación, pero también menor eficiencia *pC-Cl* y *pB-Cl*.
  - La eficiencia de orientación para los cinamatos fue en orden decreciente  $pC > mC > pC-Cl$ ; en los benzoatos  $pB > mB > pB-Cl$ .
  - Haciendo una comparación entre el *pC* y el *pB*, el *pB* fue el más eficiente. El *pC* presentó una mayor rapidez para orientarse a las condiciones experimentales empleadas, debido a que tiene una cadena más rígida por el doble enlace, lo que reduce la posibilidad de movimiento; pero, a su vez, disminuye también la eficiencia de esta orientación. En conclusión, las estructuras rígidas se orientarán en menores tiempos que las flexibles, pero sacrificando el grado de orientación.
  - Es necesario buscar el equilibrio entre estabilidad, movilidad con respecto de la estructura química y propiedades del material para obtener un  $d_{33}$  óptimo.
  - Se estudiaron 4 isómeros DPB a las mismas condiciones experimentales y presentaron mayores tiempos de saturación y menor eficiencia al orientarse que los cinamatos y benzoatos, debido a que el cromóforo se encuentra como grupo colgante (colorante RD-13) mono-sustituido. Esta condición le da mucha más libertad de movimiento al colorante y la cadena principal presenta una mayor flexibilidad.
- Es recomendable realizar el mismo estudio para películas entrecruzadas, sobre todo en los polímeros DPB, esto ayudaría a disminuir los tiempos de saturación debidos a movimientos  $\alpha$  y a que la eficiencia de orientación aumente.
- Los estudios realizados por medio de la técnica de Huellas de Maker revelan lo siguiente:

- Todos los polímeros estudiados presentan una mayor intensidad en los picos máximos de las franjas que presenta el cuarzo que se usa como referencia.
  - Las franjas más intensas de cada grupo estudiado la presentaron los siguientes polímeros:
    - pB
    - 2,5 DPB
    - pC
  - Donde el pB fue el polímero que presentó el valor más elevado de la respuesta SH en, aproximadamente, 50° de rotación.
  - Al agregar un doble enlace en la cadena principal en el pC, en comparación con el pB, se aumenta la rigidez de la cadena principal, pero se reduce la intensidad de la franja debido a la imposibilidad del polímero para orientar en un solo sentido a los cromóforos.
  - El 2,5 DPB presenta una intensidad de franja mayor que los demás isómeros DPB debido a que, junto con el 3,5-DPB, presentan una configuración estructural lineal que permite un mejor acomodo de los cromóforos en el polímero. Con respecto al pB, este presenta una franja de menor intensidad, debido a la orientación dimensional de los cromóforos del polímero, ya que estos se encuentran monosustituidos con alta libertad de movimiento, en comparación con los disustituidos.
- Fue posible realizar ajuste del modelo matemático a los datos que formulan y proponen Herman y Hayden (teoría HH) donde se contempla la absorción del material a la longitud de onda donde se produce el segundo armónico (532nm).
- Se obtuvieron los coeficiente del segundo armónico ( $d_{33}$  y  $d_{31}$ ) con la teoría HH y se encontró lo siguiente:
- Los valores más altos de  $d_{33}$  los presentaron los siguientes polímeros con una tendencia de decreciente como se muestra a continuación:
- $$pB > 3,5\text{-DPB} > pC$$
- El valor más alto para  $d_{33}$  se obtuvo para el pB con 140.3 pm/V, 87.18 pm/V para el 3,5 DPB y 69.28 pm/V para el pC.
  - La relación  $d_{33}/d_{31}$  mostró la siguiente tendencia  $pB > pC > 3,5\text{-DPB}$  con un valor máximo de 3.8 para el pB, 3.68 para el pC y 3.19 para el 3,5-DPB.

- Dado que la formulación matemática HH contempla una corrección por la absorción a 532nm y la magnitud del índice de refracción tanto a la longitud del haz fundamental (1064nm) y la longitud de onda del SH (532nm) en el caso del presente experimento se obtiene que, en el caso del 2,5 DPB y el 3,5 DPB, el polímero 3,5 DPB da una respuesta mayor al realizar los cálculos para obtener  $d_{33}$ .
- Mediante cálculos teóricos se pudieron optimizar las estructuras de las cadenas poliméricas de 10 unidades repetitivas para los 4 isómeros DPB, mostrando que la cadena polimérica tiende a formar hélices espaciales.
- Se encontró que la contracción de la hélice frena el alineamiento de todos los cromóforos en una misma dirección, debido a las repulsiones y la tensión de la cadena principal, por lo que los cromóforos tenderán a acomodarse hacia la dirección en la que se aumenta el valor de  $d_{31}$  y por tanto disminuyendo el valor de la relación  $d_{33}/d_{31}$ .
- Experimentalmente se encontró que el valor más grande de  $d_{31}$  (31.59 pm/V) para los isómeros DPB correspondiente al polímero 3,4-RD13, valor que coincide con la cadena más contraída debido a la formación de la hélice, según los cálculos teóricos realizados.

## **Anexo I: Espectros de IR y RMN**

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier (IR-TF) Nicolet 510P.

A su vez los espectros Resonancia Magnética Nuclear se obtuvieron en un Buker Avance 400 MHz.

Espectros de Infrarrojo (IR)

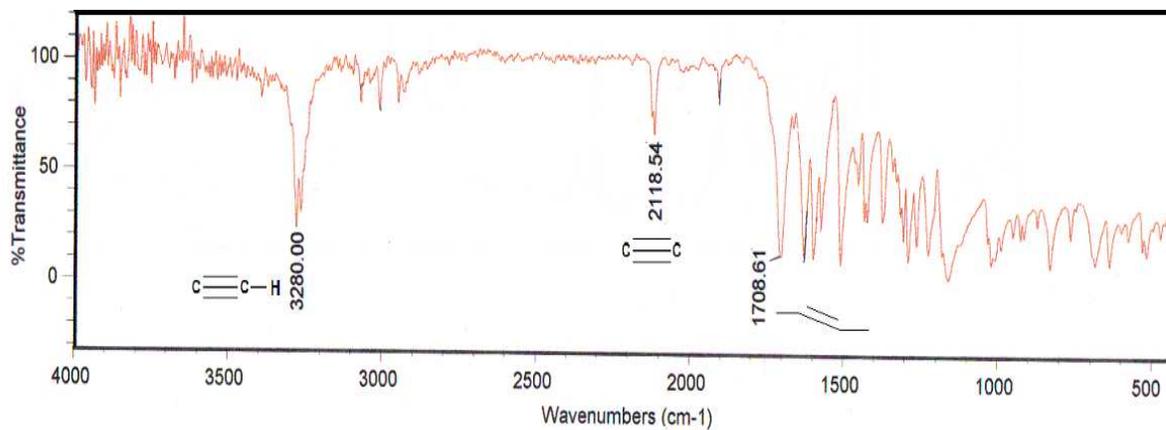
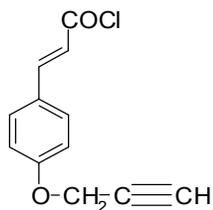


Fig. A1.1: Espectro de infrarrojo del ácido p-propargiloxicinámico (pC)

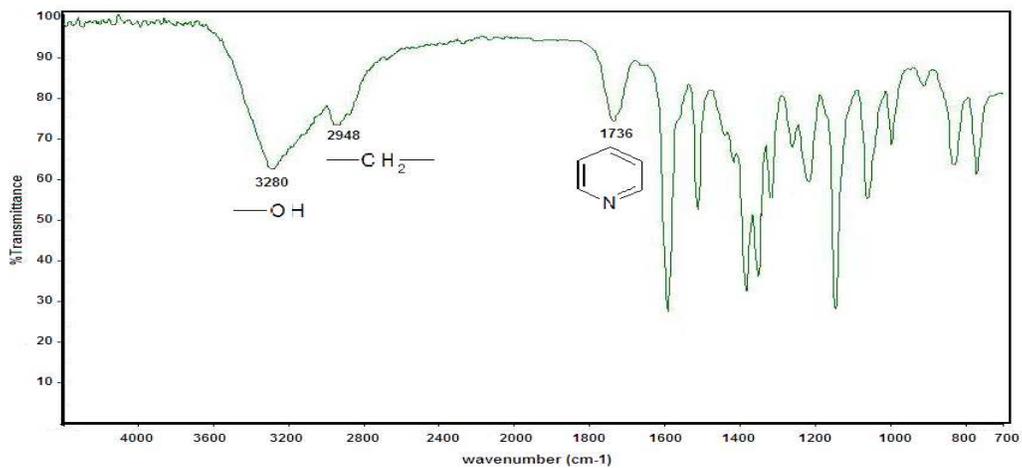
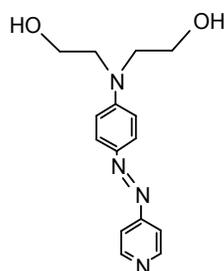


Fig. A1.2: Espectro de infrarrojo del 4-N, N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-azopiridina (azp)

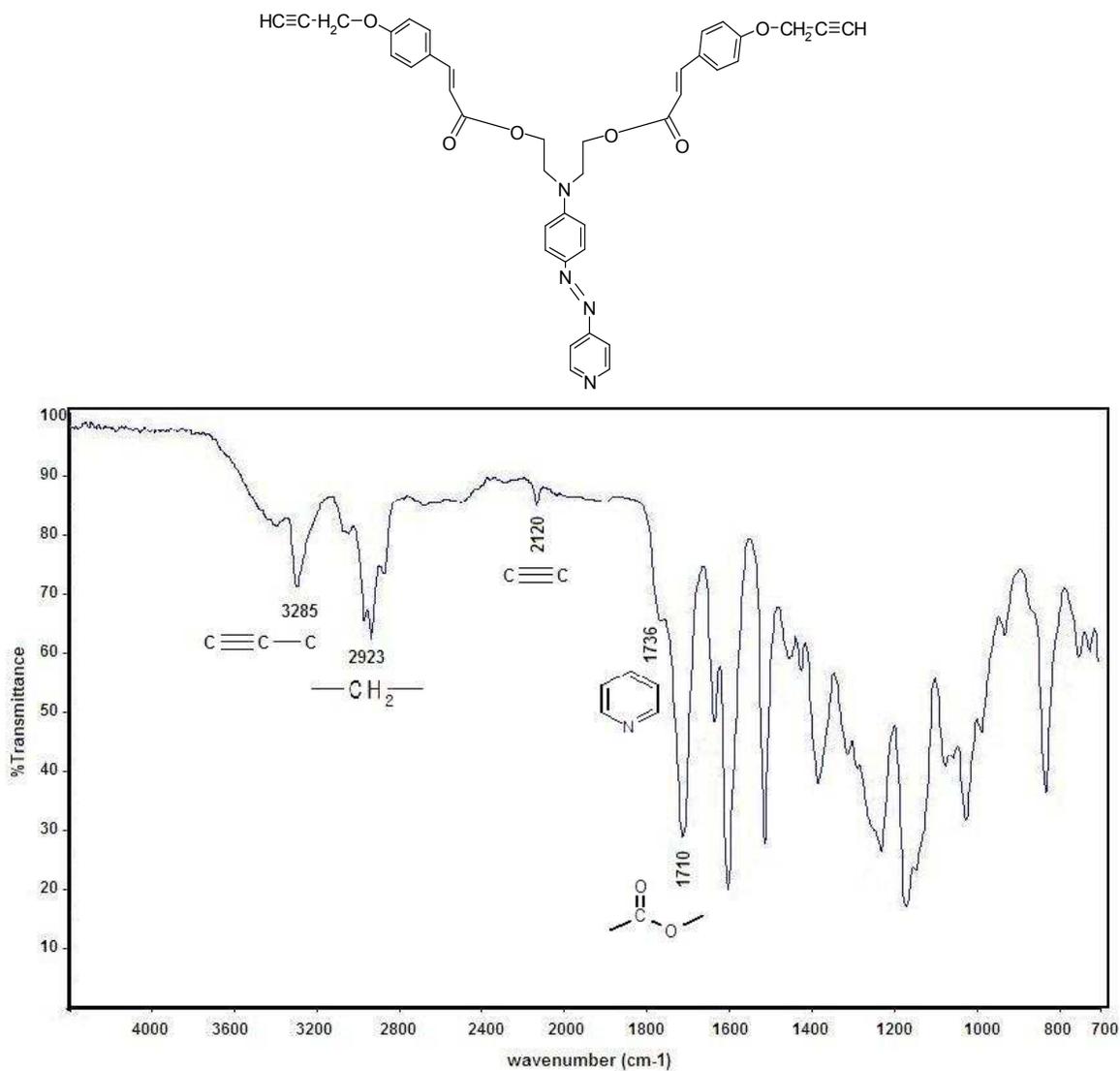


Fig. A1.3: Espectro de infrarrojo del 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxycinamiloxi)-etil)-amino]-4'-azopyridin (**pCazp**)

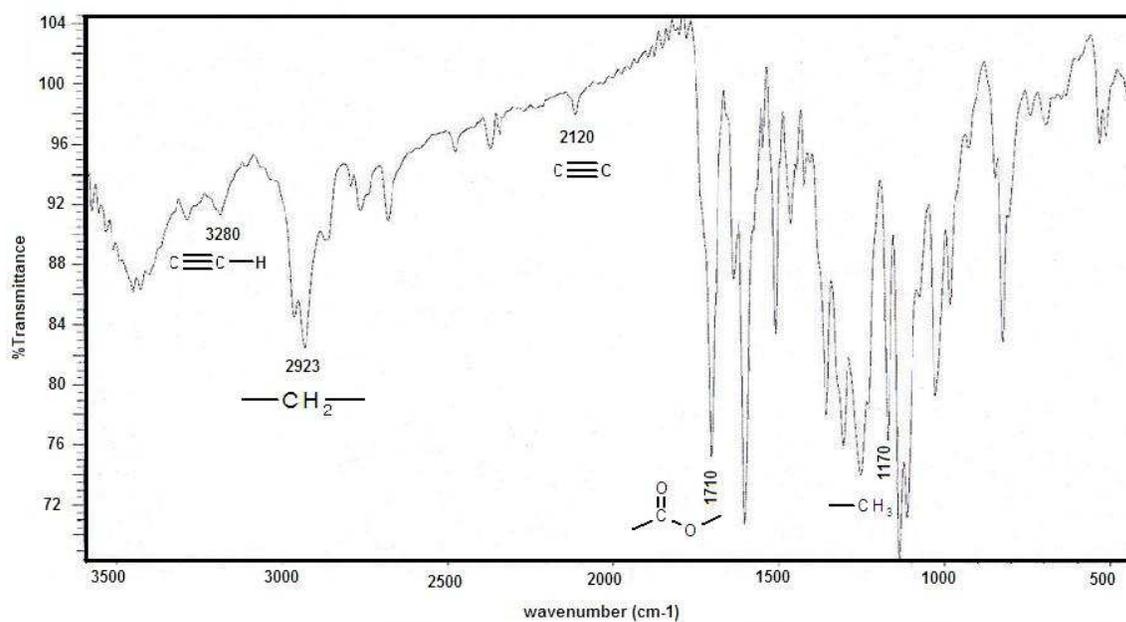
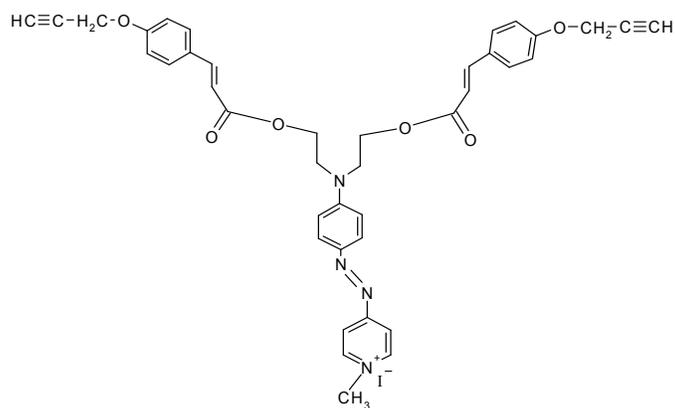


Fig. A1.4: Espectro de infrarrojo del monómero Ioduro de 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxycinamiloxi)-etil)-amino]-4'-metilazopiridina (**pCazpIME**)

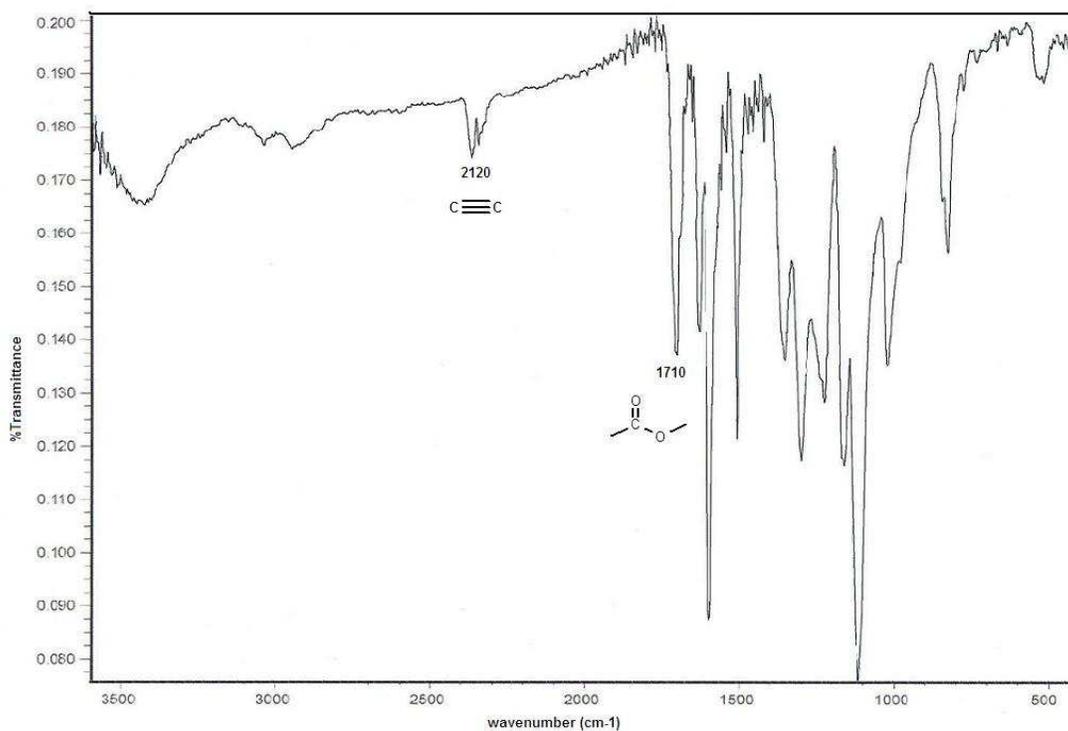
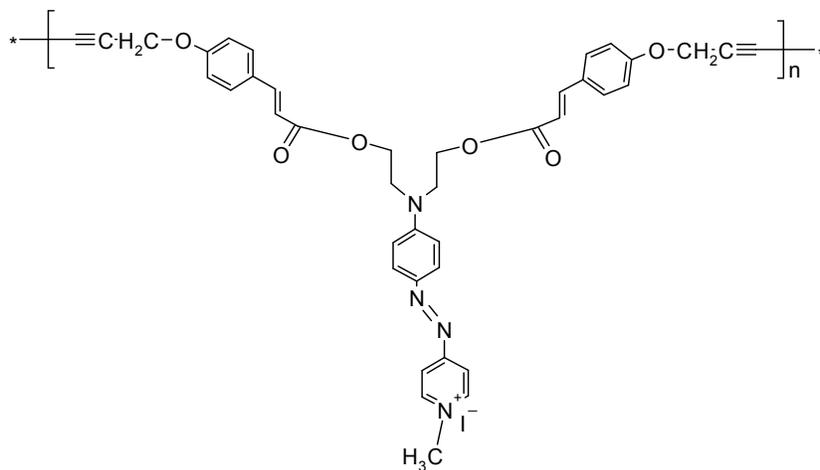


Fig. A1.5: Espectro de infrarrojo del polímero poli(Ioduro de 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxicinamiloxi)-etil)-amino]-4'-metilazopiridina) (**poli-pCazPIMe**)

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

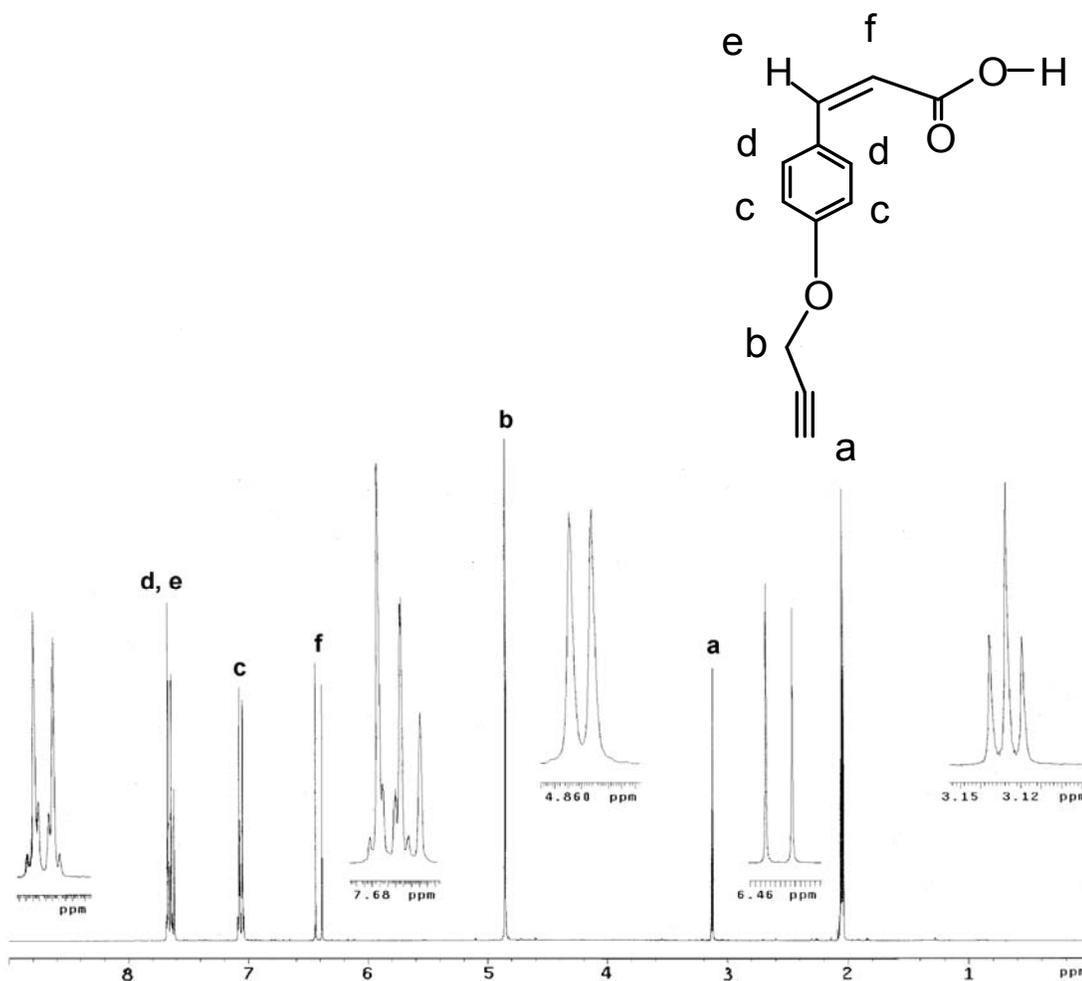


Fig. A1.6: Espectro de RMN-H del ácido p-propargiloxicinámico (pC)

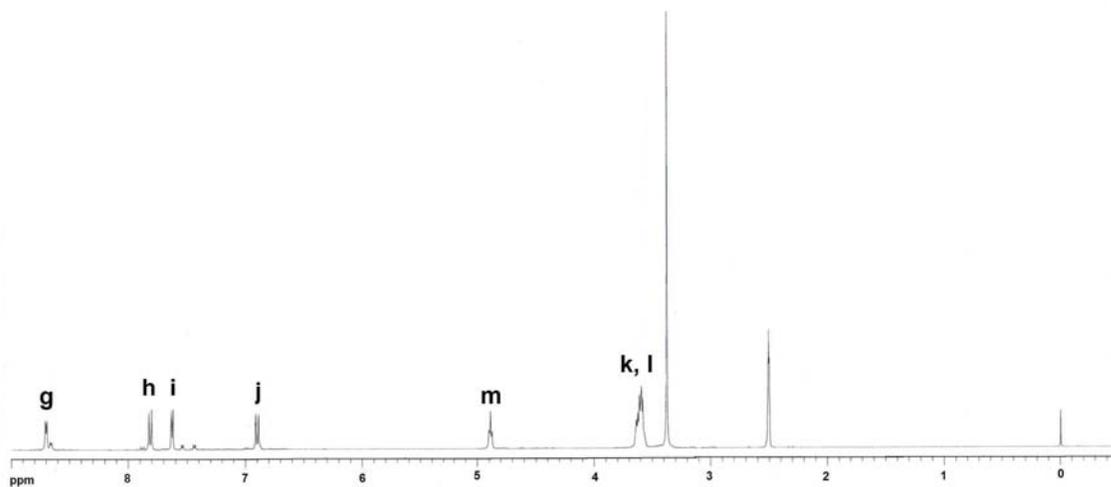
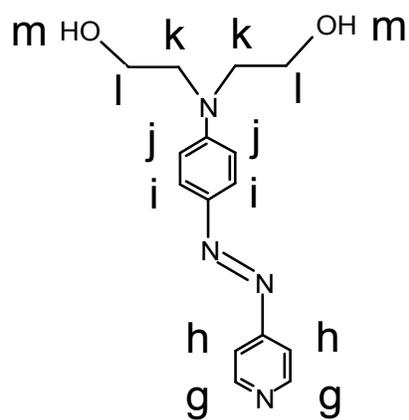


Fig. A1.7: Espectro de RMN-H del 4-N, N-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-azopiridina (azp)

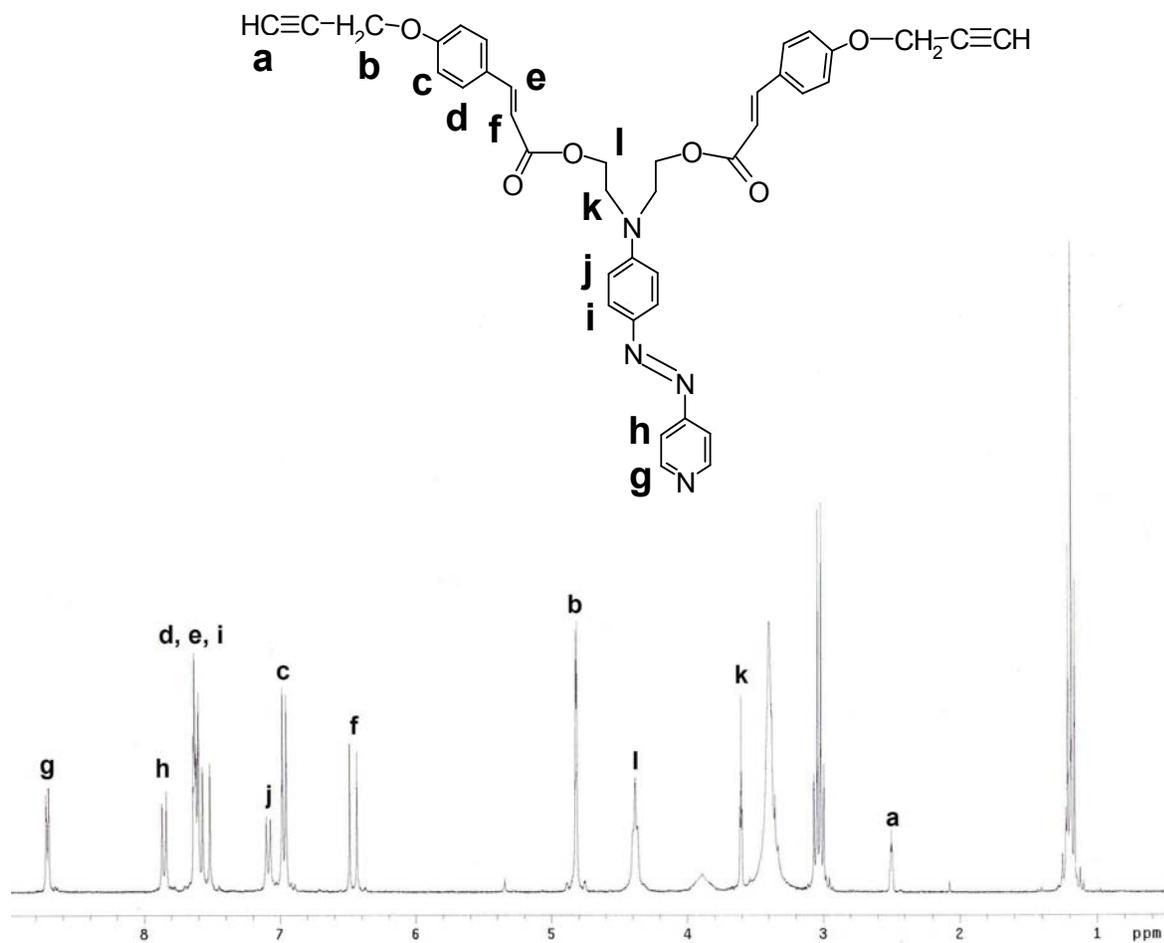


Fig. A1.8: Espectro de RMN del 4-N, N-bis[2-(p-propargiloxycinamiloxy)-etil]-amino]-4'-azopyridin (**pCazp**)

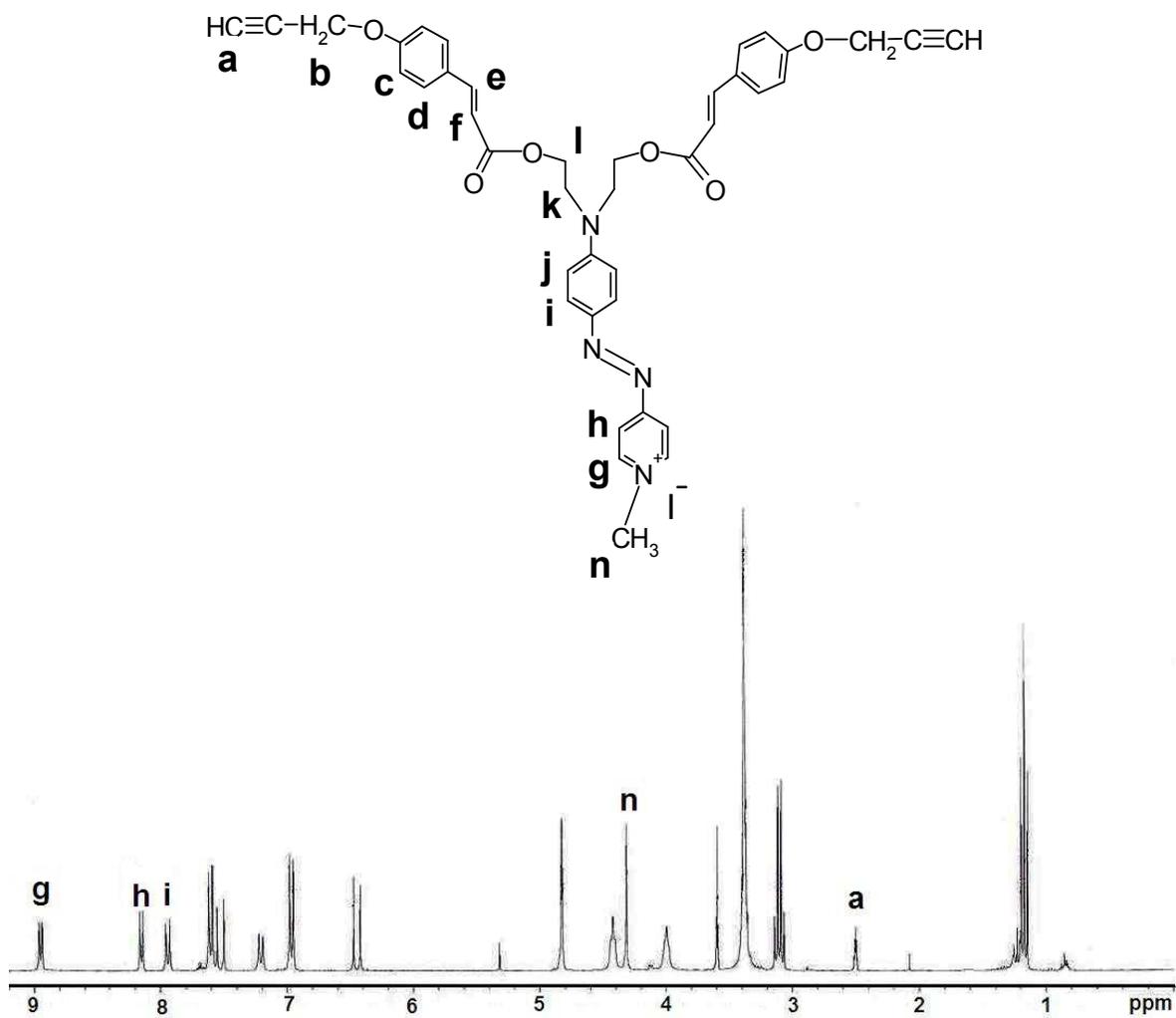


Fig. A1.9: Espectro de RMN-H del monómero *Ioduro de 4-N, N-bis[2-(p-propargiloxycinamiloxi)-etil]-amino]-4'-metilazopiridina (pCazpIME)*

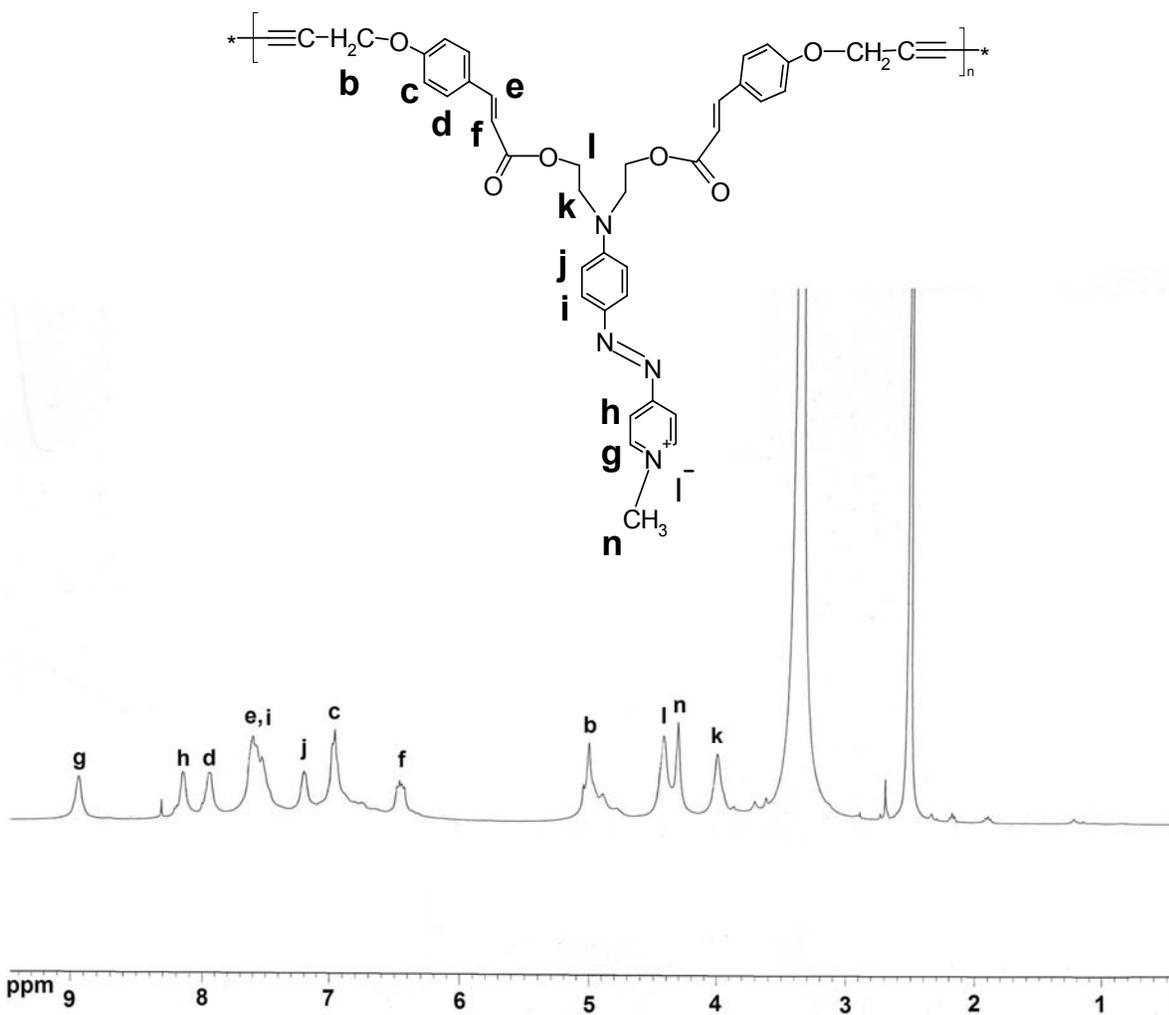


Fig. A1.10: Espectro de RMN-H del polímero poli(Ioduro de 4-N, N-bis[2-(p-propargiloxicinamiloxi)-etil]-amino]-4'-metilazopiridina) (**poli-pCazpIME**)

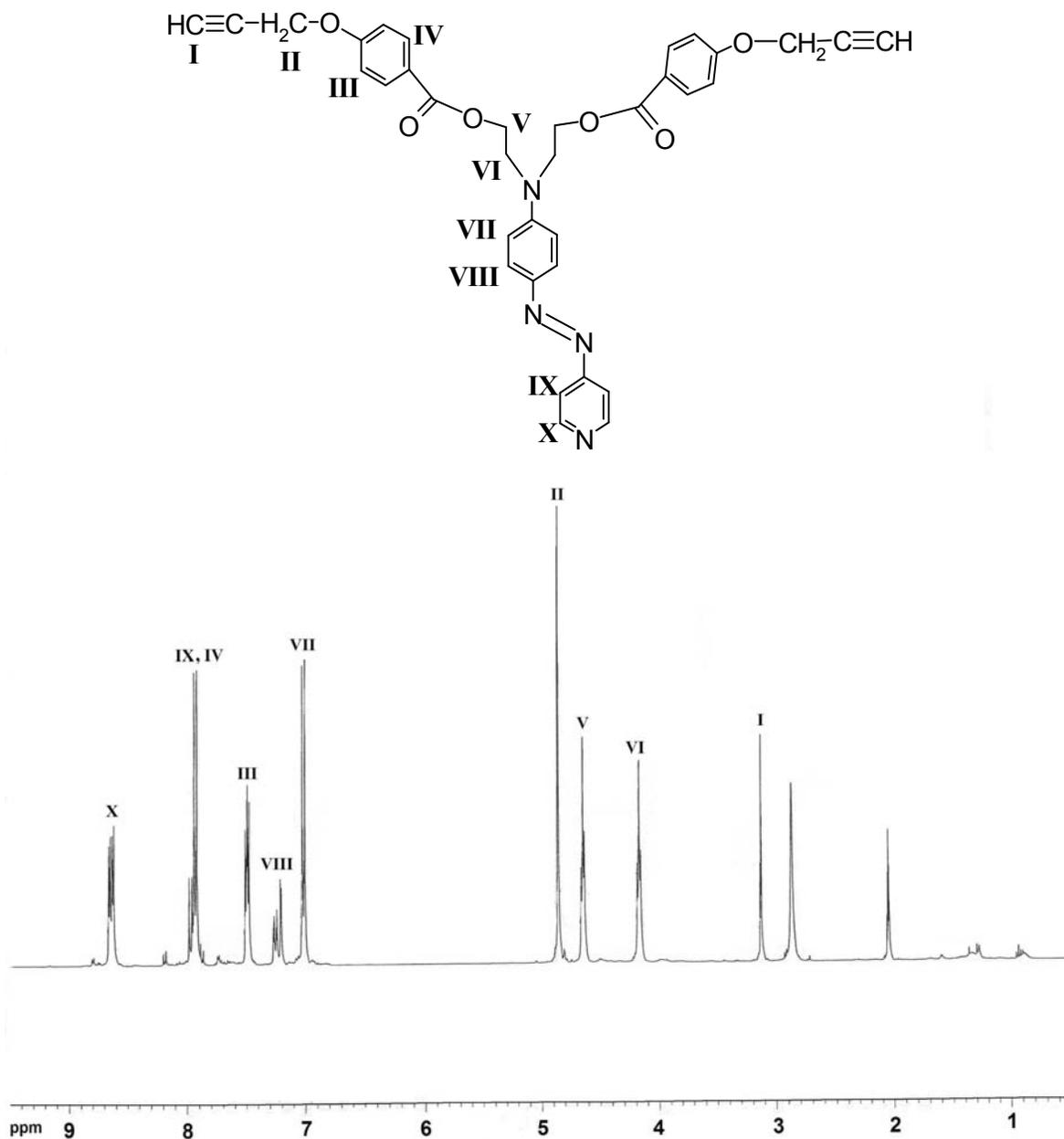


Fig. A1.11: Espectro de RMN-H del monómeros 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxi benzoyloxi)-etil)-amino]-4'-azopiridina (pBazp)

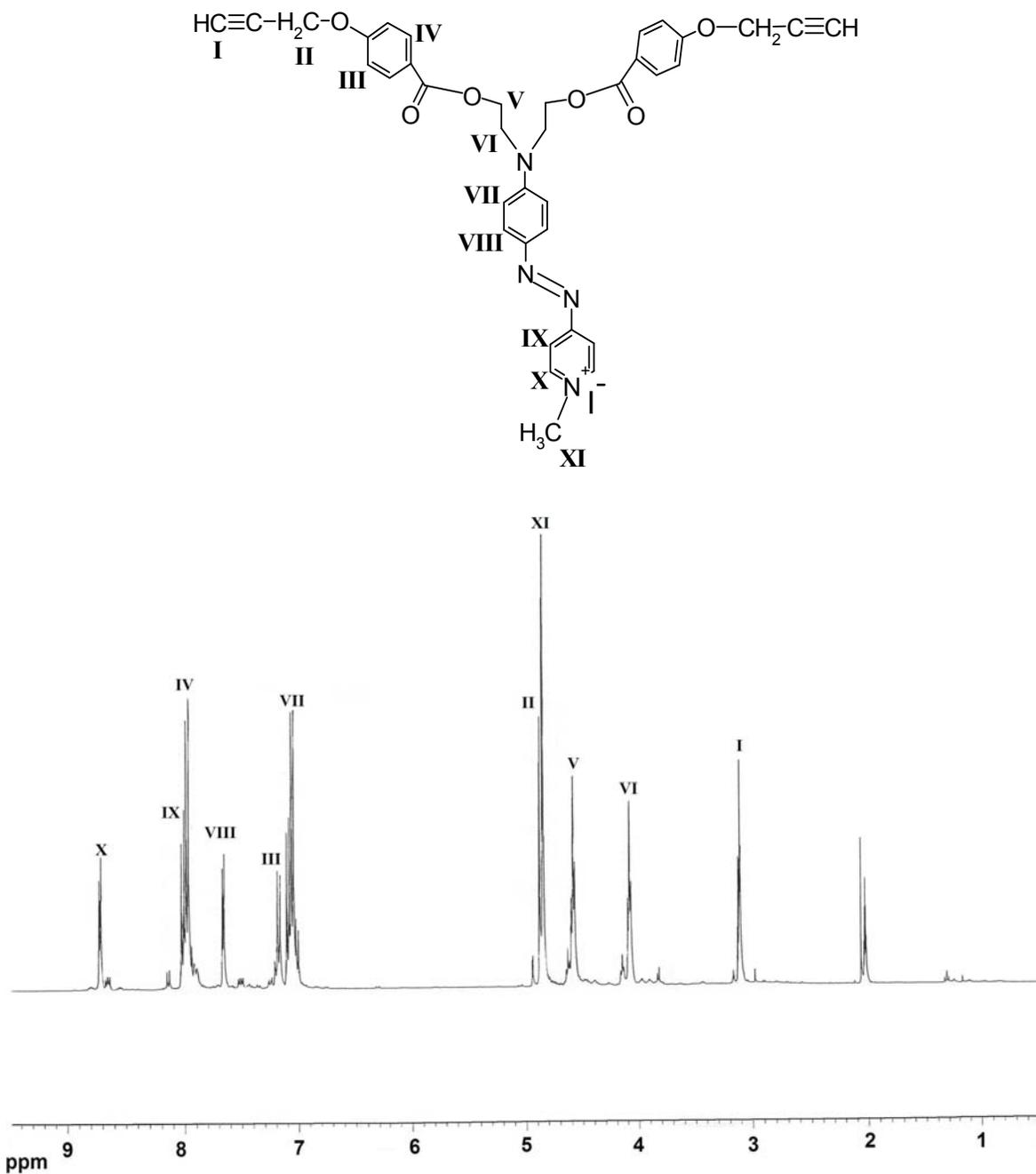


Fig. A1.12: Espectro de RMN-H del monómeros *Ioduro de 4-N, N-bis[2-(p-propargiloxibenziloxi)-etil]-amino]-4' metilazopiridina (pBazpIMe)*

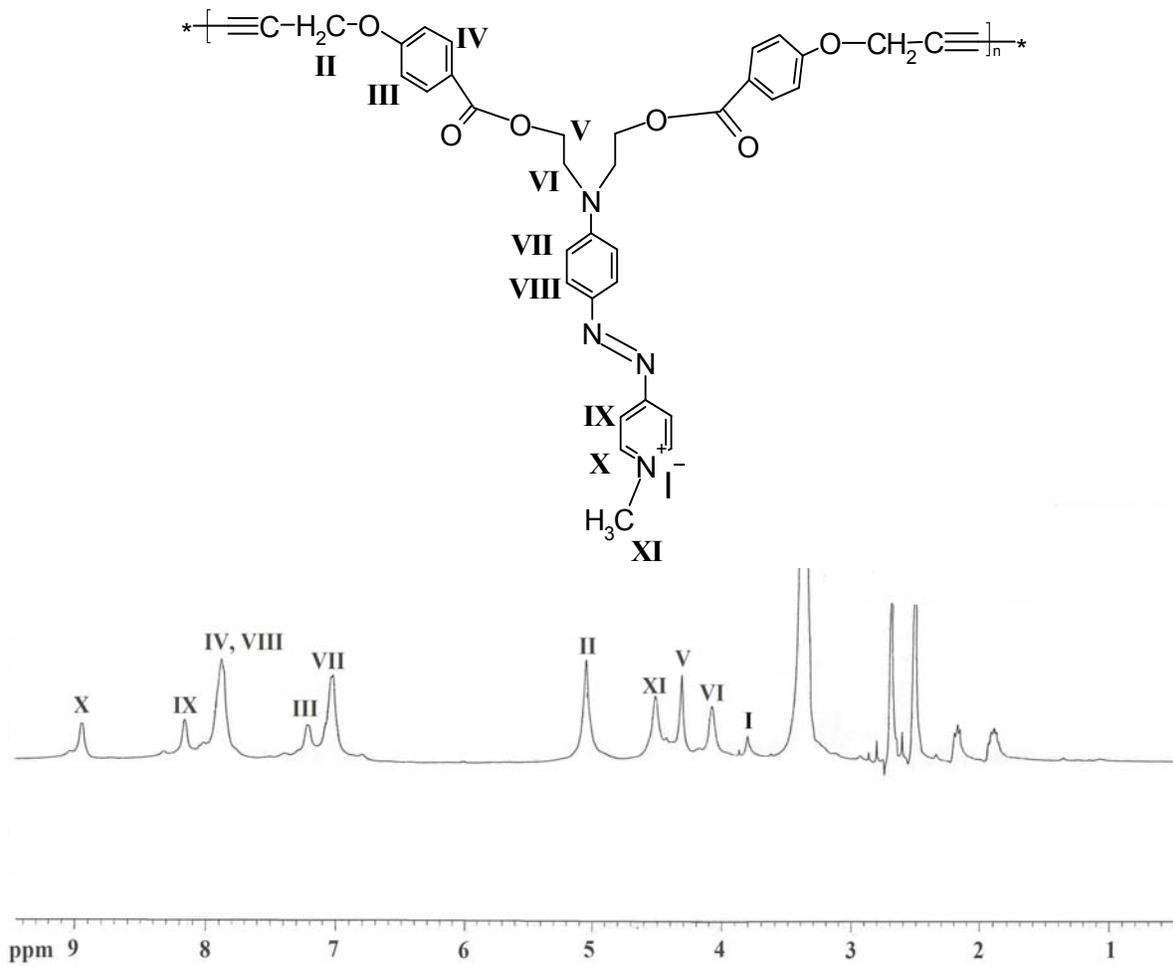


Fig. A1.13: Espectro de RMN-H del polímero poli(Ioduro de 4-N, N-bis[(2-(p-propargiloxibenziloxy)-etil)-amino]-4' metilazopiridina) (**P-pBazpIMe**)

## Anexo II: Artículos

1. **A.L. Pérez-Martínez**, G. Gomez-Sosa, T. Ogawa; “*The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa-2,4-dienylene-1,6-dioxy)benzoates and Cinnamates Containing Disperse Red 19*”; Journal of Macromolecular Science, Chemistry. Pt. A, Chemistry.42, 1561-1572, (2005).
2. **A.L. Pérez-Martínez**, T. Ogawa; “*Second Order Nonlinear Susceptibility of poled, Poly(dipropargyloxybenzoates) containing 2-[4-(2-chloro-4-nitrophenylazo)-N-ethyl-phenylamino]etanol (Disperse Red 13)*”; Optical Materials, 31 (6), 912-918 (2009).

## The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa-2,4-diynilene-1,6-dioxy)benzoates and Cinnamates Containing *Disperse Red 19*

ANA LAURA PEREZ-MARTÍNEZ, GUSTAVO GÓMEZ-SOSA,  
AND TAKESHI OGAWA

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México DF, Mexico

*The poling and orientation parameters of the four polymers para and meta benzoates and cinnamates containing Disperse Red 19 dye were studied. The para polymers were found to be orientated more efficiently, and their stabilities were much better than the meta polymers. The photobleaching takes place when irradiated at temperatures around  $T_g$ , but did not occur when irradiated under the poling conditions. After the photo cross-linking at around  $T_g$  the orientation maintenance of the para polymers were found to be almost indefinite. The stability of the para polymers is considered to be due to their stable main chain conformation when poled.*

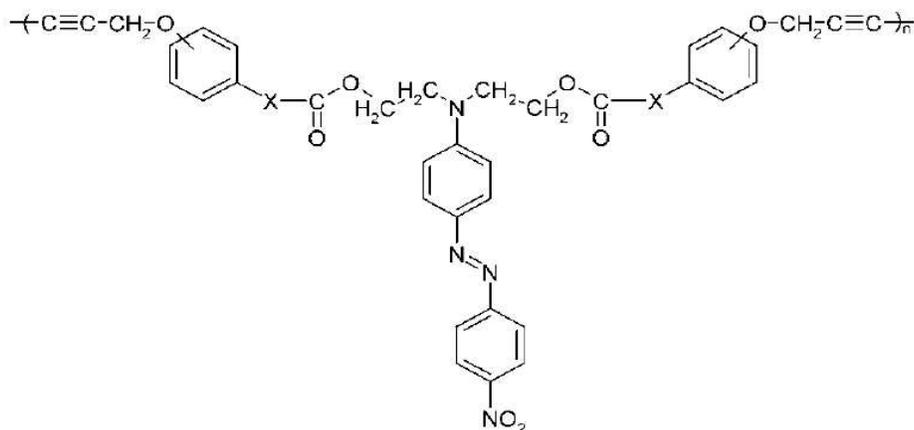
**Keywords** creona poling, orientation parameter, photo-crosslinking, SHG stability, diacetylene-containing polymers

### Introduction

In the last decades, studies on the organic polymers having nonlinear optical properties flourished, but in recent years, the topic has become less popular because materials which satisfy every requisition to be used in devices could not be found. One of the problems to be solved for second order nonlinear optical (2-NLO) materials to be used in devices is the stability of the orientation of chromophores in the polymeric systems. Naturally, high glass transition temperature ( $T_g$ ) is thought to be an important factor to minimize the relaxation of orientated chromophores. Therefore, high  $T_g$  polyamides and polyimides have been prepared (1, 2). However, rigid polymers are quite resistant to poling, and efficient orientation cannot be achieved, thus 2-NLO responses are very poor. Crosslinking to increase  $T_g$  has been studied earlier, using monomers, which have cross-linkable structures, such as epoxide (3–5) and a cinnamate (6). The decrease of 2-NLO coefficients with time is suppressed by cross-linking. However, when crosslinking points increase, increases the difference in refractive indices between the cross-linked part and uncrosslinked part, causing light scattering of the films.

Received and Accepted March 2005

Address correspondence to Takeshi Ogawa, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF, 04510, Mexico. E-mail: ogawa@servidor.unam.mx



X = none or -CH=CH-

**Scheme 1.** General structure of poly(benzoates) and poly(cinnamates).

Present authors have reported previously series of novel polymers consisting of hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydibenzoates and dicinnamates in the main chains and *Disperse Red 19* chromophore in the side chains (7, 8), as shown in Scheme 1. The 2-NLO coefficients ( $d_{33}$ ) of some of these polymers were high being over  $250 \text{ pm/V}$  (9, 10), and the  $d_{33}$  depended most significantly on the main chain conformation, the *para*-polymers showing about 5 times greater  $d_{33}$  than the corresponding *meta*-polymers. The  $d_{33}$  stability of the *para*-polymers was superior to the *meta*-polymers. Thus it can be concluded that the main chain conformation is very important for 2-NLO properties of polymers, both response and stability, as the orientation of chromophores is determined by the main chain conformation of poled polymers. When these polymers were irradiated by UV light at around  $T_g$  temperatures, cross-linking takes place giving films which are not only insoluble but they do not swell in solvents. The structures of these polymers are uniform, each monomer unit contains one chromophore, and they are amorphous and give films with excellent optical quality by spin coating from dimethylformamide (DMF) or N-methylpyrrolidone (NMP) solutions. This paper reports the poling and the effect of cross-linking on the relaxation of chromophores of these poled films investigated by the visible absorption spectroscopy.

## Experimental

### Materials

Synthesis of the four polymers of which structures are shown in Scheme 1, were reported previously (7, 8). Their films were prepared on an ITO coated glass substrate from their NMP solutions at  $80^\circ\text{C}$  using a spin-coater equipped with heating gadget, and films with thickness of around 500 nm were prepared. After spinning, the films were dried at  $80^\circ\text{C}$  in a vacuum oven for 2 h. The films were then subjected to poling at the temperatures around  $T_g$  of each polymer with a needlepoint cathode fixed at a distance of 10–14 mm from the film surface with a voltage of 4.5–5.0 kV.

Poly(methyl methacrylate) containing *Disperse Red 1* (PMMA-DR1), was synthesized by the free radical polymerization of methacryloyl chloride. After evaporating solvent and excess methacryloyl chloride, which was then reacted with DR1, followed

by the reaction with methanol. The elemental analysis indicated that the ratio of MMA units to DRI units was 5.2, the dye content being about 33%.

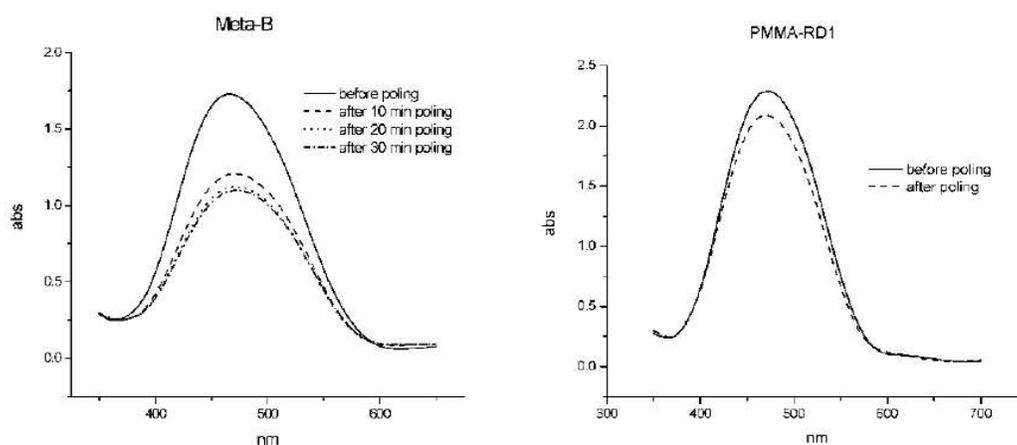
The order parameter,  $\Phi$ , which is a measure for the 2-NLO response, was calculated from the relationship,  $\Phi = 1 - (A_2/A_1)$  where  $A_1$  and  $A_2$  are the absorption maxima of film before and after poling, respectively.

UV irradiation was carried out using a 400 W medium pressure immersion mercury lamp of AceGlass Co., at a distance of 30 cm.

## Results and Discussion

Figure 1 shows an example of poling for the *meta* benzoate polymer. It seems that 30 min poling is sufficient, and further poling did not increase the orientation. The poling of PMMA is also shown for comparison. The orientation efficiency is much less than that of the *meta* benzoate, and prolonged poling caused a surface damage. Table 1 shows the order parameters of the four polymers under the optimum poling conditions, and Figure 2 shows the decreases in absorption by the optimum poling. It can be clearly seen that the *para* polymers can be orientated more efficiently than the *meta* polymers. This is in accordance with the observation that the former showed much higher SHG coefficients than the latter (9, 10). The order parameters of these polymers are considerably higher than those of commonly known polymers such as polymetacrylates containing *Disperse Red 1* (11). The experiment was repeated and the relaxation of poled chromophores is shown in Figure 3 and Table 2. The order parameter decreased after left to stand for several months at room temperature. The *para* cinnamate polymer maintained its orientation better than the others, and the *meta* cinnamate was the poorest in maintaining the orientation. It seems that the *meta* cinnamate polymer main chain has a more winding nature.

Diacetylene-containing polymers can be cross-linked by radiation or heating through opening of triple bonds. In the case of crystalline polymers, whose crystalline structures satisfy the requisition of topochemical polymerization, the crosslinking takes place by UV irradiation at room temperature. In the cases of amorphous polymers, such as the polymers of this work, photo cross-linking usually does not take place at temperature

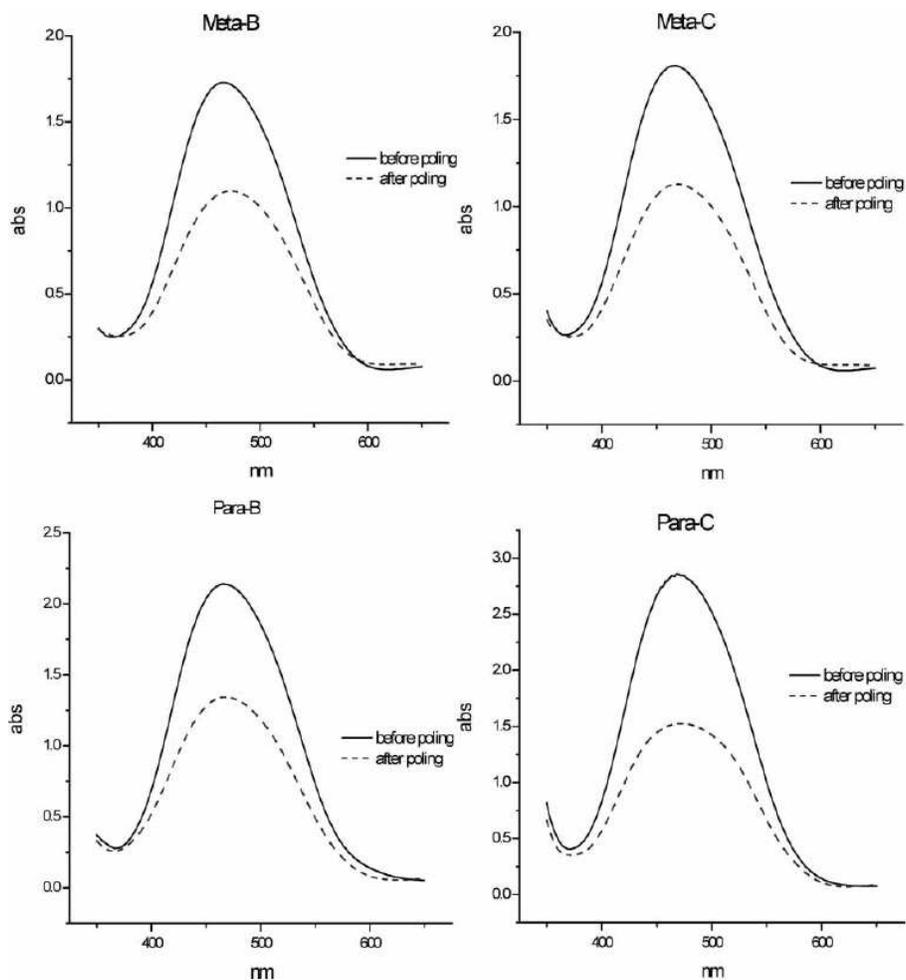


**Figure 1.** The poling effect of the *meta* benzoate polymer (left) at 115°C and PMMA containing *Disperse Red 1* (right) at 110°C for 20 min.

**Table 1**  
Optimum poling results of the four polymer films

Polymer	Poling temp (°C)	Heating rate (°C/h)	Discharge (kV)	Poling time (min)	Needle-film distance (mm)	Order parameter ( $\phi$ )
Para-C	135	120	4.5	90	10.0	0.466
Meta-C	120	60	5.0	20	12.0	0.376
Para-B	115	90	4.5	30	14.0	0.373
Meta-B	115	120	4.5	30	13.0	0.364

below  $T_g$ , because the diacetylene groups are not in the position to react each other. The crosslinking through diacetylene groups is a free radical reaction, and diradicals are formed initially, and if they are far apart from each other, crosslinking is not possible. Therefore, it is necessary to raise temperatures to about  $T_g$  of polymers so that two diacetylene groups get close enough by thermal motion in order to be



**Figure 2.** Decrease in the absorption maxima with poling under the conditions shown in Table 1.

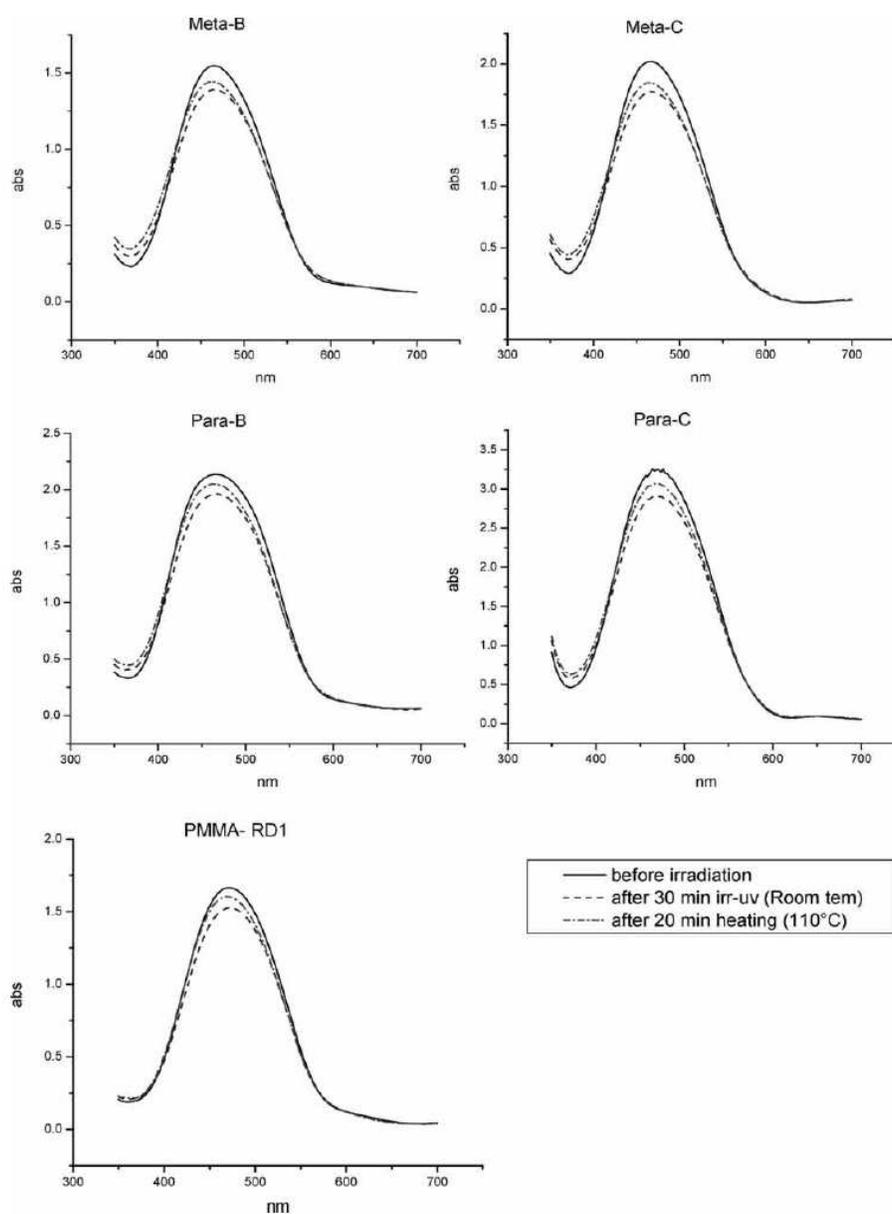


Figure 3. Relaxation of poled chromophore with time at room temperature.

cross-linked photochemically. The crosslinking takes place when two diacetylene groups approach each other to form dimeric diradicals, as shown in Scheme 2. The diacetylene-polymers containing hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy groups undergo thermal reaction of diacetylene groups at temperatures over 140°C giving completely crosslinked materials (10, 12).

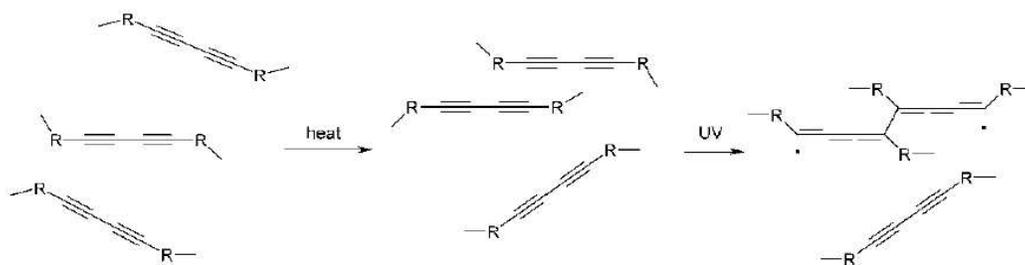
However, this temperature is too high for poling, as thermal energy overcomes the orientation.

In order to see the effect of UV irradiation, the films were irradiated at room temperature and at 110°C, and the spectra are shown in Figures 4 and 5. In many cases, irradiation

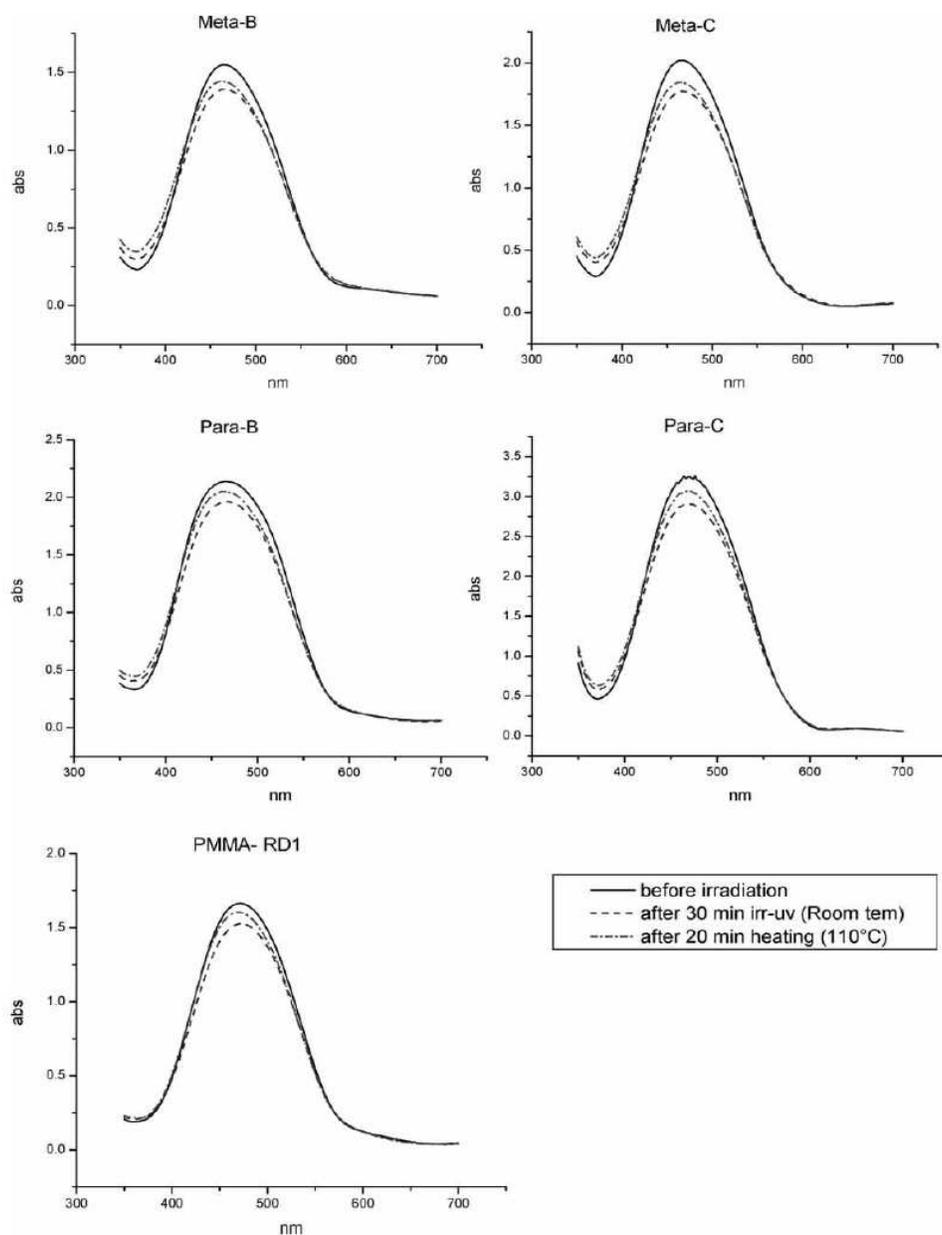
**Table 2**  
Relaxation of orientated chromophores at room temperature

Polymer	Relaxation time (months)	Order parameter ( $\phi$ )		Orientation % after relaxation time
		After poling	After relaxation time	
Meta-B	9	0.323	0.257	79.6
Para-B	6	0.170	0.132	77.7
Meta-C	6	0.268	0.047	17.5
Para-C	10	0.370	0.312	84.3

of UV or visible light fades color of dyes, although the precise mechanism of photofading or photobleaching, has not been well established. It has been reported that photofading of azo dyes occur by the electron transfer from dye molecules to oxygen by visible light (13). Yamaguchi has reported that the contribution of the singlet oxygen is small (14). As can be seen in Figure 4, all of the films showed decrease in absorption. The cause for this can be the *trans* to *cis* photo-isomerization of the dye or the photobleaching by oxidation. Dalton and coworkers have reported previously a few polymers containing *Disperse Red 19* in the side chains, and the polymer films suffer photobleaching as the absorption peak decreased 50% after 35 min of irradiation at room temperature (15). Therefore, the decrease in the absorption by irradiation at room temperature in Figure 1 can be due to the photobleaching. However, regaining of absorption on heating in dark, suggests that the *cis* to *trans* isomerization also took place, and therefore, both the isomerization and photo bleaching take place. There is almost no difference in photobleaching among the four polymers. Since this occurs on the surface of films, the thicker the films less effect will be observed. The apparent less photobleaching of PMMA is due to its less dye content than the others and its film is thicker, thus the surface damage being relatively small. When the films were irradiated at temperatures around T<sub>g</sub>, the photobleaching is significantly enhanced, as shown in Figure. 5. The absorption did not increase by heating after irradiation, indicating that *trans* to *cis* isomerization did not occur at the elevated temperature, and the decrease in absorption is due to photobleaching alone. The difference among the four was almost negligible, as the dye molecules are being attacked. Photochemical



**Scheme 2.** Crosslinking mechanism of amorphous diacetylene-containing polymers. -R- is polymer chain component.



**Figure 4.** The effects of UV irradiation at room temperature of the four polymers and PMMA containing DR1.

process must be independent of temperature in general. The increase in photobleaching with temperature seems to be due to the increase in diffusion of oxygen from air into films as the polymers become soft at  $T_g$ .

Figure 6 shows the absorption spectra of the four polymer films poled and cross-linked. The spectra changes are quite different from those without poling shown in

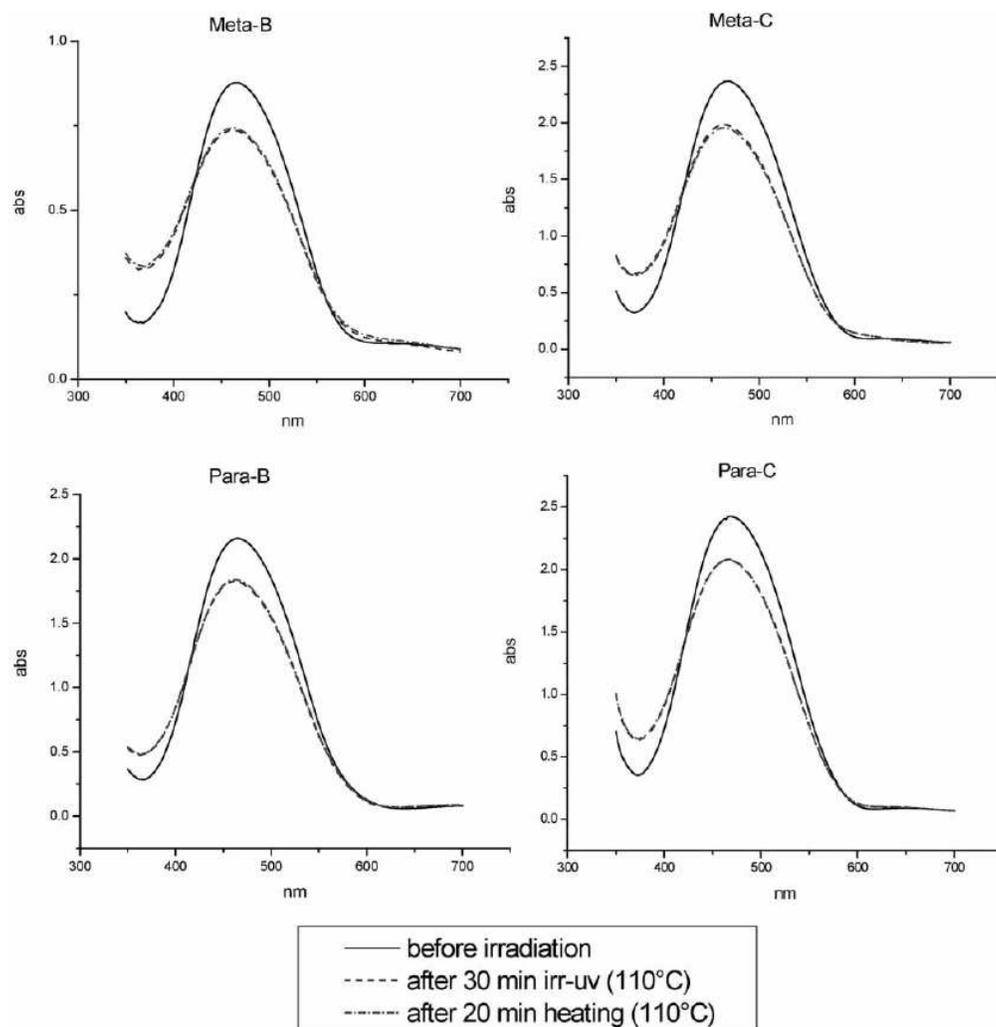
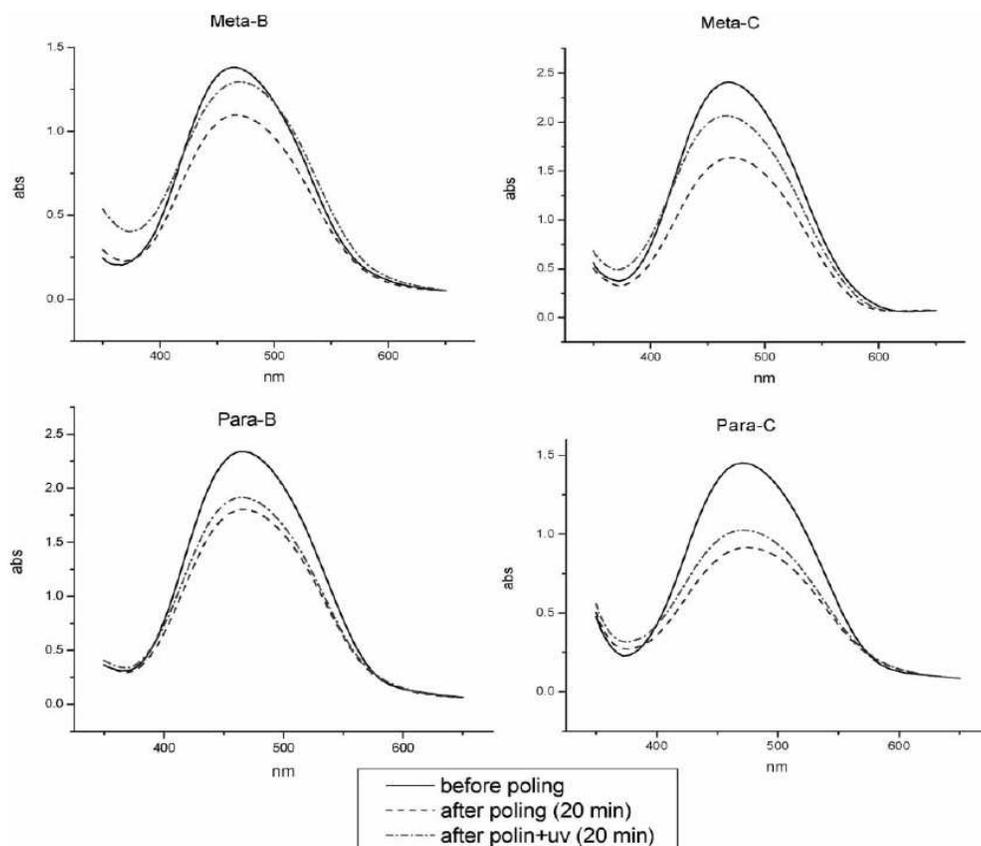


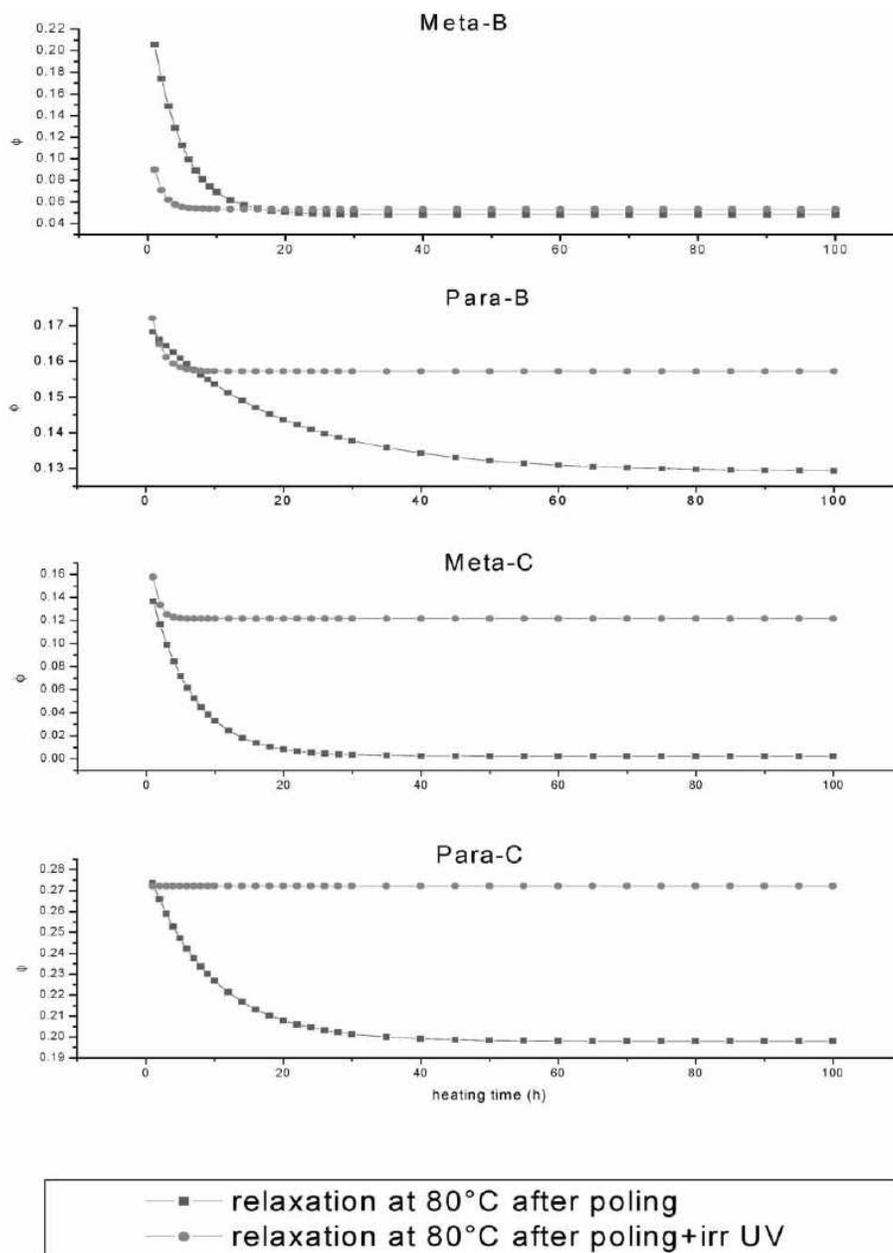
Figure 5. Effects of UV irradiation of the four polymers at 110°C.

Figure 5. The poled films were then irradiated but there was no decrease in the absorption, but on the contrary it increased on irradiation. The reason why the decrease in the absorption did not occur under the poling conditions, is intriguing, and the mechanism is not clear. The surface of the films is covered with positive charges, which might block the penetration of oxygen to the films. The increase in absorption on irradiation is thought to be due to the cross-linking, and the polymers are converted to rigid, insoluble and infusible thermoset resins. This causes disorder in the polymer chain conformation, resulting in relaxation of poled dye molecules. It can be seen that the *para* cinnamate polymer is the best among the four polymers, followed by the *para* benzoate polymer. The meta polymers were found to be the poorest, and this was expected from the main chain conformation. As can be seen from Figure 7, the crosslinked films of *para* polymers maintain the orientation of chromophores for many hours at 80°C. The two-dimensional drawings of the four polymers are shown in Scheme 3, which suggest that the *para* cinnamate may be the best candidate for 2-NLO polymer.



**Figure 6.** Effects of UV irradiation under the poling conditions.

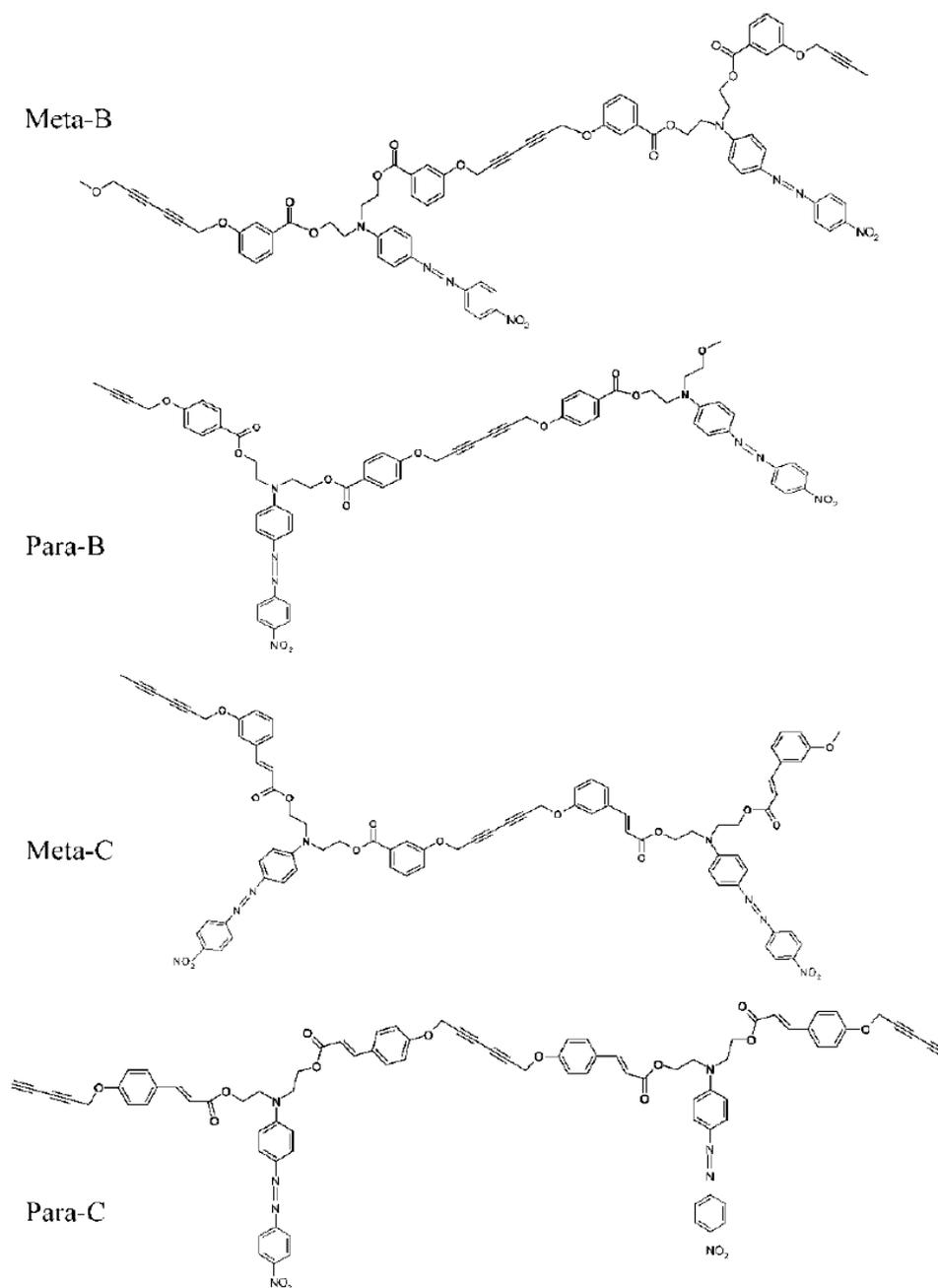
The four polymers studied in this work have high chromophore concentration (MW of dye/MW of monomer) 48.8% for the cinnamates and 53% for the benzoates. Compared with the commonly studied polymethacrylates, which are copolymers of methylmethacrylate and dye-containing methacrylates, the polymers of this work have a uniform composition, each monomer unit containing one dye. However, because of the high chromophore content, agglomeration of polymer chains can take place due to the dipole-dipole interaction of dyes. Therefore, the polymer solution in DMF is not stable, as the polymers precipitate on standing for a few days to weeks. This tendency is more enhanced for the *para* cinnamate polymer, and the *meta* polymers have less tendency of coagulation. The precipitated polymers can be dissolved again in hot N-methylpyrrolidone, as the coagulation is not due to cross-linking. If polymers have many dipole-dipole interactions, their poling efficiency is thought to decrease, and consequently their 2-NLO responses may not be as high as expected. It was found that the Langmuir-Blodgett membranes of these four polymers clearly showed the difference in morphology, as the *para* polymers demonstrated the self-assembly nature (16). If such self-assembly takes place for the spin-coated films, the decrease in absorption may not be used for the evaluation of poling efficiency.



**Figure 7.** Changes in order parameters at 80°C after poling and UV irradiation of the four polymers. Before 60 h: Experimental data; after 60 h calculated tendency.

## Conclusion

Although there exist some factors such as dipole-dipole interaction and possible self-assembly nature, to be included in consideration, it was shown that the main chain conformation is an important factor for 2-NLO polymers. The rather rigid main chains of the *para* benzoate and cinnamate are very much effective in maintaining the orientation, compared with the more flexible *meta* polymers, which have more freedom of main chain rotation. The high 2-NLO coefficients previously observed for the *para* polymers,



**Scheme 3.** Two dimensional drawings of the four polymers.

are in agreement with the orientation characteristics described in this work. The orientation stability is satisfactory for the *para* polymers, and it can be maintained permanently at room temperature. It was rather unexpected that photobleaching is avoided when irradiated under poling conditions, but this indicates that photo cross-linking can be applied simultaneously with poling to obtain highly stable 2-NLO polymers.

## Acknowledgment

This work was a part of the project on 2-NLO polymers supported by the University Grant DGAPA (Papiit) with Project No. IN-102401.

## References

1. Miller, R.D., Burland, D.M., Jurich, M., Lee, V.Y., Lundquist, P.M., Moylan, C.R., Twieg, R.J., Thackara, J.I., Verbiest, T., Sakkat, Z., Wood, J., Aust, E.F, and Knoll, W. (1995) High-temperature Nonlinear Optical Chromophores and Polymers. In *Photonic and Optoelectronic Polymers*; ACS Symp. Ser. 672, Am. Chem. Soc., Washington, DC., 100–122.
2. Wenije, D.Y., Gharavi, L.A., and Yu, L. Highly Stable Copolyimides for Second Order Nonlinear Optics. *ibid.*, 123–132.
3. Eich, M., Reck, B., Yoon, D.Y., Willson, C.G., and Bjorklund, G.C. (1989) Novel Second Order Nonlinear Optical Polymers Via Chemical Cross-Linking-Induced Vitrification Under Electric Field. *J. Appl. Phys.*, 58: 3241.
4. Jungbauer, D., Reck, B., Twieg, R., Yoon, D.Y., Willson, C.G., and Swalen, J.D. (1990) Highly Efficient Stable Nonlinear Optical Polymers Via Chemical Cross-Linking Under Electric Field. *Appl. Phys. Lett.*, 56: 2610.
5. Jungbauer, D., Teraoka, I., Yoon, D.Y., Reck, B., Swalen, D., and Twieg, R. (1991) Second Order Nonlinear Optical Properties And Relaxation Characteristics of Poled Linear Epoxy Polymers with Tolan Chromophores. *J. Appl. Phys.*, 69: 8011.
6. Mandel, B.K., Chem, Y.M., Lee, J., Kumar, J., and Tripathy, S. (1991) Cross-linked Stable Second Order Nonlinear Optical Polymer by Photochemical Reaction. *Appl. Phys. Lett.*, 58: 2459.
7. Hernandez, S., Beristain, M.F., and Ogawa, T. (2002) Diacetylene-containing Polymer XII. Synthesis and Characterization of Dye-Containing Poly(hexa-2,4-butadiynyloxydibenzoates). *Designed Monomers and Polymers*, 5 (1): 125–138.
8. Miura, H. and Ogawa, T. (2002) Diacetylene-containing Polymers. XIII. Poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydicinnamates) Containing an Azo Dye, *Disperse Red 19*. *Polym. Bull.*, 49: 103–110.
9. Hernandez, S., Ogawa, T., Watanabe, T., and Miyata, S. (2002) Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Optical Properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 374: 503–512.
10. Hernandez, S., Miura, H., Beristain, M.F., Ogawa, T., Watanabe, T., and Miyata, S. (2003) Novel Diacetylene-Containing Polymers for Second Order NLO Applications: Effects of Main Chains and Structure Property Relationship. *Macromol. Symp.*, 192: 123.
11. Kajzar, F., Chollet, P.A., Ledoux, I., Le Moigne, J., Lorin, A., and Gadret, G. (1991) Organic Thin Films For Quadratic Optics. In *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*; Messier, J., ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 403–432.
12. Ramirez, C., Beristain, M.F., and Ogawa, T. (2004) Diacetylene-containing Polymers XV. Synthesis and Characterization of Poly(dipropargyloxybenzoates) Containing *Disperse Red 1*. *Des. Monomers and Polymers*, 7: 85.
13. Batchelor, S.N., Carr, D., Coleman, C.E., Fairclough, L., and Jarvis, A. (2003) The Photofading Mechanism of Commercial Reactive Dyes on Cotton. *Dyes and Pigments*, 59: 269–275.
14. Yamaguchi, S and Sasaki, Y. (2001) Spectroscopic Determination of Very Low Quantum Yield of Singlet Oxygen Formation Photosensitized NY Industrial Dyes. *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 142: 47–50.
15. Chen, M., Yu, L., Dalton, L.R., Shi, Y., and Steiner, W.H. (1991) New Polymers with Large and Stable Second-Order Nonlinear Optical Effects. *Macromolecules*, 24: 5421.
16. Carreon, M.P. and Ogawa, T. unpublished results.



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/optmat](http://www.elsevier.com/locate/optmat)

## Effects of main chains on the second order nonlinear optical susceptibility of poled poly(dipropargyloxybenzoates) containing 2-[4-(2-chloro-4-nitrophenylazo)-*N*-ethyl-phenylamino]ethanol (*Disperse Red 13*)

Ana Laura Pérez-Martínez<sup>a</sup>, Takeshi Ogawa<sup>a,\*</sup>, Tetsuya Aoyama<sup>b</sup>, Tatsuo Wada<sup>b,\*</sup><sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF 04510, Mexico<sup>b</sup>Supramolecular Science Laboratory, Discovery Research Institute, RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research), 2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198, Japan

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 25 March 2008

Received in revised form 19 September

2008

Accepted 15 October 2008

Available online 30 November 2008

## PACS:

42.65

42.70.MN

42.65.K

## Keywords:

Second order nonlinear optical polymers

*Disperse Red 13*

Diacylene-containing polymers

## ABSTRACT

A series of isomeric polymers containing hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxybenzoate group as the main chain and a polar azo dye (*Disperse Red 13*) as in the side chain were synthesized, and their second order nonlinear optical responses were studied. The second order nonlinear coefficients,  $d_{33}$  were found to be in the range of 50–90 pm/V. The nonlinear response ( $d_{33}$ ) with respect to the positions of main chain was found to be in the order; 3,5-(*meta*) > 3,4-(*ortho*) > 2,5-(*para*) > 2,4-(*meta*), but the order of values  $d_{33}/d_{31}$  was 3,5-(*meta*) > 2,4-(*meta*) > 2,5-(*para*) > 3,4-(*ortho*). The higher response of the 3,5-polymer may be attributed to the symmetric substitution on the benzene ring, permitting the main chain conformation with less flexibility, as well as a higher Tg.

© 2008 Published by Elsevier B.V.

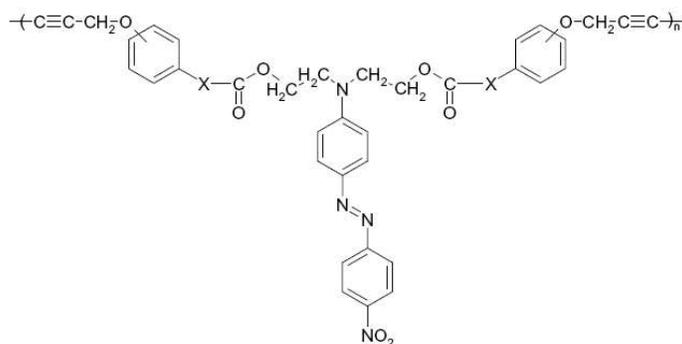
## 1. Introduction

Organic polymers having nonlinear optical properties were intensively investigated in the past decades [1–4]. In many of these studies high hyperpolarizability of chromophores and high glass transition temperatures ( $T_g$ ) of polymers, are considered to be important factors. Recently however, the present authors have synthesized a series of new polymers, which showed high and stable second order nonlinear optical responses with relatively low  $T_g$  of 100–120 °C. These polymers consist of rather rigid main chains of hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy group connected to benzoate and cinnamate groups, and polar chromophores in the side chains, as shown in Scheme 1 for example [5,6]. The *para*-polymers had 2-NLO coefficients of 250 pm/V while the corresponding *meta*-polymers had those about 50 pm/V and a copolymer showed a value between the two. The importance of these studies is that

the second order nonlinear (2-NLO) properties depend most significantly on the main chain conformation, the *para*-polymers showing about five times larger 2-NLO response than the corresponding *meta*-polymers. Emission of green flux was observed with the naked eye during the measurements of the *para*-polymers. They maintain their 2-NLO response even now after a few years since they were poled, although their  $T_g$  are only around 100–110 °C. The UV-irradiated cross-linking during poling of these polymers revealed that the *para*-polymers retained the orientation of chromophores than the *meta*-polymers [7]. Thus, it was shown that the polymer main chain conformation is another important factor for 2-NLO susceptibility, in addition to high  $T_g$  of polymers and high hyperpolarizability of chromophores. In order to see the effect of main chain conformation on the 2-NLO, the poly(dipropargyloxy)benzoates containing a common azo dye, *Disperse Red 1*, shown in Scheme 2, were previously synthesized [8] and their 2-NLO responses of some of them were briefly studied [9]. These polymers have six geometrical isomers and it was thought interesting to study the effect of polymer main chain conformation on the 2-NLO properties. The results showed that *ortho*- and *para*-polymers were superior in 2-NLO responses to the *meta*-polymers. However, the polymers in Scheme 1 showed much superior 2-NLO

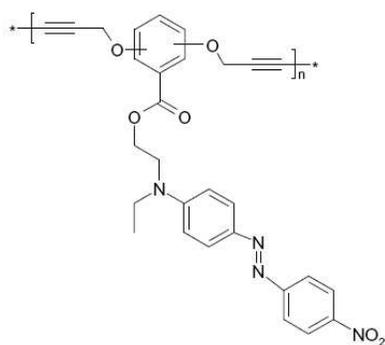
\* Corresponding authors. Tel.: +52 55 5622 4728; fax: +51 55 5616 1201 (T. Ogawa), fax: +81 48 462 4647 (T. Wada).

E-mail addresses: [ogawa@servidor.unam.mx](mailto:ogawa@servidor.unam.mx) (T. Ogawa), [tatsuow@postman.riken.go.jp](mailto:tatsuow@postman.riken.go.jp) (T. Wada).



X = none or  $-\text{CH}=\text{CH}-$

**Scheme 1.** Poly[di(propargyloxybenzoates)] and Poly[di(propargyloxycinnamates)] containing Disperse Red 19.



**Scheme 2.** Poly(dipropargyloxy)benzoates containing Disperse Red 1.

properties than those in Scheme 2. The latter appeared to be less sensitive to poling, although their  $T_g$  are not so different from the formers. The formation of insoluble particles in the solutions of these polymers was observed during storage probably due to the agglomeration of chromophores, and such agglomeration could be a cause of poor response to Corona poling. The coagulated particles dissolved again when the solution was heated, indicating that the coagulation was not due to cross-linking by the diacetylene groups. They have high chromophore contents (60%), which should be favorable for 2-NLO materials. Belardini, et al. [10] have reported that the 2-NLO response increase linearly with increase in the chromophore content. Reyes-Esqueda et al. have reported the effect of chromophore concentration on the 2-NLO response in sol-gel systems, and found the response increased with increase in the chromophore concentration, but when the concentration exceeded about 40% the 2-NLO response started to decrease [11]. Harper, et al. [12] also reported the effect of chromophore contents on optical nonlinearity, and found a similar tendency. In this work therefore, as continuation of the previous studies, four new geometrical isomeric polymers containing a chlorine atom (*Disperse Red 13*), were synthesized (see Scheme 3), in order to study the relationships between the 2-NLO response and the polymer main chain conformation. The steric effect of chlorine atom is thought to decrease the dipole-dipole interaction of chromophores thus making poling more effective.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

The dipropargyloxybenzoic acids were prepared by the method described in a previous report [8]. *Disperse Red 13* was prepared by the azo coupling of diazonium salt of 4-nitro-3-chloroaniline with 2-(*N*-ethylanilino)ethanol. The yields of the reaction of the dye with the corresponding dipropargyloxybenzoyl chlorides were around 85%. The polymerization was carried out in *N*-methylpyrrolidone (NMP) at 60 °C using copper (I) chloride and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine as catalysts. When the viscosity of the system increased, the content was poured into HCl-acidified methanol, and the precipitated polymer was filtered, washed with methanol and dried in vacuum. The polymerization yield was quantitative. The polymers were purified by reprecipitation process from NMP/methanol system.

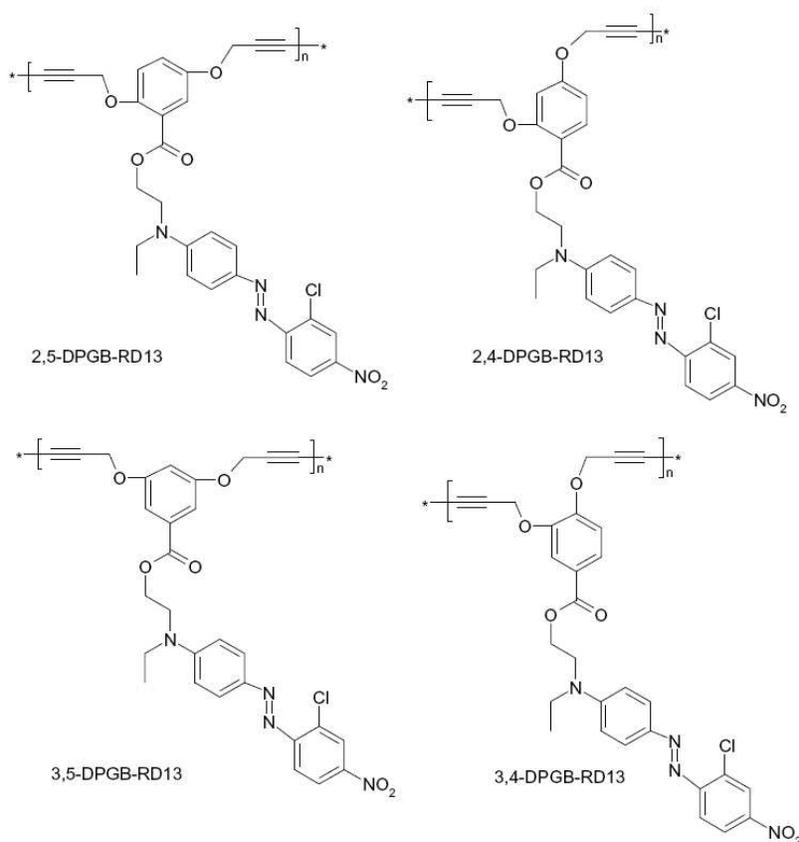
### 2.2. Characterization

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical analysis (TMA) were carried out using a DuPont 2100 thermoanalyzer. NMR spectra were taken using a Bruker Avance 400 MHz NMR spectrometer. FT-IR spectra were taken using a Nicolet 510P spectrophotometer. UV/visible spectra were measured for the spin-coated films using a UV-3100PC, UV-VIS-NIR scanning spectrophotometer made by Shimadzu. Molecular weights were determined by light scattering in tetrahydrofuran using a Light Scattering instrument DAWN EOS.

### 2.3. Film preparation and characterization

Polymer films were prepared by spin-coating with heating at 60 °C and rotation of 3000 rpm for 10 s. One series of films were fabricated for measuring their refractive indices using ellipsometry on fused silica substrates, as well as UV-visible spectra. Additionally, another series of films were prepared on ITO covered glass substrates for in situ SHG measurements. All films were dried in a vacuum oven at 80 °C for 30 min.

Film thickness was measured using a DEKTAK thickness meter. Ellipsometric data were acquired using a spectroscopic ellipsometer (M-150, JASCO), and the refractive indices were obtained by modeling the polymers with two Lorentz oscillators using an analyzing software (MW-305, JASCO).



Scheme 3. The four isomeric poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxybenzoates) containing *Disperse Red 13* used for this study.

#### 2.4. Poling in situ SHG measurement

In order to observe electric-field induced alignment, an in situ SHG measurement was performed at a fundamental wavelength of 1064 nm (Q-switched Nd:YAG laser DCR-130, Spectra-Physics). The transmitted second harmonic (SH) beam from the polymer was detected by a photomultiplier and boxcar integrator. AC voltage was applied to ITO-side of substrate to heat the polymer film. The film sample was placed between two tungsten wires in order to perform corona poling, with a distance of 0.5 cm between the

tungsten wire and the film surface, and a discharge of 14 kV was applied, as shown in Fig. 1. A glass substrate with a window of  $0.5 \times 0.5$  cm was employed for the laser beam to be transmitted through. Maker Fringe method was also performed to determine SHG coefficients  $d_{33}$  and  $d_{31}$ , and SH intensity for Y-cut quartz ( $d_{11} = 0.3$  pm/V) was measured as reference data. A set-up diagram is shown in Fig. 2. A typical behavior is shown in Fig. 3, showing an example of all other measurements, which behaved similarly.

#### 3. Results and discussion

$^1\text{H NMR}$  spectra of 3,4-monomer and its polymer are shown in Figs. 4 and 5, respectively as an example. The terminal acetylenic protons (1 and 8 in Fig. 4) disappeared when polymerized, and the broadening of polymer spectrum indicates that polymerization is taking place. Other isomers showed the similar spectra. As can be seen in the IR spectra of the 3,5-monomers and polymers shown in Fig. 6, the peak due to the terminal acetylenic C–H of the monomer ( $3279\text{ cm}^{-1}$ ) disappeared and a characteristic peak due to  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  appeared at  $2054$  and  $1899\text{ cm}^{-1}$  appeared when polymerized.

All of the polymers were soluble in DMF and NMP, their solutions were stable, and no coagulation was observed after storage. This is an important difference as compared to the polymers containing *Disperse Red 1*, where the solutions were not stable, as they

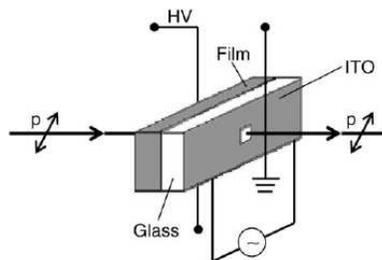


Fig. 1. Schematic representative of in situ SHG measurement and sample preparation.

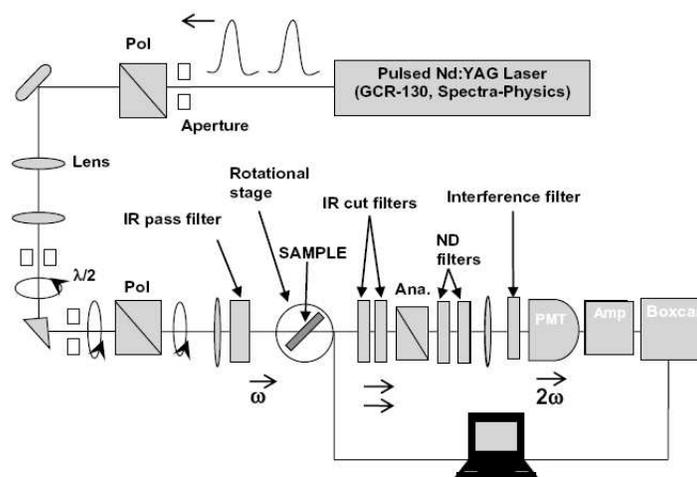


Fig. 2. Experimental set up for SHG measurement.

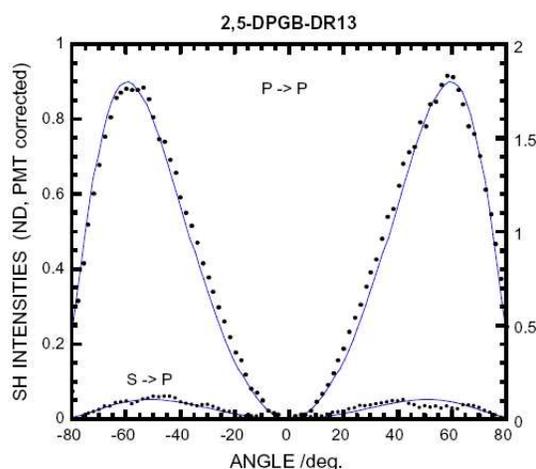


Fig. 3. Typical behavior of Maker Fringe measurement. (Example 2,5-polymer).

precipitated due to the dipole-dipole interaction when left standing for a few days [8]. It appears that the chlorine atom on this dye decreases the dipole-dipole interaction between chromophores. Physical characterization data are shown in Table 1. The  $T_g$  was determined by DSC and thermo mechanical analysis (TMA). The higher  $T_g$  of 3,5-polymer can be attributed to its symmetric substitution, (1,3,5-) of benzene ring. The others have more irregular substitutions, and this could cause a difference in the  $T_g$ . The molecular weights of the polymers obtained differ depending on the monomer structure. The cyclization is inevitable in the oxidative coupling polymerization, and those monomers that have structures favorable to cyclization always give low molecular weight polymers even when polymerized under the same conditions.

The UV/visible spectrum of 2,5-polymer film is shown in Fig. 7. The other three polymers gave similar spectra. The  $\lambda_{\max}$  of these polymer films is shown in Table 2 and did not vary appreciably

among the isomers, being in the range of 510–518 nm. Therefore, the effect of main chain conformation on the electronic structure of chromophore is minimum. The films are completely amorphous and have homogeneous chemical structures, and therefore the scattering is considered to be negligible. The absorption spectra of 2,4-polymer are shown as an example in Fig. 8. It can be seen that the absorption decreased after poling due to the orientation of chromophore groups. When the electric charge was removed, the absorption increased due to the disorientation of chromophores. The rest of the polymers also showed the same tendency. However, the absorption did not return to the initial value, suggesting that poling damaged the surface of the films. This seems to be unavoidable during high voltage poling of organic polymer films, and especially in this work, as severe conditions of poling in situ cause the surface damage. It is worth mentioning that when absorption returns to the relaxation stage (C-stage) 2-NLO response could not be observed probably because the chromophores were almost completely disorientated. Similar effects on the fact described above have also been observed for some other dye-containing polymers [13,14].

Table 2 shows the order parameters, which were calculated from the difference in absorption between (B) and (C) shown in Fig. 8, excluding the damage effect caused by poling. The values between (A) and (B) are also shown for comparison. By any means the order parameters are not high (0.10–0.18), suggesting that these polymers with high chromophore contents are difficult to be poled. However, the coefficients  $d_{33}$  are higher than those of polymers of the same series with *Disperse Red 1* [9], where the highest  $d_{33}$  value was  $54 \text{ pm/V}$  with order parameter of 0.13. This indicates that the chlorine atom on the dye decreases the dipole-dipole interaction so that the polymer chain can move more freely during the poling process. However, they were much lower compared with those of poly(dibenzoates) containing *Disperse Red 19* ( $d_{33} = 224 \text{ pm/V}$ , order parameter of 0.3) [5,6]. This difference may arise from the chemical structure of the polymers, although further studies are required to understand the relationships between poling ease and chemical structure.

The difference in the 2-NLO coefficients ( $d_{33}$ ) among these four isomers is appreciable. The order was found to be 3,5-(*meta*) > 3,4-(*ortho*) > 2,5-(*para*) > 2,4-(*meta*), but for the ratio  $d_{33}/d_{31}$  the order was: 3,5-(*meta*) > 2,4-(*meta*) > 2,5-(*para*) > 3,4-(*ortho*). The orienta-

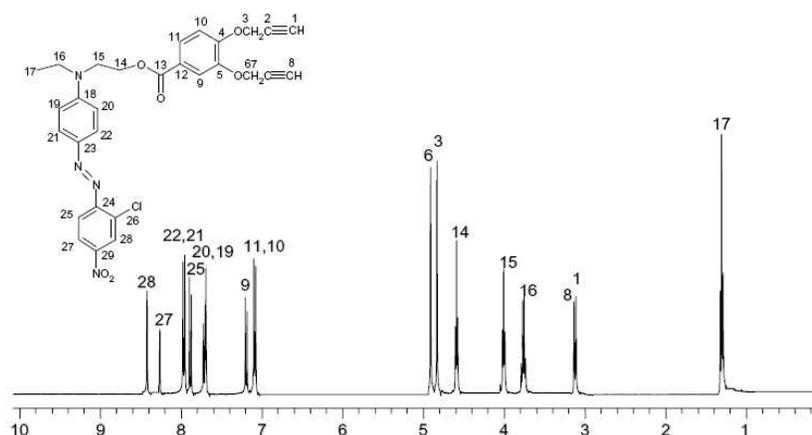


Fig. 4. NMR (<sup>1</sup>H) spectra of 3,4-DPGB-DR13 monomer.

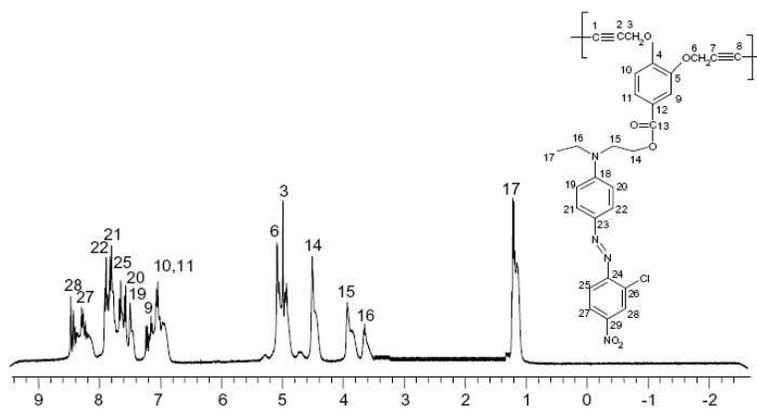


Fig. 5. NMR (<sup>1</sup>H) spectra of 3,4-DPGB-DR13 polymer.

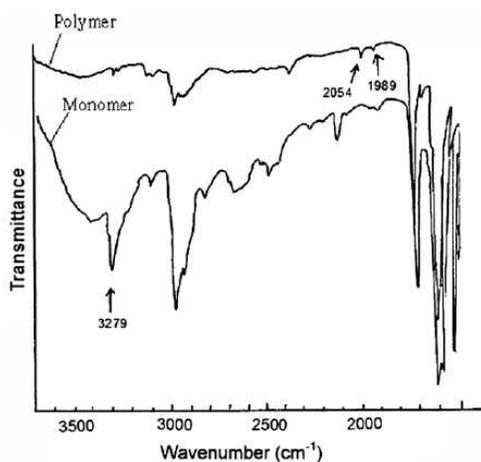


Fig. 6. FT-IR spectra of 3,5-DPGB-DR13.

Table 1  
Polymers properties (thin films on fused silica).

Polymer	T <sub>g</sub> (°C)		M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	DSC	TMA		
2,4-DPGB-RD13	88	87	8261	1.15
2,5-DPGB-RD13	87	94	13,970	1.27
3,4-DPGB-RD13	94	82	12,360	1.32
3,5-DPGB-RD13	123	124	19,430	1.23

tion dynamics of the four polymers is shown in Fig. 9. It can be observed that 2,4- and 3,5- isomers tend to orientate slowly and the intensity of second harmonic generation (SHG) increased also slowly. When heating was stopped, a partial relaxation occurred, and the SHG signals decreased gradually until reaching constant values. On the other hand, for the 2,5- and 3,4-polymers the SHG intensity increased rapidly and reached a greater value than that of 2,4- and 3,5-polymers. In contrast, when heating was stopped, the SH signals also decreased rapidly to constant values which were lower than the former isomers. Although differences are not very noticeable, these observations suggest that the later two

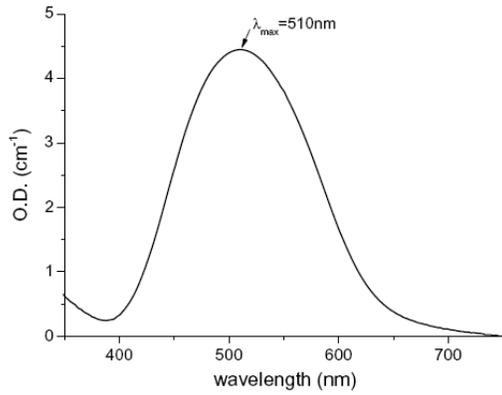


Fig. 7. UV-vis spectra of 2,5-DPGB-RD13 polymer film on fused silica.

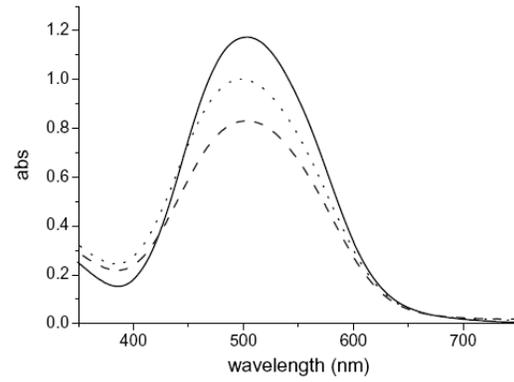


Fig. 8. UV-vis spectra of 2,4-DPGB-RD13 polymer film on ITO substrate. Before poling (A), --- orientation stage (B) and relaxation at 108 °C (C).

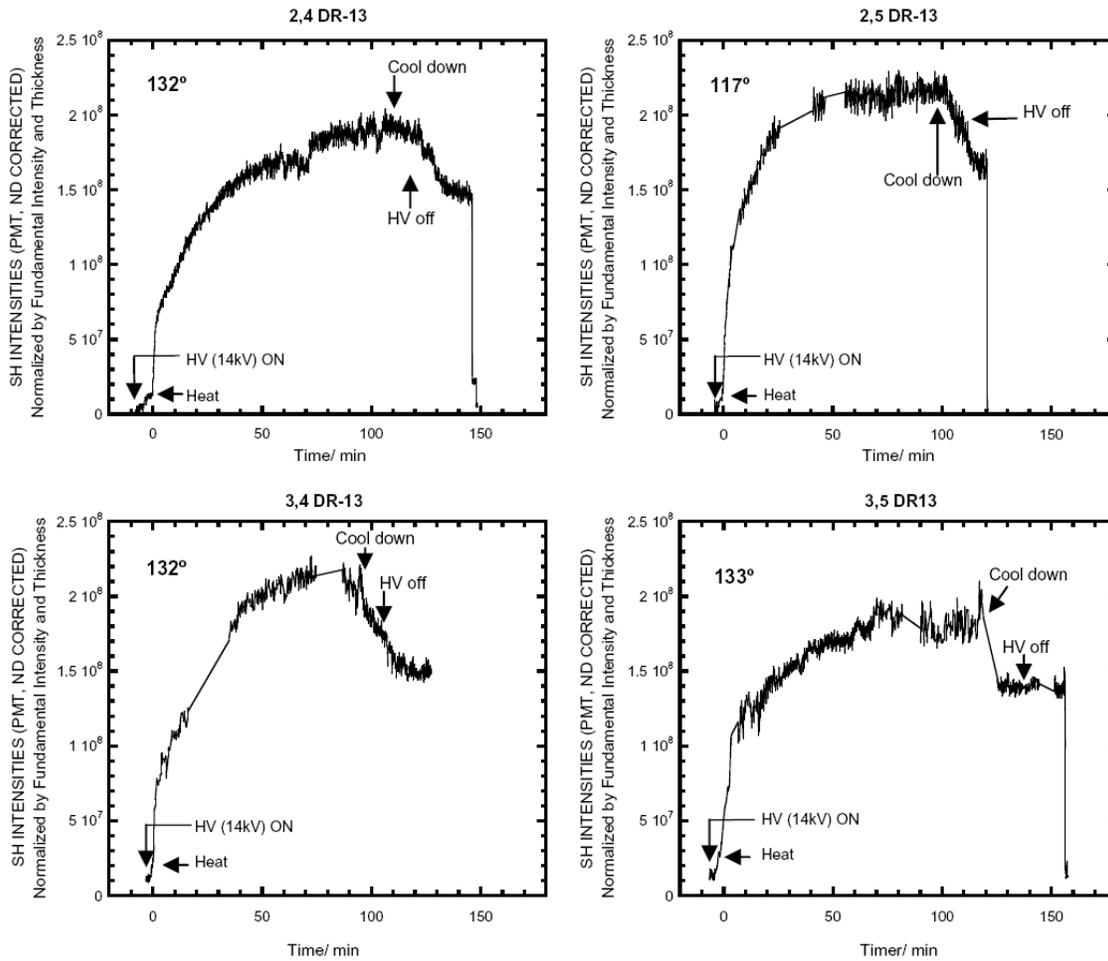


Fig. 9. Poling dynamics measured by in situ SHG measurement. High voltage (HV) of 14 kV was applied to tungsten wires before time zero, the sample was heated to a temperature close to  $T_g$  for each polymer at  $t = 0$ , and cooled around 100 min. The HV was turned off around 20 min after cool down.

**Table 2**  
Poling in situ condition and 2-NLO responds of polymer thin films on ITO-glass substrate.

Polymer	Poling temperature (°C)	n		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Abs 532 nm	Thickness (Å)	Order parameter		$d_{33}$ (pm/V)	$d_{31}$ (pm/V)	$d_{33}/d_{31}$
		532 nm	1064 nm				(A)-(B)	(C)-(B)			
2,4-DPGB-RD13	132	1.709	1.723	518	0.7663	2423	0.292	0.169	54.10	18.82	2.87
2,5-DPGB-RD13	117	1.776	1.809	510	0.9052	2737	0.276	0.142	62.29	25.62	2.43
3,4-DPGB-RD13	132	1.884	1.847	513	0.5532	1600	0.405	0.180	74.50	31.59	2.36
3,5-DPGB-RD13	133	1.826	1.821	513	0.4900	1472	0.295	0.104	87.18	27.29	3.16

have more flexible main chains, and the former are more rigid. The Tg of the 3,5-polymer was found to be higher than the others, and this could be a reason of its higher susceptibility.

#### 4. Conclusion

It was shown that the polymer main chain conformation significantly influenced the 2-NLO response. The 2-NLO coefficients  $d_{33}$  of a series of four isomeric polymers containing *Disperse Red 13* were found to be in the range of 50–90 pm/V, which are higher than those of the same main chains with *Disperse Red 1* (11–54 pm/V) [9], the both being determined under the same conditions. These values are considerably lower than those of the *para*-dibenzoates [5] and *para*-dicinnamate [6] series, where 2-NLO coefficients were found to be over 150 pm/V. The order parameters were found to be less than 2, and this can be a cause of low 2-NLO responses. The 3,5-*meta* polymer showed the highest response, probably because of the stable main chain conformation, with symmetrical substitution on the benzene ring. The 3,5-polymer exhibiting the highest 2-NLO response, had the lowest order parameter. This suggests that the 3,5-polymer has a structure with some degree of orientation before the poling process. The orientation parameters determined from visible absorption spectra cannot always be considered to be a reliable information, because there is possibility that some polymers originally have a certain degree of orientation depending their polymer main chain conformation. The 2-NLO coefficients depend most significantly on how efficiently the chromophores are orientated and how stable is the orientation. Although there exists sufficient physical information on the orientation of chromophores by poling, there are still questions to be answered on the relationships between poling efficiency, orientation stability, chemical structures and main chain conformation of polymers. Further studies are needed to clarify these relationships, especially the effects of physical and chemical polymer structures in order to obtain materials which satisfy the requirements to be used for practical devices.

#### Acknowledgement

This project was financially supported by a grant (No. IN 104605) from DGAPA (Dirección General de Asuntos de Personal Académicos) of our university, as well as a grant from CONACYT (No. 49849.R). Thanks are also due to the Scholarship of CONACYT given to ALPM for her stay at RIKEN. The authors are also indebted to Mr. G. Cedillo, M.A. Canseco and S. López for their assistance in NMR spectroscopy, thermal analysis and molecular weight measurements, respectively.

#### References

- [1] G.A. Lindsay, K.D. Singer (Eds.), *Polymers for Second Order Nonlinear Optics*, ACS Symposium Series 601, ACS, Washington, DC, 1995.
- [2] S. Miyata, H. Sasabe, (Eds.), *Poled Polymers and Their Applications to SHG and ED Devices*, Advances in NLO, vol. 4, Gordon & Breach, Amsterdam, 1997.
- [3] N.S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
- [4] S.K. Yesodha, C.K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 45–74.
- [5] S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374 (2002) 503–512.
- [6] S. Hernandez, H. Miura, M.F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, *Macromol. Symp.* 192 (2003) 123–133.
- [7] A.L. Perez-Martinez, G. Gomez-Sosa, T. Ogawa, *J. Macromol. Sci. Pt. A: Chem.* 42 (2005) 1561–1572.
- [8] C. Ramirez, M.F. Beristain, T. Ogawa, *Designed Monomers and Polymers* 7 (1–2) (2004) 85–99.
- [9] T. Aoyama, T. Wada, M.F. Beristain, T. Ogawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 446 (2006) 55–60.
- [10] A. Belardini, M.C. Larciprete, D. Passeri, F. Michelotti, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 093521.
- [11] J. Reyes-Esqueda, B. Barraacq, J. Garcia-Macedo, M. Canva, M. Blanchard-Desce, F. Chapul, K. Lahlil, J.P. Boilot, A. Brun, Y. Levy, *Optics Communications* 198 (2001) 207–215.
- [12] A.W. Harper, S. Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier, B.H. Robinson, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 329–337.
- [13] Z. Hou, L. Liu, J. Chen, L. Xu, Z. Xu, W. Wang, F. Li, M. Ye, *Physics Letters A* 252 (1999) 87–91.
- [14] Z. Hou, L. Liu, L. Xu, J. Chen, Z. Xu, W. Wang, F. Li, M. Ye, *Thin Solid Films* 354 (1999) 232–236.

## Anexo III:

### Tipos de transiciones electrónicas

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

Transición de sigma de enlace a sigma antienlace,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ; (120-200 nm).

Transición de pi de enlace a pi antienlace;  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; se llevan a cabo principalmente en compuestos con dobles o triples enlaces, anillos aromáticos y con compuestos que contiene grupos carbonil o azo.

Transiciones de un electrón de no enlace (e- desapareados) a un orbital de antienlace pi;  $n \rightarrow \pi^*$ ; por ser e- de no enlace experimentan transiciones a altas longitudes de onda, se presenta cuando hay una substitución en la estructura del cromóforo, es una transición poco intensa.

Transiciones de un electrón de no enlace (e- desapareados) a un orbital de antienlace sigma de antienlace;  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Son cuatro los diferentes tipos de cambios en la absorción que puede presentar un espectro de UV-vis (figura A-III-1), a continuación se describen cada una de ellos:

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

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

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

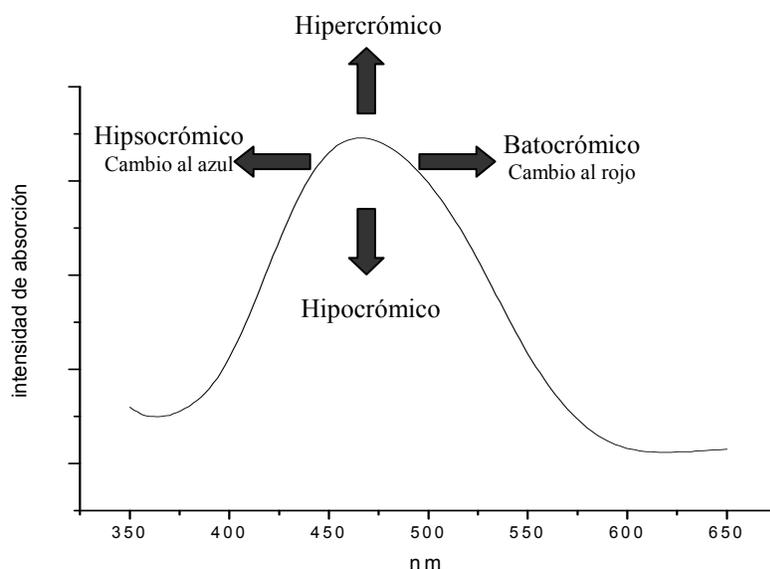


Fig.A-III-1. Cambios de la posición y la intensidad en una banda de absorción<sup>[1]</sup>

### Relación del Índice de Refracción con la Susceptibilidad óptica de Segundo orden

En la ecuación-AIII.1 se puede observar que el campo eléctrico efectivo (D) aplicado en un material se puede definir como la suma del campo eléctrico aplicado (E) más el campo eléctrico interno creado por el desplazamiento inducido de las cargas (polarización)

$$D = E + 4\pi P \quad \text{ec-AIII.1}$$

Donde

<sup>1</sup> Jag Mohan, “Organic Spectroscopy”; Ed. CRC press LLC; N. Y. (2000)

$$P = \chi E \quad \text{ec-AIII.2}$$

Por lo que

$$D = (1 + 4\pi\chi)E \quad \text{ec-AIII.3}$$

Donde el término  $4\pi\chi E$  es el campo eléctrico interno creado por el desplazamiento inducido (polarización) y el término  $\chi$  representa la susceptibilidad eléctrica lineal del medio.

La constante dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  y el índice de refracción  $n(\omega)$  son dos parámetros de bulto que caracterizan la susceptibilidad del material. La constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en una dirección dada se define como:

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad \text{ec-AIII.4}$$

Por lo que haciendo la relación entre el campo efectivo (**D**) y la constante dieléctrica (**ε**) resulta:

$$\epsilon_{ij}(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{ij}(\omega) \quad \text{ec-AIII.5}$$

Se puede concluir que  $\epsilon_{ij}(\omega)$  varía al igual que  $\alpha_{ij}$  con la frecuencia.

En el caso lineal la frecuencia ( $\omega$ ) de la luz no cambia al tener contacto con el material por lo que no se presenta dispersión de luz (absorción) y se puede definir bajo estas condiciones a  $\epsilon$  como:

$$\epsilon(\omega) = n^2(\omega) \quad \text{ec-AIII.6}$$

Entonces se puede relacionar directamente el índice de refracción (**n**) con la susceptibilidad óptica (**χ**):

$$n^2(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) \quad \text{ec-AIII.7}$$

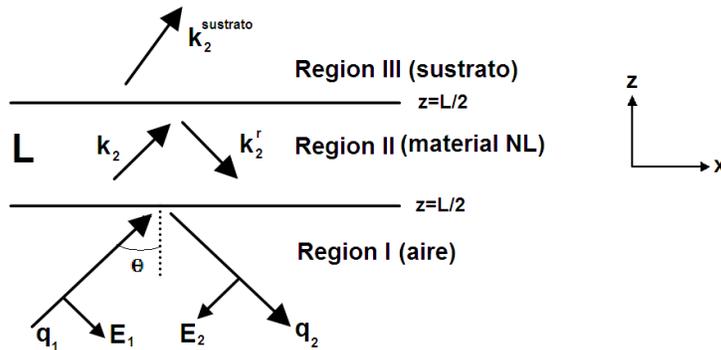
La ecuación-AIII.7 es para el caso lineal, en el caso de ser complejo, esto es cuando se le aplica un campo eléctrico externo E, dicha ecuación sufre una expansión, donde  $n^2$  depende del campo externo aplicado E y de la frecuencia del campo eléctrico aplicado ( $\Omega$ ), obteniendo lo siguiente:

$$n^2(\omega, \Omega, E) = (1 + 4\pi\chi^{(1)}) + 4\pi\chi^{(m)} |E(\Omega)|^{m-1} \quad \text{ec-AIII.8}$$

Modelo matemático usado para obtener los coeficientes  $d_{33}$  y  $d_{31}$  con la técnica Huellas de Maker.

La formulación matemática empleada en el presente trabajo fue la propuesta por Herman y Hayden<sup>II</sup> en 1995, por lo que se le conoce como la teoría HH, donde se contemplan correcciones por absorción del material a longitudes de onda típicas del experimento de SHG. La expresión usada para la potencia transmitida del segundo armónico de un material absorbente en la geometría representada en la figura A-III.2 es:

$$P_{2\omega}^{(\gamma-p)} = \frac{128\pi^3}{cA} \frac{[t_{af}^{(1\gamma)}]^4 [t_{fs}^{(2p)}]^2 [t_{sa}^{(2p)}]^2}{n_2^2 c_2^2} P_{\omega}^2 \left( \frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 d_{eff}^2 \times \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \frac{\text{sen}^2 \Psi + \text{senh}^2 \chi}{\Psi^2 + \chi^2}$$



**Fig. A-III.2** Geometría de tres capas de una muestra plana que presenta generación del SH debido a una capa no lineal en la región II con el origen en el centro de la película no lineal

Donde:

- A es el área transversal del haz fundamental
- L es el espesor de la muestra del material no lineal
- n= es el índice de refracción
- t= Transmisiones de Fresnel

$t_{af}^{(1\gamma)}$  = Coeficiente de transmisión para el haz fundamental en la interfase del aire-película, y se define como:

$$t_{af}^{(1\gamma)} = \frac{2 \cos \theta}{\cos(\theta_1 - \gamma_1) + n_1(\theta_1) \cos \gamma_1 \cos \theta} \quad \text{para } \gamma = p$$

$$t_{af}^{(1\gamma)} = \frac{2 \cos \theta}{\cos \theta_1 + n_1 \cos \theta} \quad \text{para } \gamma = s$$

<sup>II</sup> W. N. Herman, L. M. Hayden; *J. Opt. Sic. Am. B*; 12 (1995); 416-427.

$t_{sa}^{(2p)}$  = Coeficiente de transmisión para la onda del segundo armónico p-polarizada de la interfase sustrato-aire, se define como:

$$t_{sa}^{(2p)} = \frac{2n_{2s} c_{2s}}{n_{2s} \cos \theta + c_{2s}}$$

$t_{fs}^{(2p)}$  = Coeficiente de transmisión de la onda en el material ONL en la interfase película-sustrato, se define como:

$$t_{fs}^{(2p)} = \frac{2n_{2s} c_{2s}}{n_{2s} c_2 + n_2 c_{2s}}$$

Donde

$n_{i0}$  = Índice de refracción ordinario

$n_{ie}$  = Índice de refracción extraordinario

El subíndice 1 hace referencia al haz fundamental

El subíndice 2 al haz con frecuencia SH

$$\chi = \frac{2\pi L}{\lambda} \left( \frac{n_1 k_1}{c_1} - \frac{n_2 k_2}{c_2} \right)$$

$$\delta_m = \frac{2\pi L}{\lambda} \left( \frac{n_m k_m}{c_m} \right)$$

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_1 c_1 - n_2 c_2)$$

Donde:

$n_m$  = Índice de refracción complejo

$\kappa_m$  = Coeficiente de extinción del material no lineal a la frecuencia  $\omega_m$ , donde  $m=1,2$ .

$$\tilde{n}_m = n_m (1 - ik_m)$$

También se deduce que:

$$d_{eff} = d_{14} \cos \theta_2 \operatorname{sen} 2\theta + \operatorname{sen} \theta_2 [d_{13} \cos^2 \theta_1 + d_{33} \operatorname{sen}^2 \theta_1] \quad \text{para } p \rightarrow p$$

$$d_{eff} = d_{31} \operatorname{sen} \theta_2 \quad \text{para } s \rightarrow p$$

$$P_{2\omega} = \frac{c}{8\pi} [t_{sa}^{(2p)}]^2 |T|^2 A$$

Donde:

$$T = \frac{4\pi(t_{fs}^{(2p)})}{n_2 c_2} \left( \frac{2\pi L}{\lambda} \right) \frac{\left[ \hat{e}_2 \cdot P^{NL} \frac{\text{sen} \tilde{\psi}}{\tilde{\psi}} \exp(-\tilde{\phi}_2) - r_{af}^{(2p)} \hat{e}_2^r \cdot P^{NL} \frac{\text{sen} \tilde{\Phi}}{\tilde{\Phi}} \exp(\tilde{\phi}_2) \right]}{\left[ \exp(-2\tilde{\phi}_2) + r_{af}^{(2p)} r_{fs}^{(2p)} \exp(-2\tilde{\phi}_2) \right]}$$

Donde:

$P^{NL}$  depende de la amplitud del haz fundamental en el centro de la película

$$\hat{e}_2 \cdot P^{NL} = -\frac{8\pi}{c} d_{eff} I_1 [t_{af}^{(1\gamma)}]^2$$

Donde:

$I_1$  = Es la intensidad de la onda fundamental incidente.

$r$  son los coeficientes de reflexión de Fresnell, determinados por:

$$r_{af}^{(2p)} = \frac{n_2 \cos \theta - c_2}{n_2 \cos \theta + c_2}$$

$$r_{fs}^{(2p)} = \frac{n_{2s} c_2 - n_2 c_{2s}}{n_{2s} c_2 + n_2 c_{2s}}$$

$$\tilde{\phi}_m = \frac{2\pi L}{\lambda} \tilde{n}_m \tilde{c}_m = \phi_m + \delta_m$$

Donde:

$$\phi_m = \frac{2\pi L}{\lambda} n_m c_m$$

$$\tilde{n}_m = n_m (1 - i\kappa_m)$$

$$\tilde{\psi} = \tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2 = \psi + \chi$$

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\phi}_1 - \tilde{\phi}_2 = \Phi + \Gamma$$

Donde:

$$\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_1 \kappa_1 + n_2 \kappa_2)$$

$$\Gamma = \frac{2\pi L}{\lambda} \left( \frac{n_1 \kappa_1}{c_1} + \frac{n_2 \kappa_2}{c_2} \right)$$