

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**“PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES
DE 2º ORDEN DE POLÍMEROS
DIACETILÉNICOS CON COLORANTES
POLARES POR ESPECTROSCOPIA DE
ELECTROABSORCIÓN (EAS)”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. Gustavo Gómez Sosa

Tutor: Dr. Takeshi Ogawa Murata



México, D.F.

2005

0342110



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
LINAM a difundir en formato electrónico o reproso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: GÓMEZ SOSA GUSTAVO

FECHA: 16 marzo 2005

FIRMA: Gómez Sosa Gustavo

A mis padres y a mi hermano.

A mis tíos y a mi abuelita Lucrecia.

A mis tíos Arturo Hernández Fujigaki y Gloria Fujigaki.

A mis familiares en Japón, la familia Nakayama (Suzuko, Hitoji, Takao, Motoko, Soichiro, Yasuyo y el Sr. Ohno) y a la familia Arai (Hideo, Yoshiko, Miki, Fusabo, Yasuko y Takeshi), por todas sus grandes atenciones y cariño durante mi estancia de investigación en su magnífico país.

A mis amigos de siempre: Laurita, Blanquita, Claudia Ramírez, Rubén(JIM) y a los matados.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por la asesoría en este trabajo de investigación y por recibir su apoyo y confianza.
- Al Dr. Takashi Isoshima, del Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, Frontier Research System, RIKEN Japón, por la enseñanza experimental y teórica en la técnica EAS y por sus comentarios y supervisión en el trabajo de laboratorio durante mi estancia en Japón.
- A las Doctoras Guillermina Burillo Amezcua, Sandra Rodil Posada, Ma. Del Pilar Carreón Castro y Patricia Guadarrama Acosta por la revisión del texto escrito y por los comentarios y discusión sobre el mismo.
- A CONACYT, por la beca otorgada para mis estudios de posgrado.
- A la DGEP-UNAM, por la beca complementaria otorgada para mis estudios.
- A la DGAPA-UNAM, por el apoyo brindado al proyecto IN 102401, "Nuevos polímeros orgánicos para fónica" 2004, que contribuyó a una parte de esta investigación y por otorgarme apoyo económico a través del Programa PAPIIT para finalizar mis estudios.
- Al Programa PAEP Institucional del Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Coordinación del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por otorgarme apoyo económico para la estancia de investigación de tres meses (octubre-diciembre 2004) en el Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, FRS-RIKEN, Japón.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM y al Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, Frontier Research System, RIKEN, por el apoyo con recursos humanos y materiales para la realización de esta investigación.

INDICE

I.	Introducción.....	1
II.	Antecedentes	
II.1	Óptica no lineal.....	2
II.2	Moléculas orgánicas para óptica no lineal de 2º orden.....	4
II.3	Funcionalización en polímeros.....	9
II.4	Aplicaciones.....	12
II.5	Espectroscopia de Electroabsorción (EAS)	13
II.6	Espectroscopia Elipsométrica.....	20
III.	Objetivos y materiales estudiados.....	24
IV.	Desarrollo Experimental.	
IV.1	Preparación de muestras.....	26
IV.2	Orientación de las muestras	26
IV.3	Construcción de diodos.....	28
IV.4	Configuración del sistema EAS.....	29
V.	Resultados, Análisis y Discusión.	
V.1	Parámetros de orientación con espectroscopia UV.....	31
V.2	Mediciones elipsométricas.....	33
V.3	Mediciones de EAS.....	38
V.4	Cálculos de cambios en coeficientes de absorción.....	43
V.5	Verificación de funcionalidad lineal con el campo eléctrico.....	46
V.6	Cálculos de susceptibilidades NLO de segundo orden.....	49
V.7	Discusión de resultados.....	55
VI.	Conclusiones, recomendaciones y propuestas para trabajos en el futuro.....	62
VII.	Referencias.....	64

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales orgánicos para aplicación en alta tecnología, como la fotónica y la optoelectrónica, ha sido un tema de investigación ampliamente desarrollado durante los últimos 25 años. Nuevos materiales poliméricos injertados, copolimerizados o funcionalizados con cromóforos (tintes) polares, han mostrado características interesantes y han sido estudiados para un posible uso en dispositivos de almacenamiento y transmisión de información. En este sentido, la determinación de propiedades de óptica no lineal (NLO) de 2º orden es muy importante para posibles aplicaciones de estos materiales.

Existen varias técnicas para la determinación de las propiedades de ópticas no lineales de 2º orden, las cuales involucran la utilización de sistemas láser muy sofisticados y de costo elevado. Recientemente se ha utilizado una técnica experimental que no requiere de luz láser y que representa un costo menor: la Espectroscopía de Electroabsorción (EAS). Esta técnica se ha utilizado para caracterizar las propiedades NLO de 3º orden al verificar el cambio en el coeficiente de absorción como una función cuadrática de un campo eléctrico aplicado a un material en película delgada. Asimismo, se utiliza para conocer la naturaleza de las transiciones electrónicas en el material. Aunque más sensible a los cambios en la intensidad del campo eléctrico aplicado, la técnica EAS puede utilizarse en teoría para la determinación de propiedades NLO de 2º orden.

En este trabajo se presentan los resultados del uso de la técnica EAS para la determinación de las propiedades de NLO de 2º orden de una serie de polímeros que contienen diacetilenos y el grupo cromóforo Rojo Disperso 19 (RD19), colorante del tipo azobenceno. Las propiedades ópticas no lineales de 2º orden espectrales se obtuvieron *directamente* por EAS al detectar un cambio en la transmisión a la misma frecuencia del campo eléctrico aplicado F ; esto es, una respuesta linealmente proporcional a F . Las susceptibilidades aquí obtenidas son comparables con los coeficientes no lineales de 2º orden previamente obtenidos por la técnica de Huellas de Maker.

II. ANTECEDENTES

II.1 Óptica No Lineal (NLO) ¹⁻⁴

A un proceso se le llama no lineal cuando la respuesta a un estímulo cambia el proceso en sí mismo. La óptica no lineal representa la interacción del campo electromagnético intenso de una onda de luz con la materia. La interacción de la luz con un material con propiedades de óptica no lineal, causará que las propiedades físicas de éste cambien y el siguiente fotón incidente, "verá" un material con propiedades físicas diferentes. En este tipo de materiales, las fuertes interacciones entre los campos pueden cambiar la frecuencia, la fase, polarización o la dirección de un rayo de luz incidente. El reto de la química de materiales de la actualidad es la síntesis de compuestos en los que se puedan controlar estos procesos, a la vez de regular tanto la magnitud como los tiempos de respuesta de los procesos ópticos. Para tener este control, se debe conocer la interacción de la luz con la densidad de carga electrónica de la materia.

La luz tiene un campo eléctrico, E , que interactúa con las cargas en un material. El desplazamiento de la densidad electrónica lejos del núcleo resulta en una separación de carga, un dipolo inducido con momento μ . Para campos pequeños, se puede representar:

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E \quad (\text{Ec. II.1-1})$$

En este modelo clásico, α representa la polarizabilidad lineal del medio óptico; esta propiedad conduce a efectos ópticos lineales, como el índice de refracción y la birefringencia.

Por otra parte, la polarizabilidad no lineal nos conduce a efectos no lineales más interesantes. La relación fundamental que describe el cambio inducido en el momento dipolo molecular como respuesta a una interacción con un campo eléctrico oscilante externo (luz) puede expresarse como una expansión en serie de potencias:

$$p = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (\text{Ec. II.1-2})$$

Aquí, p es la polarización electrónica, E es el campo eléctrico aplicado, α es la polarizabilidad lineal, β es la polarizabilidad cuadrática (o hiperpolarizabilidad de 1er orden) y γ la polarizabilidad cúbica (o hiperpolarizabilidad de 2º orden). Los términos siguientes a αE son no lineales en E y dan lugar a efectos de NLO. Debido a que $\alpha \gg \beta, \gamma$, se obtuvieron pocas observaciones de efectos de NLO antes de la invención del láser, al cual se le asocian grandes campos eléctricos.

De manera similar, la polarización macroscópica, debida a un arreglo de moléculas, está dada por:

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

Las susceptibilidades macroscópicas $\chi^{(n)}$ se relacionan con los correspondientes términos moleculares, α, β, γ , etc., por correcciones de campo local (interacciones moleculares), cuya explicación queda fuera del alcance de este trabajo. Los cromóforos de este estudio pueden presentar propiedades de NLO de 2º orden debido a su estructura química.

II.2.1.1 Efectos de Óptica No Lineal de 2º orden - Generación del segundo armónico (SHG).

Los cromóforos sintetizados en este trabajo pueden presentar propiedades que conduzcan a un efecto optoelectrónico muy interesante, llamado **duplicación de frecuencia óptica o generación del segundo armónico (SHG: second-harmonic generation)**. Este fenómeno consiste en la combinación de una sola onda de luz, de frecuencia ω incidente en el material, "con ella misma", generando una onda con el doble de frecuencia, 2ω . Este efecto es un caso especial de la *generación de suma de frecuencias*, en el cual dos ondas de luz con diferente longitud, ω_1 y ω_2 , se combinan para crear una onda con longitud $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Ambos efectos son utilizados en

sistemas láser para crear un haz de luz con alta coherencia y, especialmente, para tener acceso al intervalo de longitud de onda corta de la región ultravioleta o visible. Un ejemplo simple consiste en que dos fotones de luz infrarroja producida por un láser a una longitud de onda de $1\ \mu\text{m}$ pueden producir un fotón de luz verde con una longitud de onda de $0.5\ \mu\text{m}$ al hacerlos pasar por una película de un material que pueda producir este efecto.

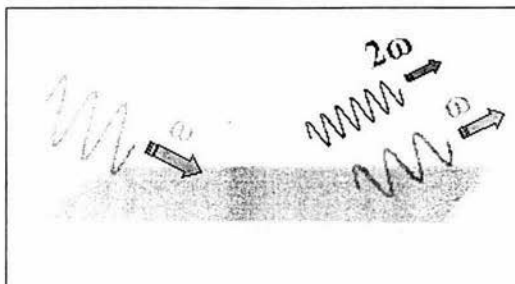


Figura II.1 Generación del segundo armónico en una película de un material con propiedades de NLO de 2º orden.

II.2 Moléculas orgánicas con propiedades de NLO de 2º orden ⁴⁻⁹

II.2.1 Estructura

Todos los efectos ópticos no lineales de 2º orden descritos por $\chi^{(2)}$ se presentan solamente en materiales no centrosimétricos, por lo que al diseñar nuevos compuestos con estas propiedades, se debe comenzar por la síntesis de moléculas con altos valores de hiperpolarizabilidad de 1º orden β , sólo posibles en estructuras no centrosimétricas, con un alto grado de deslocalización electrónica.

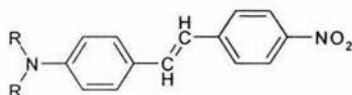
Por otra parte, el diseño básico de moléculas con propiedades de NLO está basado en sistemas con enlaces π conjugados, los cuales se caracterizan por tener regiones de distribución electrónica de carga delocalizadas. Esta delocalización permite una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula. La distribución electrónica puede modificarse por la adición de grupos funcionales sustituyentes a ambos extremos del sistema de enlaces π . El grado de la redistribución se mide por el momento dipolar μ

y la facilidad con que ésta se da ante la presencia de un campo eléctrico externo aplicado, se mide con la hiperpolarizabilidad β . El carácter óptico no lineal de las moléculas orgánicas puede aumentarse al incrementarse la longitud de conjugación y por el uso y localización apropiados de grupos aceptores y donadores de electrones.

La estructura más común de los cromóforos orgánicos con propiedades de NLO de 2º orden es la siguiente:

[Donador de electrones] – [Sistema central con electrones π conjugados] – [Aceptor de electrones]

Como ejemplo simple, se puede representar una molécula polar:



R= Alquilo

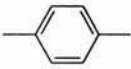
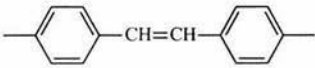
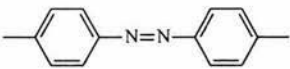



Figura II.2: Molécula de 4-(N,N-dialquilamino)-4' nitroestilbeno.

En esta molécula, los dos anillos aromáticos, el doble enlace C=C y los electrones delocalizados proporcionan el sistema π conjugado, el grupo dialquilamino actúa como donador y el grupo nitro como aceptor de electrones.

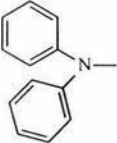
Durante la década de 1980 y en años siguientes, los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad se enfocaron en encontrar grupos donadores y aceptores más fuertes y en incrementar la longitud del segmento conector π . En la tabla se presentan las estructuras más comunes, entre muchas otras, utilizadas a la fecha.

Tabla II.2-1: Categorías de moléculas orgánicas con propiedades de NLO de 2º orden.

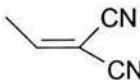
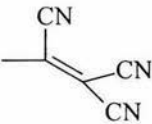
Sistemas con enlace π

Bencenos	
Estilbenos	
Azo-bencenos	
Tolanos	
Fenil tiofenos	 n,m=1,2...
Polienos	 n=1,2...

Donadores de electrones

Amino	H ₂ N-
Dialquilamino	R ₂ N-
Difenilamino	
Metoxi	H ₃ CO-

Aceptores de electrones

Nitro	-NO ₂
Ciano	-CN
Dicianoetenil	
Tricianoetenil	

II.2.2 Efectos del campo eléctrico (Estructuras quinoidales)

Las moléculas que contienen al mismo tiempo grupos funcionales tanto donadores como aceptores de electrones, los cuales se interrelacionan fuertemente a través de una estructura molecular conjugada, presentan una variedad de propiedades estructurales y electrónicas poco comunes. Desde un punto de vista estructural, la existencia de ambos grupos donador-aceptor en la misma molécula da como resultado una redistribución de carga debida a una excitación óptica (transiciones de transferencia de carga intramolecular), del donador al aceptor, provocando cambios sustanciales de la estructura molecular, a su vez que afectan la estructura electrónica. Esta redistribución súbita de carga en el estado excitado produce grandes momentos dipolares, los cuales generan la mayoría de los efectos espectroscópicos lineales y no lineales más interesantes.

Las moléculas conjugadas que poseen fuertes transiciones de transferencia de carga intramolecular presentan hiperpolarizabilidades moleculares de primer orden con valores muy altos, las cuales, si se encuentran en un ambiente molecular adecuado (no centrosimétrico), puede resultar en el fenómeno de SHG.

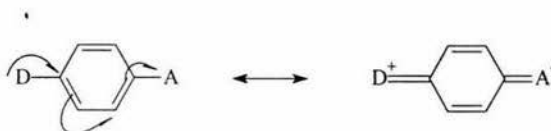
En las moléculas orgánicas el grado de deslocalización es afectado por la hibridación, el grado de acoplamiento y el número de orbitales (y de electrones) en los sistemas de

interés; se ha observado también que las moléculas con bandas de absorción intensas de baja energía tienden a ser altamente polarizables, así como otros materiales con pequeñas diferencias de energía entre los orbitales HOMO y LUMO.

Como ejemplo de los efectos, supongamos una molécula conjugada asimétrica que en su estado electrónico basal tiene esta estructura:



Si aplicamos un campo eléctrico en forma de luz a esta molécula se producirá una redistribución de carga, en la que un electrón se transfiere del grupo donador al aceptor, produciendo un estado excitado (estado de máxima transferencia de carga):



En este nuevo estado, la molécula presenta una estructura llamada *quinoidal*, y tiene una duración muy corta, regresando en un período muy breve al estado electrónico basal.

Como resultado de este mecanismo físico, debido a la gran facilidad de desplazamiento de la densidad electrónica del donador al aceptor y viceversa, obtenemos una respuesta electrónica asimétrica (no lineal) de la polarización a la aplicación de un campo, en contraste con la respuesta electrónica lineal de moléculas centrosimétricas. En la siguiente figura se ilustran de manera gráfica estos efectos.

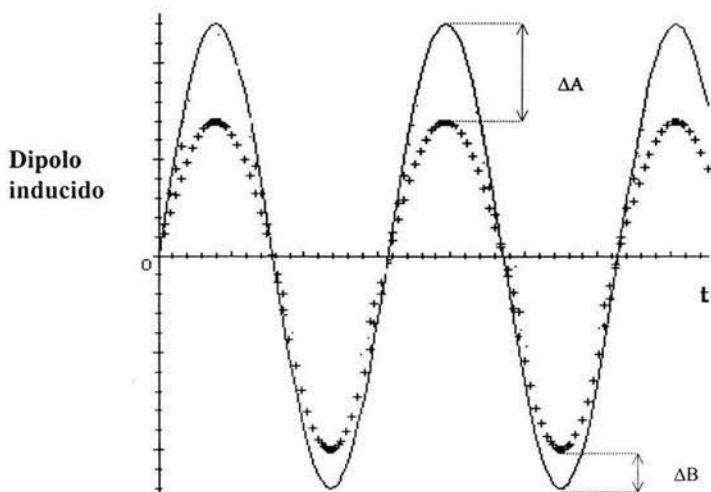


Figura II.3: Gráfica del dipolo inducido de una molécula en función del tiempo para una respuesta lineal (línea sólida) y una respuesta no lineal (línea punteada). Las diferencias ΔA y ΔB no son de igual valor.

II.3 Funcionalización en polímeros ^{6,7,9-14}

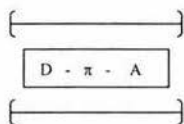
Los polímeros son una clase importante de materiales, que al combinarse con las propiedades de NLO de sistemas conjugados de electrones π (los cromóforos) nos proporcionan la posibilidad de crear nuevos materiales con propiedades ópticas y estructurales apropiadas para su uso en dispositivos de almacenamiento y transmisión de información.

En los materiales poliméricos, el reto a vencer es maximizar la densidad numérica de los cromóforos conservando la máxima acentricidad de la microestructura. En la matriz polimérica, las moléculas se encuentran distribuidas al azar, contribuyendo a tener una estructura centrosimétrica. Esta simetría puede romperse al alinear las moléculas en dirección de un campo eléctrico aplicado de magnitud considerable.

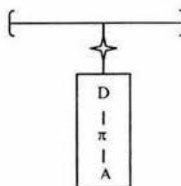
Se han estudiado tres formas principales de polímeros para aplicación en NLO de 2º orden: (1) polímeros transparentes (incluidos cristales líquidos poliméricos) con agregados de moléculas que poseen actividad de NLO sin que exista unión química, es decir, materiales del tipo receptor-huésped; (2) polímeros funcionalizados

covalentemente con cromóforos que poseen actividad de NLO, tanto en sistemas de cadena lateral (cromóforos colgantes) o con los cromóforos incluidos en cadena principal y; (3) polímeros con cromóforos unidos covalentemente y entrecruzados después de la polarización eléctrica. El segundo tipo presenta una mejor estabilidad de la actividad de NLO que el primero y una densidad mayor de cromóforos en el polímero, pero se ha encontrado que los sistemas entrecruzados presentan una estabilidad mucho mayor que los dos primeros tipos. En la siguiente figura se presentan los tipos de polímeros para óptica no lineal.

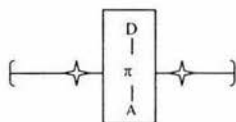
Receptor-huésped



Cadena lateral



Cadena principal



Polímero Entrecruzado

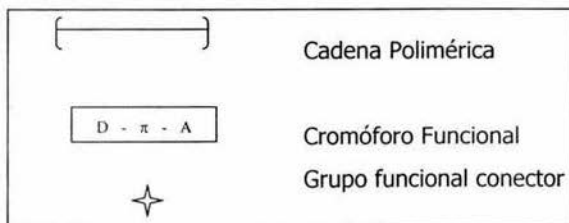
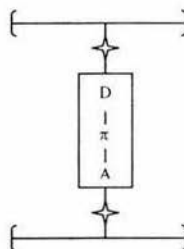


Figura II.4: Tipos de polímeros para óptica no lineal

- a) **Sistemas receptor-huésped:** en este tipo de estructuras, que son muy sencillas de preparar, los cromóforos se encuentran dispersos en una matriz polimérica, sin estar unidos químicamente. Tienen la ventaja de proporcionar un número ilimitado de combinaciones polímero- cromóforo, un procesamiento sencillo a películas y se pueden producir en grandes cantidades a bajo costo. Las desventajas incluyen una disminución de la actividad NLO debido a una fácil desorientación de los cromóforos y puede presentar actividad NLO baja debido a la solubilidad limitada de los cromóforos en la matriz polimérica.
- b) **Sistemas unidos covalentemente por cadena lateral:** en estos polímeros se realiza la unión química del cromóforo a una cadena polimérica al utilizar grupos funcionales reactivos tanto a lo largo de la cadena, como en uno de los extremos del cromóforo. Pueden tenerse varias densidades de injerto, lo cual contribuirá a las propiedades de NLO del sistema. Estos sistemas tienen la ventaja de poder proporcionar una alta concentración de cromóforos, una estabilidad orientacional mayor y bajas pérdidas por dispersión.
- c) **Sistemas unidos covalentemente por la cadena principal:** En este tipo de polímeros, el cromóforo posee en ambos extremos grupos funcionales reactivos, lo que permite que sea un monómero y podamos sintetizar de esta manera un "policromóforo", por así llamarlo, del tipo cabeza-cola, cabeza-cabeza, u ordenados al azar. Las desventajas principales que pueden encontrarse en estas estructuras son una baja solubilidad y una posible dificultad de las moléculas de orientarse ante la aplicación de un campo eléctrico. Si se tienen suficientes elementos flexibles a lo largo de la cadena, la actividad óptica no lineal es comparable a la de los sistemas colgantes, con un mejor empaquetamiento molecular.
- d) **Sistemas entrecruzados:** En este tipo de materiales se utilizan sitios reactivos dentro de la cadena polimérica principal o en los extremos del cromóforo para inducir el entrecruzamiento. Esta técnica ayuda a obtener mayor estabilidad mecánica y térmica y se han observado incrementos sustanciales en las propiedades ópticas no lineales en comparación de los polímeros sin entrecruzar. Las resinas

epóxicas, poli(uretanos) modificados, poli(amidas) y poli(imidas) son ejemplos comunes de matrices poliméricas utilizadas en estos materiales. La única desventaja que pueden presentar es una pobre solubilidad.

II.4 Aplicaciones ^{15-18,51-53}

Los sistemas orgánicos con propiedades de óptica no lineal tienen aplicaciones interesantes en óptica, semiconductores, telecomunicaciones y otras industrias. Entre los dispositivos que se pueden fabricar se encuentran los interruptores ópticos, duplicadores de frecuencia y pantallas para visualizar información. Los polímeros que se pueden utilizar en estos instrumentos corresponden a los acoplados con cromóforos que presentan propiedades de NLO de 2º orden. Estos materiales tienen varias ventajas sobre los compuestos inorgánicos, incluyendo estabilidad física y química, bajo costo, facilidad de procesamiento, posibilidad de cubrir grandes superficies manteniendo las propiedades a nivel molecular y, una de las más importantes, facilidad de modificación o ajuste de las propiedades ópticas (índice de refracción, transparencia, no linealidad óptica) basados en la versatilidad de la ingeniería molecular.

Asimismo, los materiales con propiedades NLO de 2º y 3º orden han demostrado tener buenas propiedades para implementación de dispositivos fotónicos por las capacidades de generar nuevas frecuencias ópticas, de modular y refractar haces de luz, etc.

Entre otras aplicaciones, se pueden considerar los sistemas de almacenamiento óptico, que utilizan luz láser para procesar y guardar información. En el caso de un diodo láser con luz roja (790 nm), permite una densidad máxima de almacenamiento de cerca de 10^8 bit/cm². Si se utilizan materiales con propiedades NLO de 2º orden, que pueden duplicar la frecuencia de estos láser de luz roja hasta obtener luz láser verde o azul, se permite entonces tener sistemas con mayores densidades de almacenamiento de información. De manera similar, otra de las aplicaciones potenciales de estos materiales consiste en duplicadores de frecuencia, que pueden generar luz coherente en regiones

del espectro electromagnético en donde los dispositivos láser no pueden operar (región UV y de luz azul, principalmente).

En el caso de sistemas de transición de información, se han hecho algunos esfuerzos para incorporar polímeros con propiedades NLO de 2º orden en dispositivos electro ópticos tales como guías de onda, moduladores de intensidad y de fase e interruptores ópticos. En estos dispositivos las condiciones de orientación selectiva de los cromóforos no es del todo eficiente.

Como caso particular, para que los polímeros presenten una gran eficiencia del efecto de SHG, es necesario que las cadenas poliméricas se encuentren entrecruzadas, y las moléculas de los cromóforos injertadas estén alineadas de una forma no centrosimétrica por la acción de un campo eléctrico externo. Debido a estos requisitos, además de presentar valores altos de hiperpolarizabilidad de 1^{er} orden y de momento dipolar, el cromóforo debe tener una estabilidad térmica razonable, debido a que la matriz polimérica llega a alcanzar temperaturas de 200 a 300 °C en condiciones de procesamiento y de polarización (temperaturas superiores a la T_g del polímero). También debe considerarse que el material presente una buena estabilidad de la orientación a temperaturas elevadas y por tiempos muy largos (de varios años) para su posible utilización en dispositivos fotónicos.

II.5 - Espectroscopia de Electroabsorción (EAS)

La Espectroscopia de Electroabsorción (EAS) consiste en el estudio de los efectos de un campo eléctrico externo sobre el espectro de absorción (o emisión) característico de un material. Es útil para determinar la naturaleza de los excitones involucrados en una transición electrónica, determinando el cambio en el coeficiente de absorción del material ($\Delta\alpha$) como función de un campo eléctrico aplicado a una muestra en película delgada. Esta técnica se ha utilizado también para investigar la estructura electrónica de gran variedad de materiales, desde moléculas en fase gaseosa hasta la estructura de bandas en semiconductores. ¹⁹⁻²⁵

A su vez, pueden determinarse propiedades ópticas no lineales de 3^{er} orden de materiales al relacionar el cambio de $\Delta\alpha$ con el cambio en el índice de refracción complejo $\Delta\tilde{n} = \Delta n + i\Delta k$, utilizando una transformación de Kramers-Krönig.²⁶⁻²⁷

En el pasado se han realizado varios estudios de las propiedades NLO de 3^{er} orden en polímeros conjugados²⁸⁻²⁹ y se han hecho algunos esfuerzos para estudiar tanto la orientación de los cromóforos, así como la relajación de la orientación en materiales poliméricos que contienen colorantes polares mediante el uso de EAS³⁰⁻³⁴. También se ha utilizado esta técnica para conocer las susceptibilidades NLO de 2^o orden de compuestos inorgánicos³⁵⁻³⁶, sin embargo, en estos estudios solo se realiza una aproximación de las propiedades de 2^o orden a partir de mediciones de las correspondientes propiedades de 3^{er} orden. De esta manera, solo se puede obtener un valor puntual de las susceptibilidades y no un espectro.

La ventaja de la EAS es que no precisa de luz láser para la caracterización, puede utilizarse para medir propiedades de 2^o y 3^{er} orden en un mismo dispositivo y proporciona las susceptibilidades $\chi^{(n)}$ en forma de espectro.

Teoría³⁷⁻³⁹

En este estudio se pretenden observar las propiedades NLO de 2^o orden de materiales poliméricos utilizando EAS, al establecer una funcionalidad lineal del campo eléctrico aplicado a la muestra. A continuación se explica el fundamento teórico de esta hipótesis.

El índice de refracción complejo está definido:

$$\tilde{n} = n + ik$$

con n , el índice de refracción y k el coeficiente de extinción.

Los parámetros observables por EAS y elipsometría son: $\Delta\alpha$, k y n . A continuación se describe cómo obtener los valores de $\Delta\alpha$ y Δk :

De acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la intensidad de la luz que atraviesa un material, puede definirse por:

$$I(d) = I_o \exp(-\alpha d)$$

Con α el coeficiente de absorción, d el espesor del material e I_o la intensidad de la luz incidente. Si se provoca un cambio a $I(d)$, que en caso de EAS es inducido por el campo eléctrico externo, provocando un cambio en $\Delta\alpha$, se obtiene :

$$\begin{aligned} \Delta I &= I_o \{ \exp[-(\alpha + \Delta\alpha)d] - \exp[-\alpha d] \} \\ &= I_o [\exp(-\alpha d) \exp(-\Delta\alpha d) - \exp(-\alpha d)] \\ &\cong I_o \{ \exp(-\alpha d) [1 - \Delta\alpha d] - \exp(-\alpha d) \} \\ &= I_o \exp(-\alpha d) [-\Delta\alpha d] \\ &= I [-\Delta\alpha d] \end{aligned}$$

De esta forma puede conocerse el cambio en el coeficiente de absorción del material si se mide el cambio de intensidad de la luz y el espesor de la película.

$$\Delta\alpha = -\frac{\Delta I / I}{d}$$

Por otra parte, el campo óptico de la luz $E_{opt}(d)$ que atraviesa un material, puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{opt}(d) = E_o \exp\left(\frac{2\pi i \tilde{n} d}{\lambda}\right)$$

En esta ecuación E_o es el campo óptico fundamental, \tilde{n} es el índice de refracción complejo del material, d es el espesor del material y λ la longitud de onda de la luz al atravesar el material.

De las definiciones de intensidad de la luz y de campo óptico anteriormente descritas puede establecerse una relación entre la intensidad de la luz que atraviesa un material y el cuadrado del valor absoluto del campo óptico de la luz:

$$I(d) \propto |E_{opt}(d)|^2$$

$$\Rightarrow I_0 \exp(-\alpha d) \propto \left| E_0 \exp\left(\frac{2\pi i \tilde{n} d}{\lambda}\right) \right|^2$$

Si sólo se toman en cuenta los términos exponenciales, ya que E_0 e I_0 son constantes:

$$\exp(-\alpha d) \propto \left| \exp\left[\frac{2\pi i(n + ik)d}{\lambda}\right] \right|^2$$

$$\propto \exp\left[\frac{4\pi i(n + ik)d}{\lambda}\right]$$

$$\propto \exp\left[\frac{4\pi i n d}{\lambda}\right] \exp\left(\frac{-4\pi k d}{\lambda}\right)$$

El primer término del lado derecho solamente representa una función oscilante (que en cierta forma se mantiene constante), mientras que el término restante representa una función que decae. De esta manera se puede considerar la siguiente aproximación para ambos decaimientos:

$$\exp(-\alpha d) \approx \exp\left(\frac{-4\pi k d}{\lambda}\right)$$

Aplicando logaritmos, la igualdad anterior se reduce a:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

donde α es el coeficiente de absorción, k es el coeficiente de extinción del material y λ es la longitud de onda de la luz al atravesar el material.

Recordemos la definición de frecuencia angular de la luz ω , con f la frecuencia óptica y c la velocidad de la luz.

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Si aplicamos esta definición a la ecuación anterior, obtenemos:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c}$$

$$\Rightarrow k = \frac{c\alpha}{2\omega}$$

$$\Rightarrow \Delta k = \frac{c\Delta\alpha}{2\omega}$$

Ya se demostró cómo obtener el parámetro Δk . El término restante Δn se obtiene con una transformación de Kramers-Krönig, cuya demostración queda fuera del alcance de este trabajo y sólo se enunciará:

$$\Delta n = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{c\Delta\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Como se enunció en la sección II.1, cuando la luz interacciona con un material, se induce una polarización P_0 , que es proporcional al campo eléctrico de la luz E y el coeficiente de proporcionalidad es la susceptibilidad óptica lineal $\chi^{(1)}$.

$$P_0 = \chi^{(1)} E$$

Cuando se aplica un campo eléctrico externo F al material, la polarización no lineal P_F incluye un término inducido por el campo eléctrico aplicado (Efecto Kerr):

$$P_F = \chi^{(1)}E + \chi^{(m)}E|F|^{m-1}$$

con $\chi^{(m)}$ la susceptibilidad óptica no lineal de orden m . En el caso de EAS, se determina el cambio en el coeficiente de absorción inducido por la aplicación del campo eléctrico externo. Por tanto, con respecto a la polarización, se mide la diferencia entre las dos ecuaciones anteriores:

$$\Delta P = P_F - P_0 = \chi^{(m)}E|F|^{m-1}$$

Por tanto, teóricamente, con la técnica EAS se pueden determinar susceptibilidades ópticas no lineales de 2º y/o 3º orden. En el caso de 2º orden, la funcionalidad a verificar con el campo eléctrico externo que se le aplica a la muestra debe ser lineal, y para 3º orden, la funcionalidad debe ser cuadrática. Consideremos la susceptibilidad de orden m de aquí en adelante.

En el caso de EAS, se aplica un campo eléctrico AC. La polarización no lineal se puede expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} P(\omega, \Omega, F) &= \chi^{(1)}E(\omega) + \chi^{(m)}E(\omega)F(\Omega)^{m-1} \\ &= \left(\chi^{(1)} + \chi^{(m)}|F(\Omega)|^{m-1} \right) E(\omega) \\ &= \chi_{\text{eff}}(\omega, \Omega, F)E(\omega) \end{aligned}$$

con Ω es la frecuencia del campo eléctrico AC aplicado y ω la frecuencia del campo eléctrico de la luz que incide sobre el material. Podemos utilizar la relación que existe entre la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega, \Omega, F)$ y la susceptibilidad óptica:

$$\varepsilon(\omega, \Omega, F) = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}}(\omega, \Omega, F)$$

Por lo tanto, utilizando la definición del índice de refracción complejo \tilde{n} , podemos escribir:

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\omega, \Omega, F) &= \tilde{n}^2(\omega, \Omega, F) = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}}(\omega, \Omega, F) \\
&= 1 + 4\pi\left(\chi^{(1)} + \chi^{(m)}|F(\Omega)|^{m-1}\right) \\
&= (1 + 4\pi\chi^{(1)}) + 4\pi\chi^{(m)}|F(\Omega)|^{m-1} \\
&= \tilde{n}^2(\omega, 0, 0) + 4\pi\chi^{(m)}|F(\Omega)|^{m-1}
\end{aligned}$$

En este caso, $\tilde{n}(\omega, \Omega, F)$ es el índice de refracción complejo del material cuando se le ha aplicado el campo eléctrico externo (como en la técnica EAS) y $\tilde{n}(\omega, 0, 0)$ es el índice de refracción complejo cuando solamente existe una interacción con el campo eléctrico de la luz (estado no perturbado por un campo eléctrico externo).

De las igualdades anteriores, podemos escribir para la susceptibilidad no lineal:

$$\begin{aligned}
4\pi\chi^{(m)}|F(\Omega)|^{m-1} &= \tilde{n}^2(\omega, \Omega, F) - \tilde{n}^2(\omega, 0, 0) \\
&= \{\tilde{n}(\omega, \Omega, F) + \tilde{n}(\omega, 0, 0)\}\{\tilde{n}(\omega, \Omega, F) - \tilde{n}(\omega, 0, 0)\}
\end{aligned}$$

Si también utilizamos las siguientes relaciones en las igualdades anteriores

$$\begin{aligned}
\tilde{n}(\omega, \Omega, F) + \tilde{n}(\omega, 0, 0) &\approx 2\tilde{n}(\omega, 0, 0) \\
\tilde{n}(\omega, \Omega, F) - \tilde{n}(\omega, 0, 0) &= \Delta\tilde{n}
\end{aligned}$$

obtenemos

$$4\pi\chi^{(m)}|F(\Omega)|^{m-1} \approx 2\tilde{n}\Delta\tilde{n}$$

Ya que $\omega \gg \Omega$ puede considerarse que $\Omega \approx 0$. Tomando ahora en cuenta que $\tilde{n} = n + ik$, la susceptibilidad óptica no lineal de orden m , puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
4\pi\chi^{(m)} &= \frac{2\tilde{n}\Delta\tilde{n}}{F^{m-1}} = \frac{2(n + ik)(\Delta n + i\Delta k)}{F^{m-1}} \\
&= \frac{2\{(n\Delta n - k\Delta k) + i(n\Delta k - k\Delta n)\}}{F^{m-1}}
\end{aligned}$$

De esta manera, las partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ quedan definidas por:

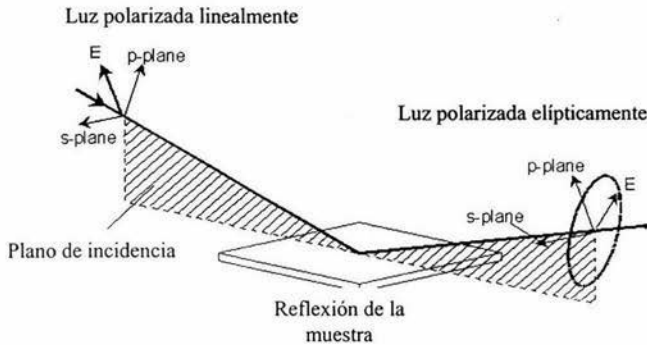
$$\operatorname{Re}(\chi^{(m)}) = \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F^{m-1}}$$
$$\operatorname{Im}(\chi^{(m)}) = \frac{n\Delta k + k\Delta n}{2\pi F^{m-1}}$$

Si se establece una funcionalidad lineal ($m=1$) en F , se obtiene $\chi^{(2)}$, y si esta funcionalidad es cuadrática ($m=2$), se obtiene $\chi^{(3)}$. En las secciones V.4 a V.6 se explica como se realizaron los cálculos a partir de los datos experimentales.

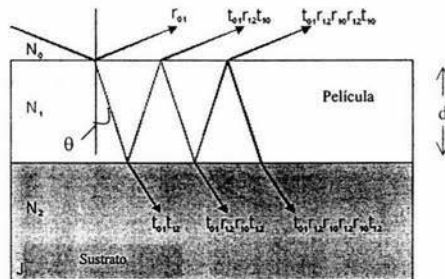
II.5 Elipsometría Espectroscópica ⁴⁰⁻⁴¹

La elipsometría es una técnica de medición muy sensible que hace uso de la luz polarizada y se utiliza ampliamente para caracterizar películas delgadas, propiedades de superficies y microestructura de materiales. Su sensibilidad radica en la determinación del cambio de fase relativo de un haz de luz polarizada que refleja el material a caracterizar.

En la siguiente figura se ilustra el principio básico de la elipsometría. Un haz de luz incidente tiene una polarización lineal conocida. Este haz de luz interacciona con la muestra a caracterizar, causando un cambio en la polarización y se refleja un haz de luz que ha cambiado su polarización de lineal a elíptica. Posteriormente se mide este haz de luz reflejado de la muestra para conocer el cambio en la polarización o en la forma de la polarización.



En la siguiente figura se ilustran las múltiples reflexiones que puede presentar una película delgada sobre un sustrato, que induce una serie de transmisiones (t_{ij}) y reflexiones (r_{ij}).



Si el ángulo de fase se define por

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) N_1 \cos \theta$$

con d el espesor de la película, θ el ángulo de transmisión, N_1 el índice de refracción del material y λ la longitud de onda del haz de luz.

Utilizando la definición anterior se puede demostrar que la reflexión total se puede representar como una serie infinita:

$$r_{tot} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}e^{-2i\beta} + t_{01}r_{12}^2r_{01}t_{10}e^{-4i\beta} + \dots$$

Esta serie infinita de reflexiones múltiples converge a los coeficientes de reflexión de Fresnel:

$$R^p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-i2\beta}} \quad R^s = \frac{r_{01}^s + r_{12}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}^s r_{12}^s e^{-i2\beta}}$$

Experimentalmente, en elipsometría se miden dos valores, a saber Ψ y Δ , que son dos ángulos que describen el cambio en la polarización de la luz y se relacionan con los coeficientes de reflexión de Fresnel R_p y R_s , para luz polarizada paralela y perpendicularmente, respectivamente. La ecuación fundamental de la elipsometría es por lo tanto:

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$$

Dado que en esta técnica se mide la relación de dos cantidades, es muy precisa y reproducible. Esta relación es un número complejo y contiene información del cambio de fase (Δ) y del cambio en amplitud (Ψ) de la luz.

Se deben realizar las mediciones elipsométricas a ángulos con respecto a un plano de la luz incidente y reflejada, cercanos al ángulo de Brewster, característico para cada material. En esta región, la componente perpendicular de la luz reflejada es mínima, por lo tanto R_p alcanza también un mínimo y la diferencia entre R_p y R_s es máxima. Las mediciones elipsométricas son más sensibles a las características de las películas de los materiales a caracterizar en esta región.

La elipsometría no mide propiedades ópticas o espesores de los materiales a caracterizar directamente, sin embargo Ψ y Δ son funciones de estas propiedades y pueden

conocerse al construir un modelo matemático iterativo que ajuste los valores de las propiedades deseadas a los datos experimentales.

En la actualidad los elipsómetros espectroscópicos se utilizan ampliamente para la caracterización de propiedades ópticas y espesores de una gran variedad de materiales en película delgada. La gran ventaja que representan con respecto a los elipsómetros de longitud de onda fija, más antiguos, es que se pueden obtener las propiedades ópticas en forma de espectro, en un intervalo de longitudes de onda que puede ir desde el UV (140 nm), hasta el infrarrojo lejano (40 μm).

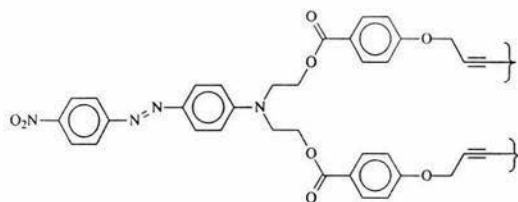
III. OBJETIVOS Y MATERIALES ESTUDIADOS

Objetivos

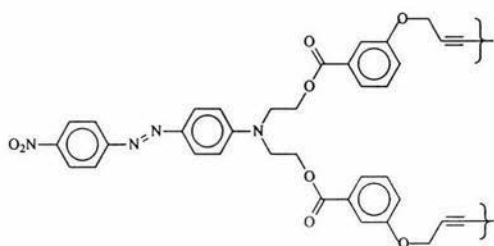
El propósito de este trabajo de tesis es utilizar la técnica de Espectroscopía de Electroabsorción (EAS) como una herramienta para determinar las susceptibilidades ópticas no lineales de 2º orden *directamente* de una serie de cuatro polímeros que contienen el colorante Rojo Disperso 19 y grupos diacetileno en la cadena principal. Esto se puede lograr extrayendo la componente f de la frecuencia de la luz transmitida a través del material por un amplificador Lock-in y estableciendo una funcionalidad lineal del cambio en el coeficiente de absorción con el campo eléctrico aplicado.

Materiales estudiados:

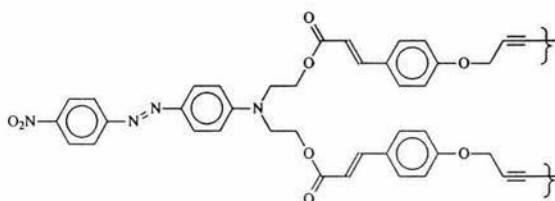
Los cuatro polímeros a estudiar, previamente sintetizados como se indica en la literatura⁴²⁻⁴⁶, contienen el grupo cromóforo 4-N,N-bis(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno (conocido como RD-19) y poseen la siguiente estructura:



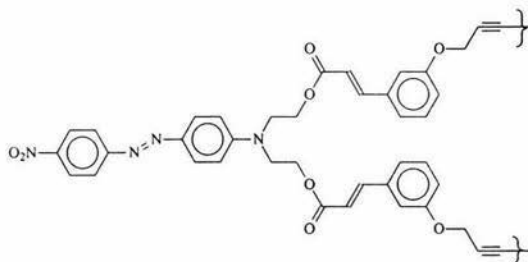
PPBRD-19: Poli- $\{p$ -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}}



PMBRD-19: Poli- $\{m$ -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}\}



PPCRD-19: Poli- $\{p$ -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dicinamato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}\}



PMCRD-19: Poli- $\{m$ -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dicinamato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}\}

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1- Preparación de muestras:

Fabricación de películas

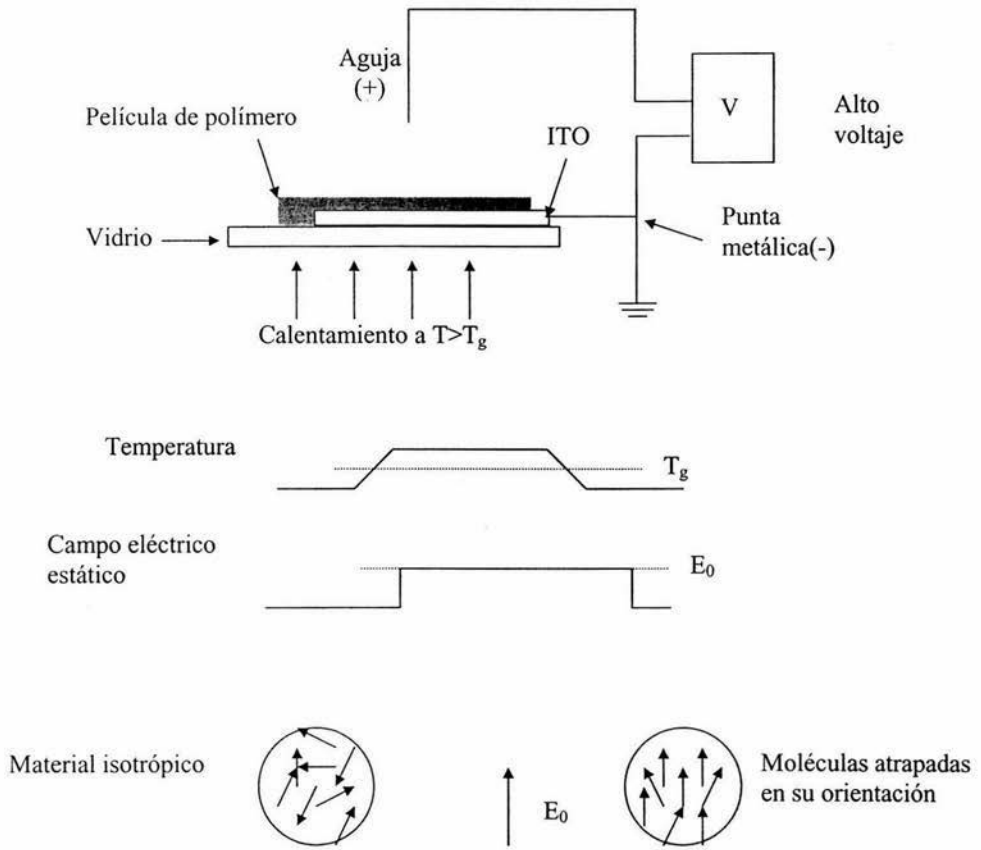
Se realizaron disoluciones de los polímeros en cloroformo con una concentración de 1% en peso y se utilizó ultrasonido por 15 minutos para asegurar la solubilidad completa. Posteriormente se procesaron estas soluciones a películas delgadas por la técnica de depósito por giro (spin-coating) sobre superficies de 25 x 25 mm de vidrio cubierto con óxido doble de indio-estaño (ITO), que tiene la propiedad de ser un conductor transparente. Las velocidades de giro fueron de 1000 rpm por 20 segundos con el fin de obtener películas homogéneas. El vidrio fue preparado con anterioridad con el fin de remover ITO en una franja de 5mm a lo largo del borde, utilizando HCl al 40% en volumen.

IV.2- Orientación de las muestras

Debido a que se necesita realizar una polarización externa para obtener un arreglo no centrosimétrico de los colorantes polares, se utilizó la técnica de **descarga corona** (corona poling).

La técnica consiste en conectar mediante una punta metálica, la parte del sustrato con ITO a un electrodo con carga negativa y realizar una descarga eléctrica positiva de alto voltaje (aprox. 5 kV) a través de la aguja colocada a una distancia variable de la superficie de la película. Con anterioridad a la aplicación de la descarga, se realiza un calentamiento del sistema para alcanzar una temperatura de alrededor de 10° C por encima de la *T_g* del polímero para permitir un acomodo de los cromóforos con preferencia perpendicular al campo eléctrico. Una vez alcanzada la temperatura deseada por un periodo de tiempo, se suspende el calentamiento y se mantiene la aplicación del alto voltaje para "congelar" la orientación de los cromóforos hasta que alcance la temperatura ambiente.

El esquema simplificado se muestra a continuación:

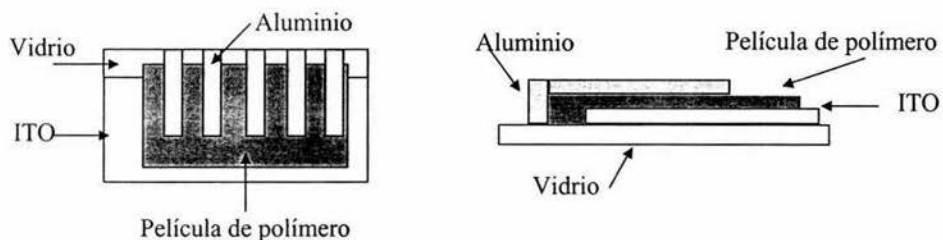


Las condiciones de orientación se presentan a continuación:

<i>Polimero</i>	T_g (°C)	T_{poling} (°C)	<i>Vel. Calentamiento óptima</i> (°C/h)	<i>Descarga</i> (kV)	<i>Tiempo en la isoterma</i> (min)	<i>Distancia</i> (cm)
PC-RD19	100	110	120	5.0	40	1.5
MC-RD19	105	115	60	5.5	20	1.2
PB-RD19	100	110	90	5.0	30	1.4
MBRD19	95	105	120	5.5	30	1.3

IV.3 Construcción de electrodos

Una vez polarizadas las películas de polímero, se procedió a fabricar diodos con la técnica de evaporación con vacío con evaporador VAE. El metal utilizado para fabricar el electrodo adicional fue aluminio y se depositó en capas muy finas y casi transparentes, de cerca de 200 Å. A continuación se presenta la conformación de los diodos:



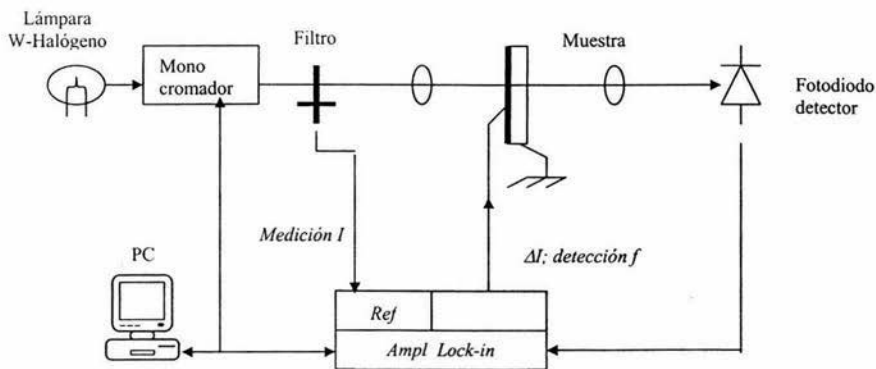
También se presenta una fotografía de una película de polímero y de un diodo preparado para EAS:



V.4 – Mediciones de EAS

Conformación del dispositivo EAS:

El equipo utilizado para la medición de EAS para obtener datos de $\chi^{(2)}$, está constituido como a continuación se muestra:



La muestra se coloca entre dos lentes de forma perpendicular con respecto al eje de incidencia del haz de luz. Se conecta el electrodo de aluminio a un amplificador de alto voltaje, cuya intensidad y frecuencia se controlan por computadora y el electrodo de ITO se conecta a tierra para cerrar el circuito.

Una lámpara de tungsteno-halógeno hace incidir sobre la muestra luz UV-visible que puede monocromarse en el intervalo 290-800 nm. Al enfocarse por los lentes y dirigirse hacia la muestra, el haz de luz se detecta en un fotodiodo conectado a un amplificador controlado por computadora que extrae la señal.

Para obtener el cambio en el coeficiente de absorción se realizan dos mediciones separadas. Como referencia se mide primero la intensidad de la luz al incidirse sobre la

muestra, sin voltaje aplicado y se utiliza un filtro de disco giratorio para eliminar interferencias de la luz exterior; en esta etapa se detecta por el amplificador la componente f (f = frecuencia de modulación del campo eléctrico). Después, se desconecta el filtro giratorio y se aplica el voltaje a la muestra con f normal a la película y se detecta también la componente f de salida por el amplificador. Para verificar reproducibilidad y funcionalidad lineal para el caso de las propiedades NLO de 2º orden, se repite el procedimiento con diferentes valores de campo eléctrico aplicado e intercambiando la polaridad de los electrodos.

El sistema se controla y todos los datos se recolectan por computadora utilizando un programa especial de control basado en LabView, desarrollado especialmente para esta configuración.

V. RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSIÓN

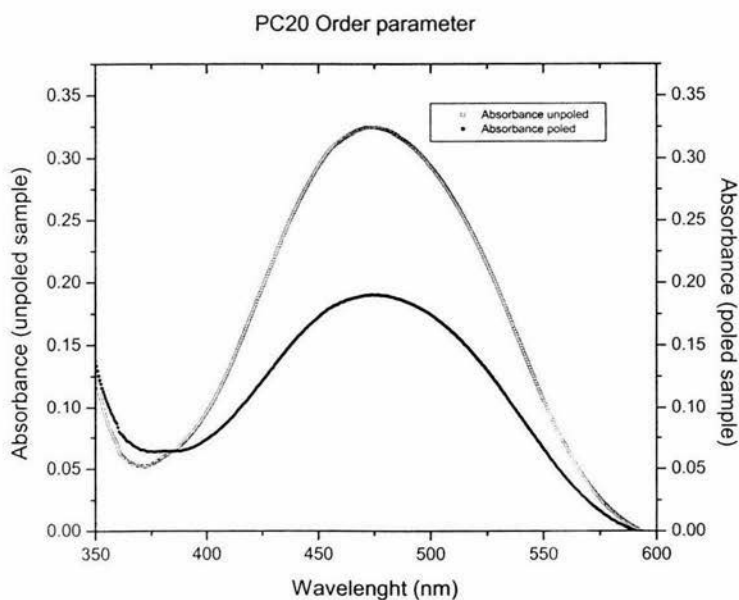
V.1- Parámetros de orientación con espectroscopia UV.

Se pueden conocer fácilmente los parámetros de orientación de una muestra orientada con la técnica de descarga corona, utilizando el siguiente modelo⁴⁷⁻⁴⁸:

$$\phi = 1 - \frac{A}{A_0}$$

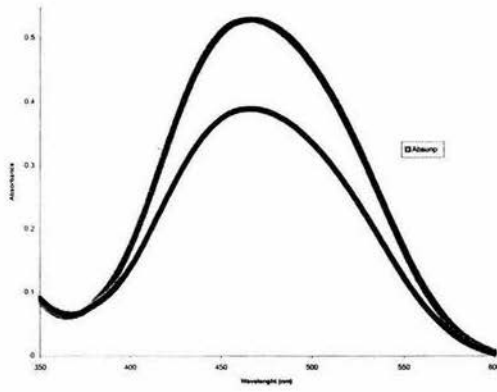
ϕ es el parámetro de orientación, A_0 es la absorción de la muestra sin orientar y A es la absorción de la muestra ya orientada.

A continuación se presentan los espectros UV-visible de las muestras orientadas y sin orientar utilizadas en las mediciones de EAS y sus correspondientes parámetros de orientación.



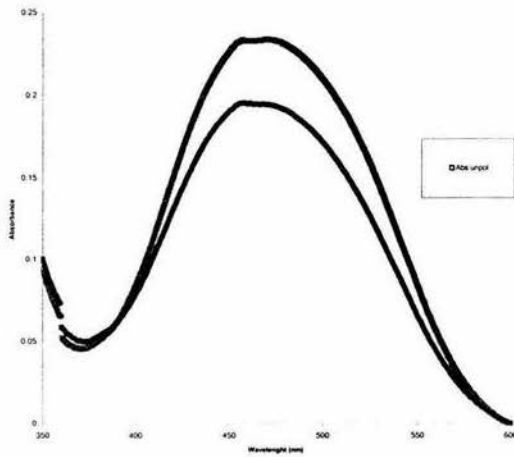
$$\phi = 1 - \frac{0.1903}{0.3244} = 0.413$$

PB Order param

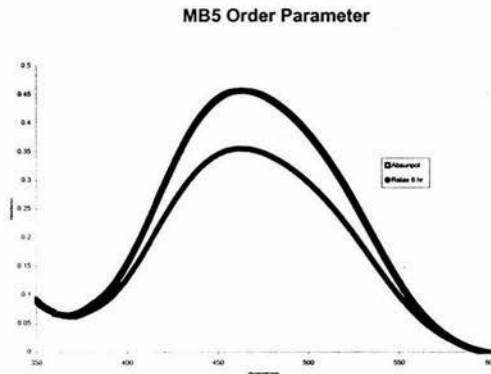


$$\phi = 1 - \frac{0.4225}{0.5296} = 0.197$$

MC2 Order parameter



$$\phi = 1 - \frac{0.184}{0.235} = 0.216$$



$$\phi = 1 - \frac{0.359}{0.457} = 0.213$$

V.2 - Mediciones elipsométricas

Para obtener los datos de índice de refracción y coeficiente de extinción, así como el espesor de las películas de los polímeros, se utilizó un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable J.A. Woollam modelo M-2000UI, con una interfaz modelo EC-400. Se realizaron 3 mediciones diferentes para cada muestra, tanto para la parte con ITO, como para la parte del vidrio: a 50, 60 y 70 ° con respecto al eje perpendicular de la muestra, para asegurar que se obtendrían resultados cercanos al ángulo de Brewster. Adicionalmente se realizó una medición de la transmisión para obtener mayor cantidad de datos para el posterior modelado.

En el modelo GenOsc (oscilador general) del programa WVASE[®], desarrollado por J.A. Woollam, Inc, el parámetro a ajustar es la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_2 y se describe por un oscilador gaussiano (o una combinación lineal de varios).

En un oscilador gaussiano sencillo⁴⁹

$$\epsilon_2(E) = A_T \exp \left[- \left(\frac{E - E_N}{Br} \right)^2 \right]$$

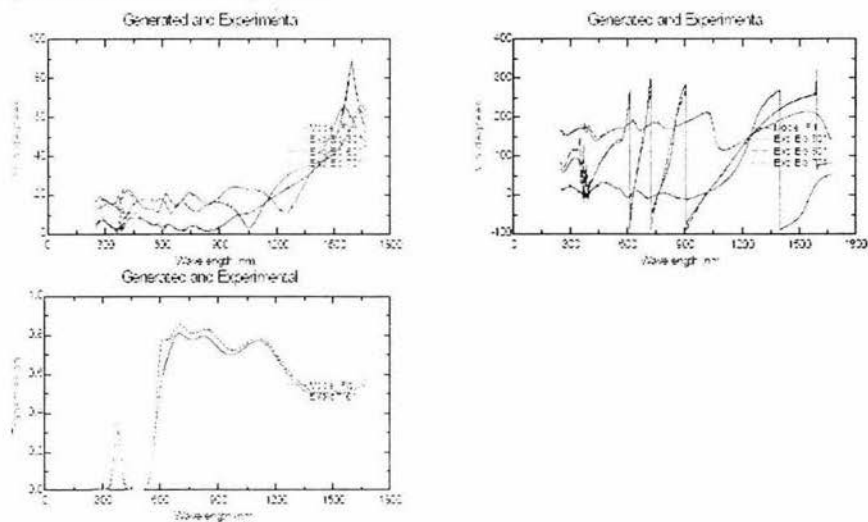
E es la energía del fotón, A_T , E_N y Br , son parámetros a ajustar.

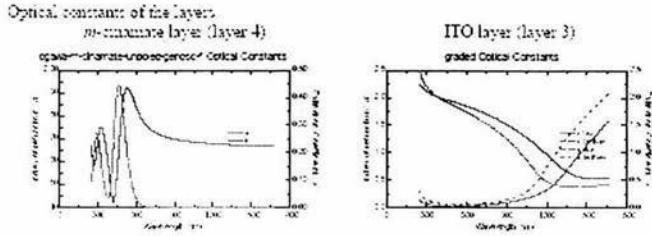
A continuación se presenta un ejemplo de un modelo generado con este programa para una muestra no polarizada:

Model structure for analysis

5	rough	2.635 nm
4	ogaw-a-m-diamate-unpolec-genosc-f	716.87 nm
3	graded (ogaw-a-ito-lorenz-bottom-f)/(c84,128 nm)	
2	ogaw-a-ro-lorenz-top-f	0 nm
1	ogaw-a-ro-lorenz-bottom-f	0 nm
0	ogaw-a-ro-subst4-genosc	1.06 nm

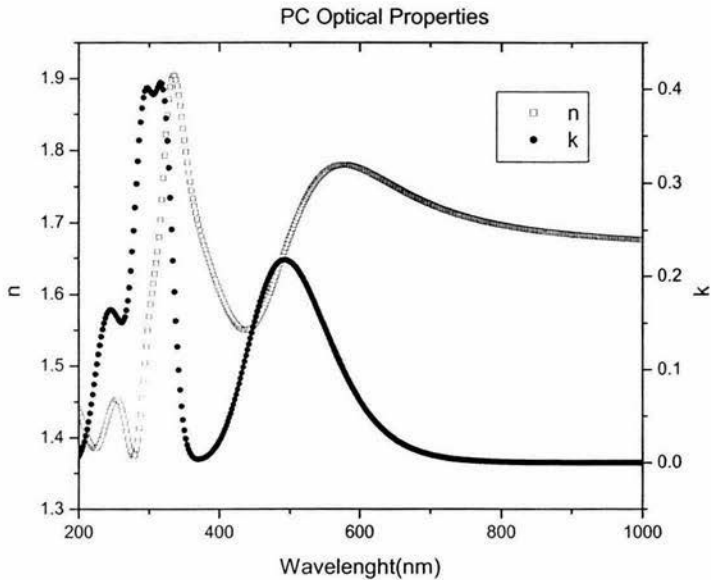
Ellipsometric data and fitting results

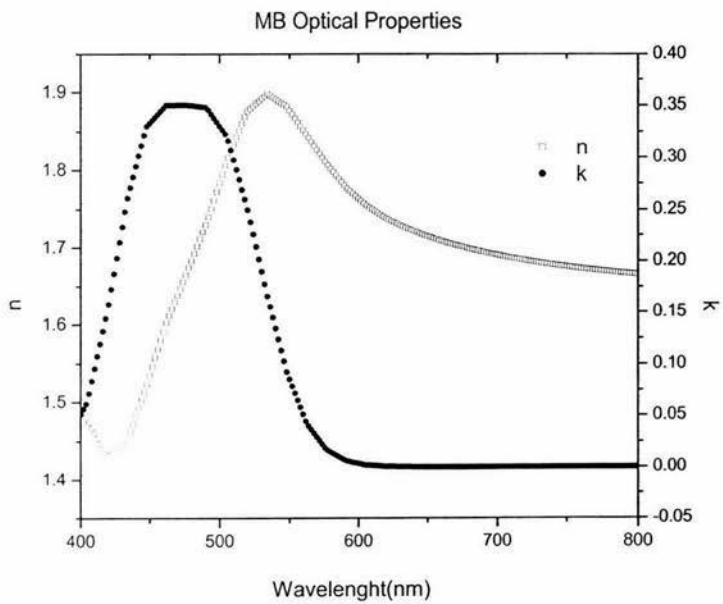
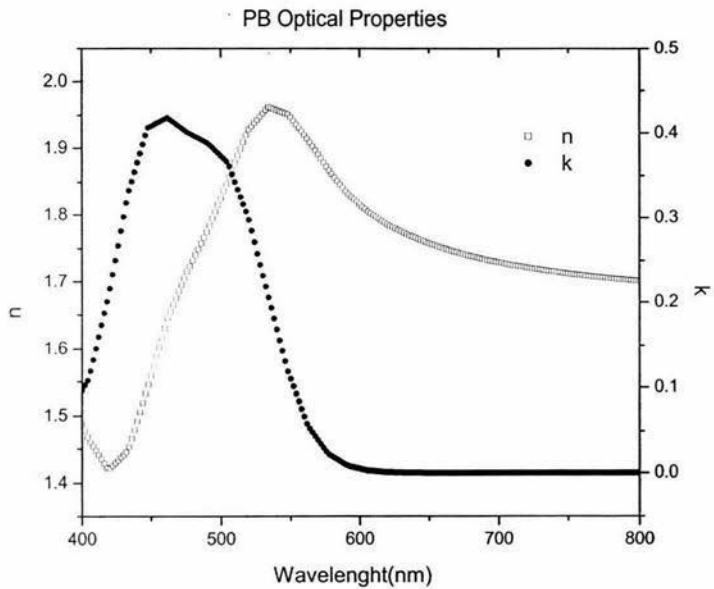


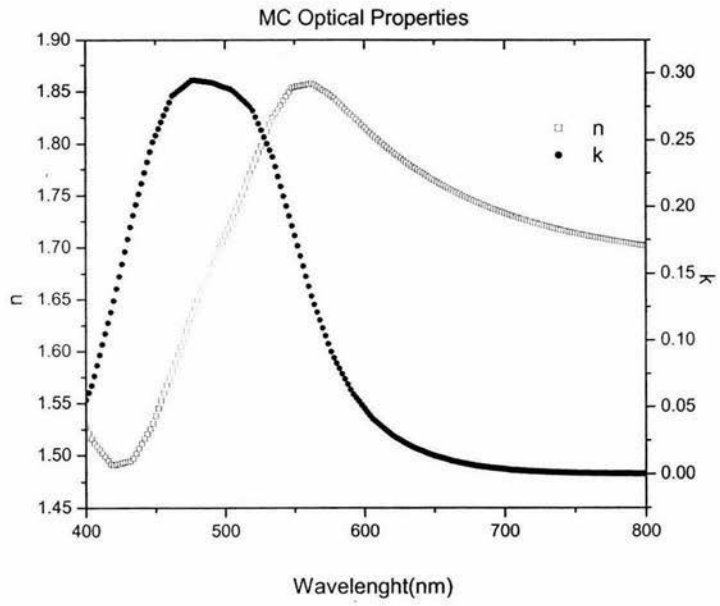


Aunque el valor de la desviación estándar (χ^2) de la diferencia entre el ajuste por métodos numéricos y los datos experimentales no se puede obtener en un archivo, ya que solamente se pueden observar los errores estándar en la ventana de ajuste del programa, se aseguró que estos errores fueran de menos de 1 nm para el espesor y de 0.01 o menos para las propiedades ópticas.

A continuación se muestran los resultados de los índices de refracción y coeficientes de extinción de las muestras orientadas utilizadas en las mediciones de EAS.







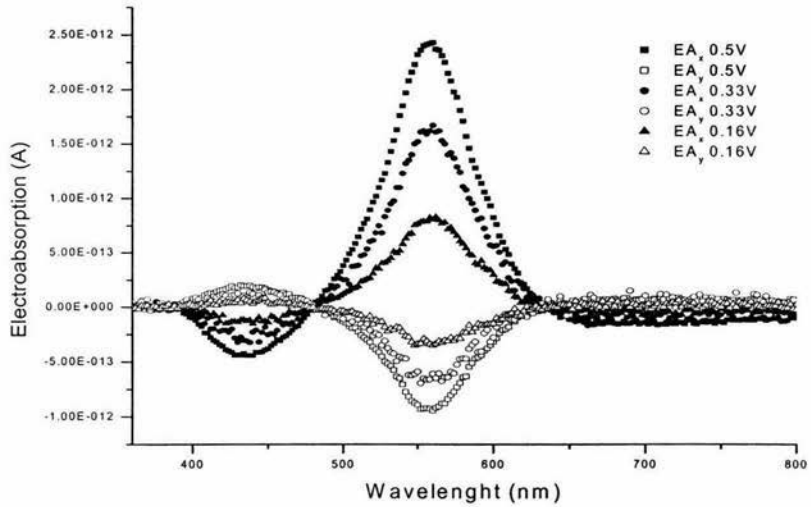
V.3- Mediciones de EAS

Las mediciones de EAS se realizaron con el sistema descrito anteriormente en la sección IV.4. Cada medición se realizó en un intervalo de 360 a 800 nm de longitud de onda de la luz monocromada que incide sobre el material. Se utilizaron también diferentes constantes de tiempo para cada medición con el fin de obtener una señal bien definida y con desviaciones de fase mínimas. A continuación se muestran los espectros de las componentes EA_x y EA_y obtenidos experimentalmente para cada muestra de los polímeros a diferentes voltajes, tanto para la conexión normal e invertida de los electrodos. Las muestras a las que se hicieron las mediciones fueron:

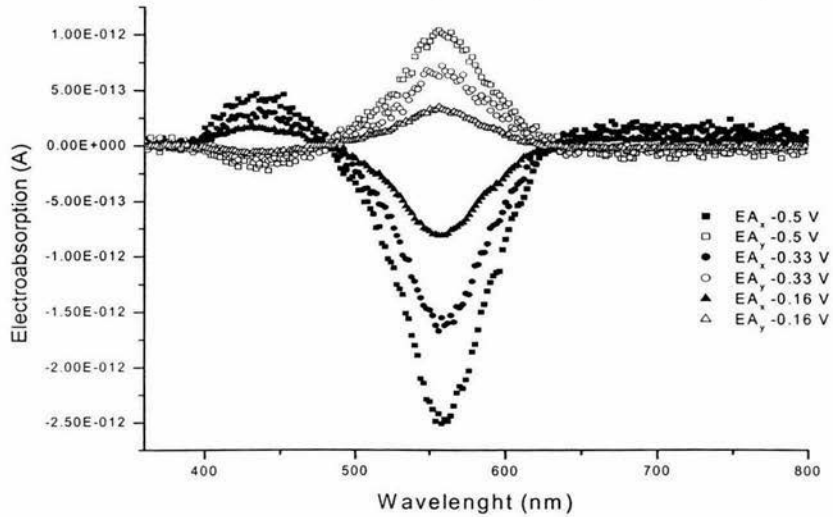
<i>Muestra</i>	<i>Polímero</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>Parámetro de orden ϕ</i>
PC20	PC-RD19	152	0.413
MC1	MC-RD19	115	0.216
PB2	PB-RD19	137	0.197
MB5	MC-RD19	126	0.213

A continuación se muestran los espectros de EAS de las diferentes muestras, obtenidos experimentalmente a diferentes voltajes aplicados, tanto en configuración normal e invertida de los electrodos.

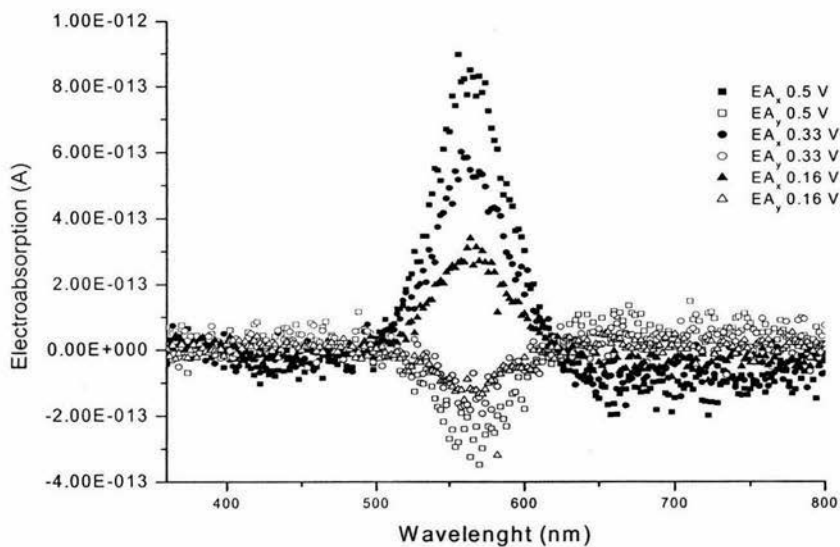
PC20 EAS Spectrum (normal electrodes)



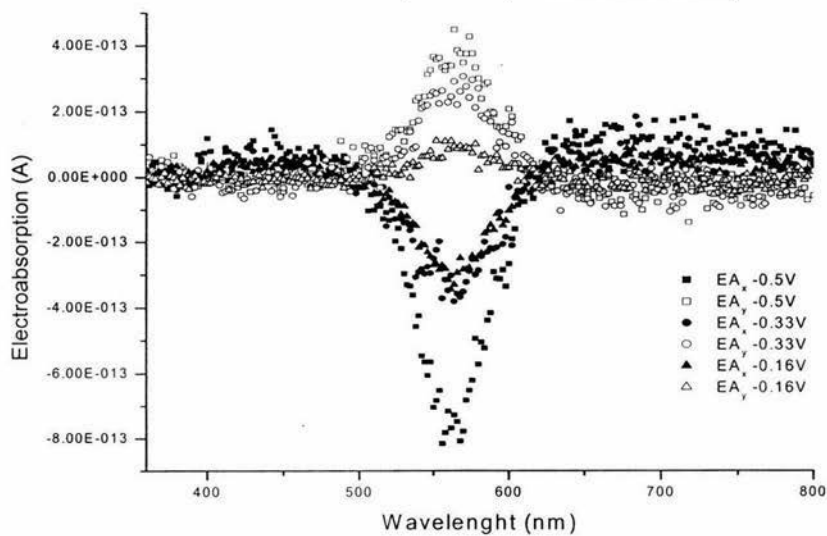
PC20 EAS Spectrum (inverted electrodes)

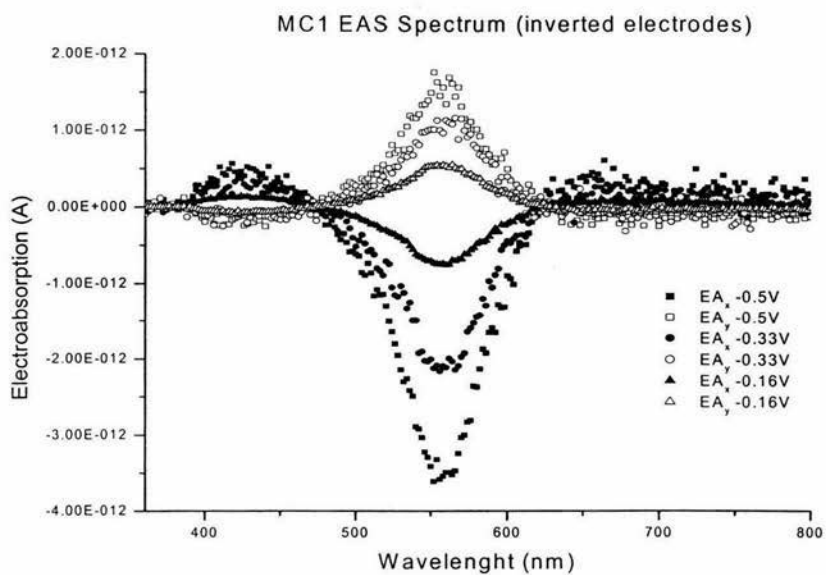
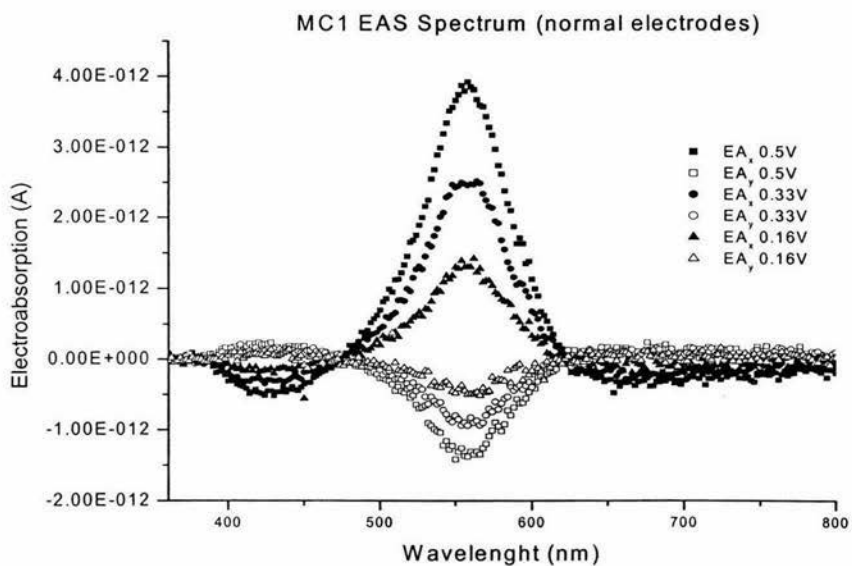


PB2 EAS Spectrum (normal electrodes)

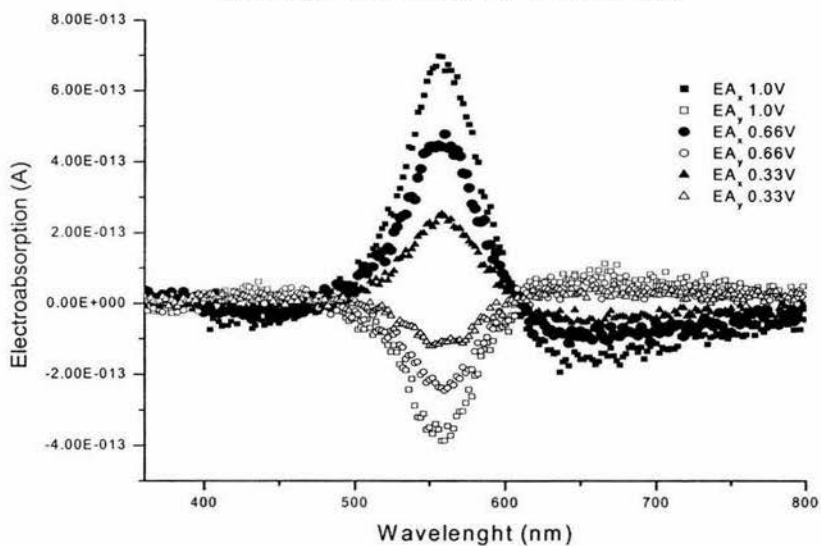


PB2 EAS Spectrum (inverted electrodes)

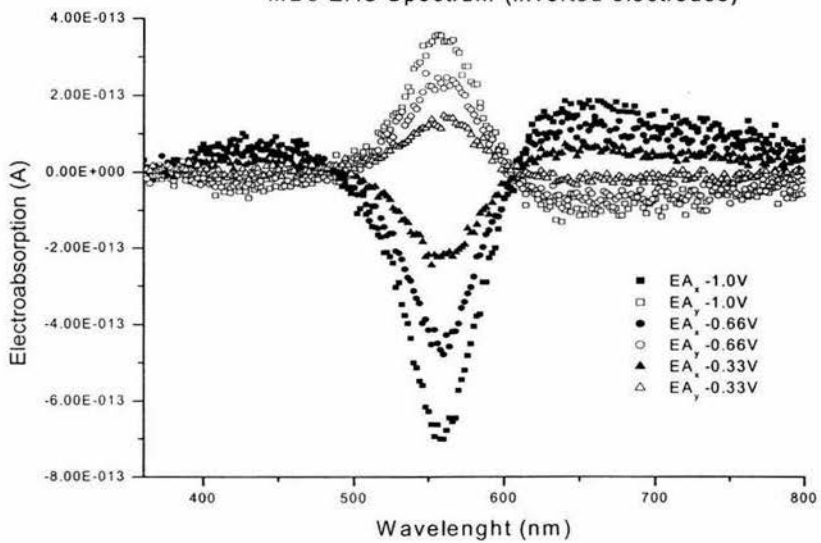




MB5 EAS Spectrum (normal electrodes)



MB5 EAS Spectrum (inverted electrodes)



V.4- Cálculos de cambios en coeficientes de absorción.

Para calcular los cambios en el coeficiente de absorción se procedió como se describe a continuación.

Primero, se calcula la relación del cambio en la intensidad de la luz transmitida a través del material, sin aplicar el campo eléctrico y con el campo eléctrico aplicado, esto es:

$$\frac{\Delta I_x}{I} = \frac{EA_x}{OA_x} \quad \text{y} \quad \frac{\Delta I_y}{I} = \frac{EA_y}{OA_x}$$

EA_x y EA_y son las componentes x y y del espectro de EAS y representan el cambio en la transmisión debido a la aplicación del campo eléctrico aplicado. OA_x corresponde al valor de la transmisión del espectro de absorción ordinaria (sin campo eléctrico aplicado).

Se debe obtener un ángulo de fase de la señal θ al relacionar las componentes EA_x y EA_y en un gráfico de distribución compleja de la señal y se calcula a partir de la pendiente de la recta resultante de igualar:

$$\begin{aligned} EA_x &= mEA_y \\ \theta &= \tan m \\ \cos \theta &= \frac{1}{\sqrt{m^2 + 1}} \quad \text{sen} \theta = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{m^2 + 1}}} \end{aligned}$$

Posteriormente se realiza una transformación para corregir las desviaciones de fase y modulación, que corresponde a:

$$\begin{bmatrix} \Delta I_x^{\otimes} \\ \Delta I_y^{\otimes} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ -\text{sen} \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta I_x \\ \Delta I_y \end{bmatrix}$$

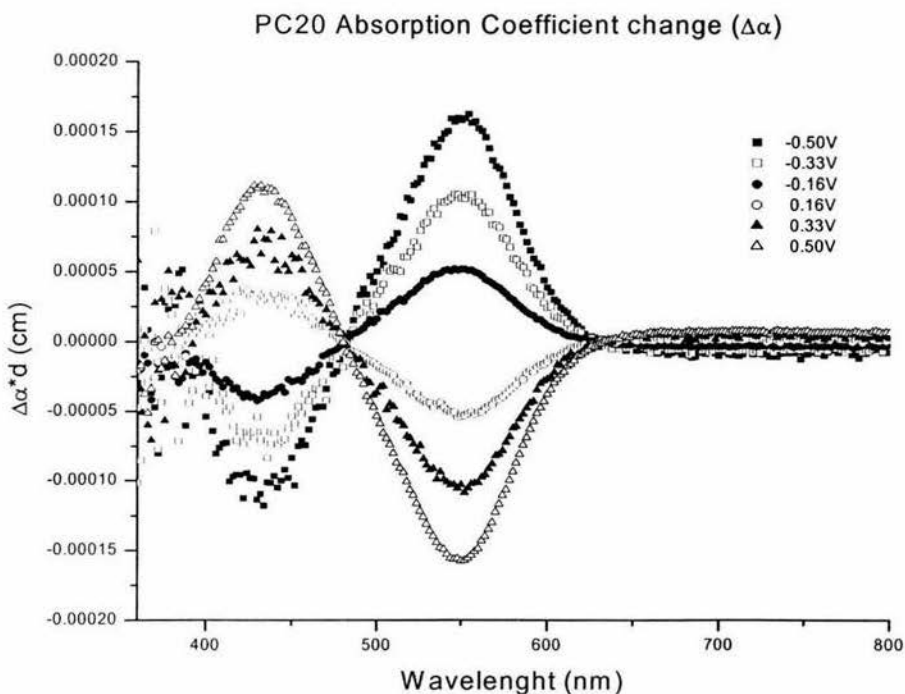
El valor de ΔI_y^{\otimes} debe ser muy pequeño comparado con el de ΔI_x^{\otimes} .

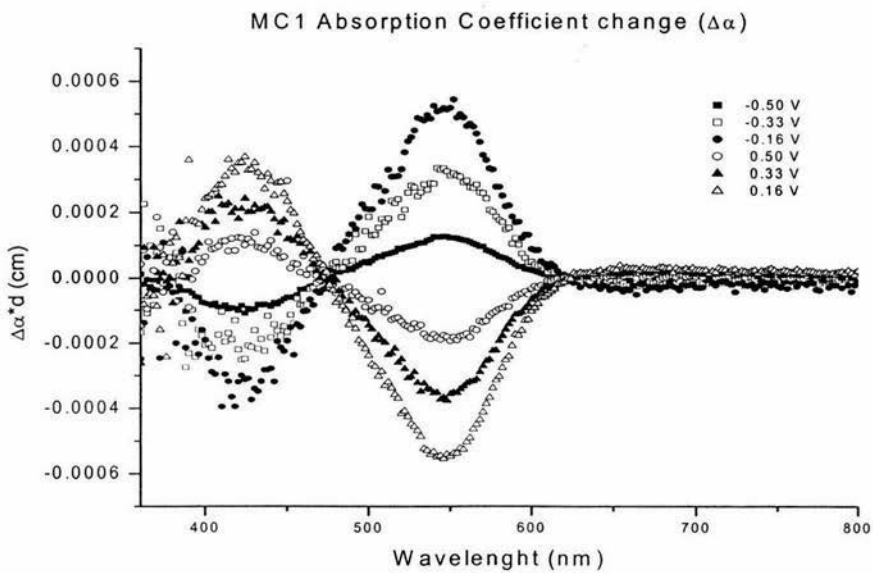
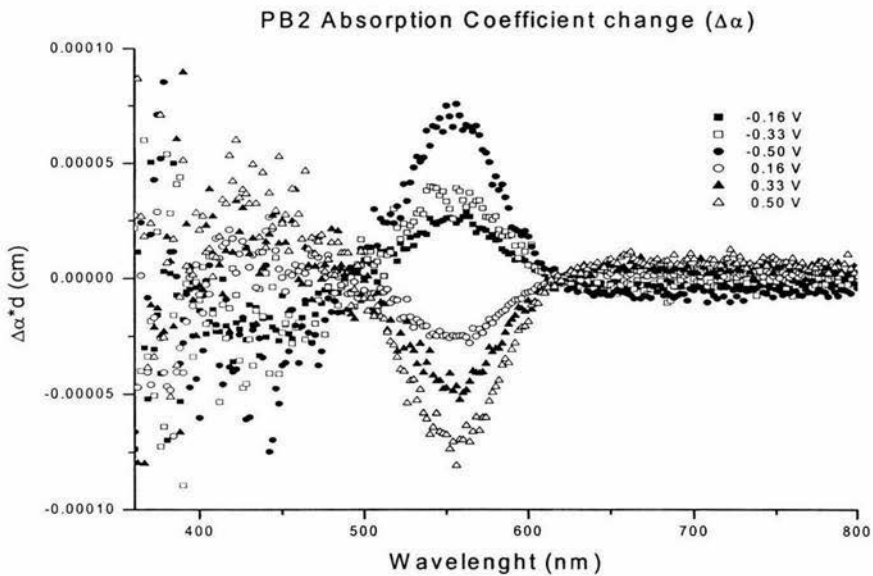
Como se menciona en la sección III.4, el cambio en el coeficiente de absorción esta dado por:

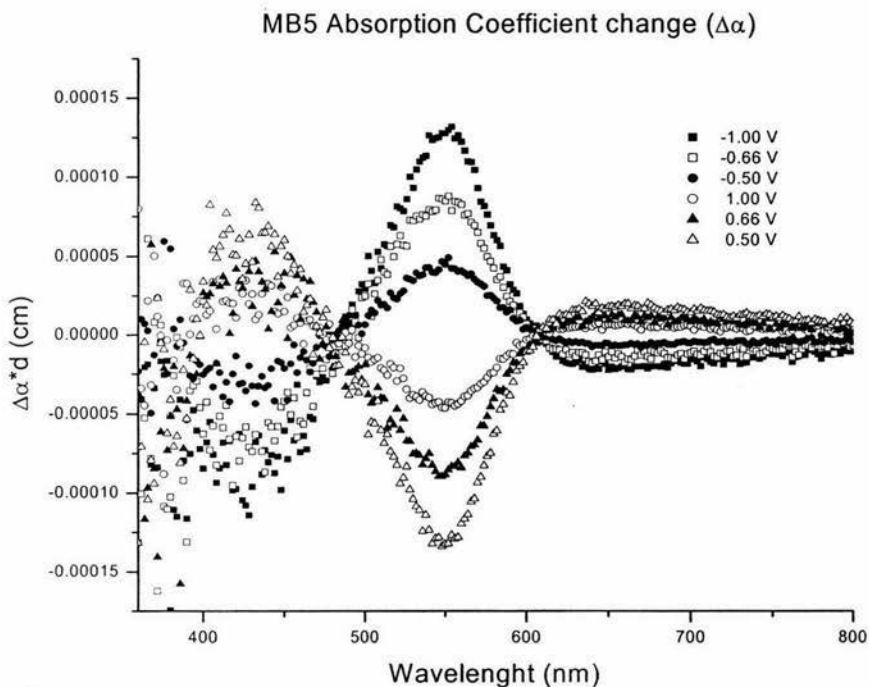
$$\Delta\alpha = -\frac{\Delta I/I}{d}$$

El valor d , corresponde al espesor de la película, y se determino con elipsometría. De esta forma se obtienen los valores del cambio en el coeficiente de absorción solo tomando en cuenta el valor de ΔI_x° , ya que ΔI_y° corresponde solamente a "ruido".

A continuación se muestran los espectros del cambio de coeficiente de absorción como función de la longitud de onda de la luz a diferentes voltajes aplicados.

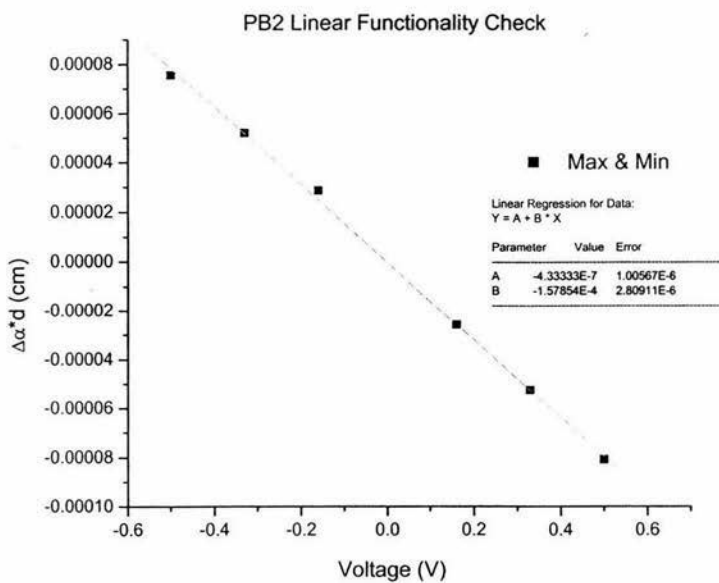
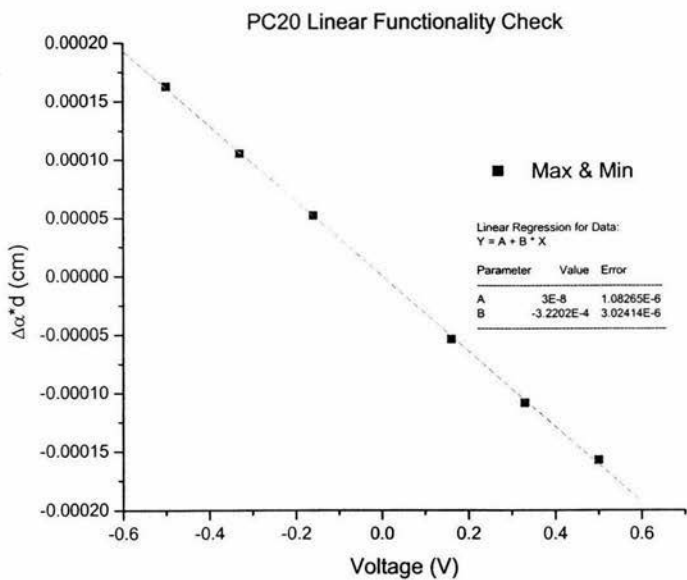


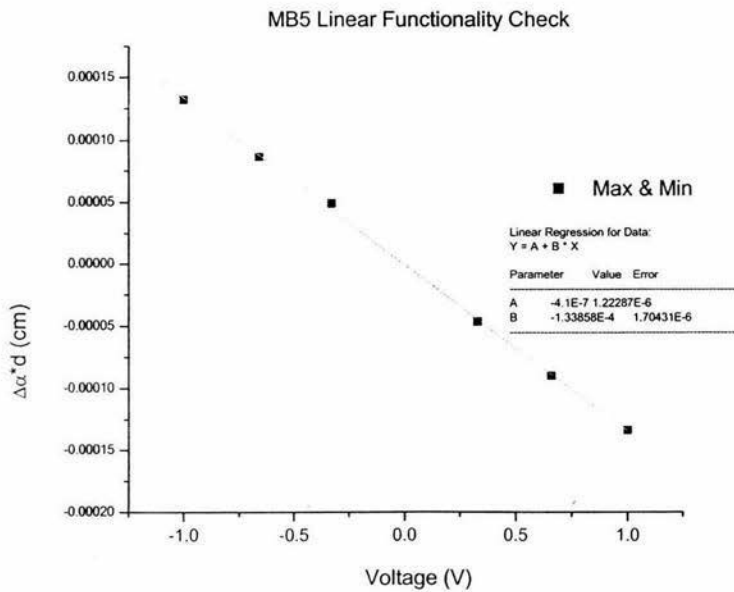
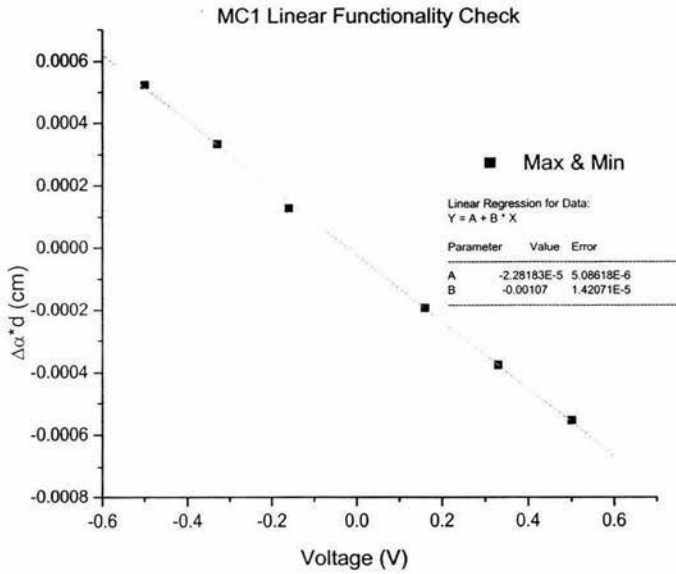




V.5 Verificación de funcionalidad lineal con el campo eléctrico.

Una vez obtenidos los espectros del cambio en el coeficiente de absorción $\Delta\alpha$, se procedió a trazar gráficos de los valores máximos y mínimos de $\Delta\alpha$, como función del campo eléctrico aplicado para verificar la funcionalidad lineal y asegurar que en realidad se están determinando experimentalmente las susceptibilidades ópticas no lineales de 2º orden $\chi^{(2)}$. A continuación se muestran los gráficos que nos permiten asegurar que la funcionalidad es lineal, para cada polímero. En el caso de las susceptibilidades NLO de 3º orden $\chi^{(3)}$, la funcionalidad con el campo eléctrico aplicado es cuadrática.





V.6 Cálculos de susceptibilidades NLO de segundo orden.

Como se explico en la sección III.4, a partir del valor del cambio en el coeficiente de absorción de un material, se puede conocer el cambio en la parte imaginaria del índice de refracción complejo (coeficiente de extinción) debido a la perturbación del campo eléctrico externo y se representa por:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{2k\omega}{c} \\ \Rightarrow k &= \frac{c\alpha}{2\omega} \\ \Rightarrow \Delta k &= \frac{c\Delta\alpha}{2\omega}\end{aligned}$$

El término restante Δn se obtiene con una transformación de Kramers-Krönig, que en nuestro caso se calculó con el programa *Echoes*[®], desarrollado en RIKEN, Japon.

$$\Delta n = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{c\Delta\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Con estos datos, se pueden calcular la parte real e imaginaria de $\chi^{(2)}$. Dado que se verifico la funcionalidad lineal con el campo eléctrico aplicado, podemos escribir:

$$\begin{aligned}\text{Re}(\chi^{(2)}) &= \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F} \\ \text{Im}(\chi^{(2)}) &= \frac{n\Delta k + k\Delta n}{2\pi F}\end{aligned}$$

Debe tomarse en cuenta que el campo eléctrico aplicado se obtuvo con:

$$F = K \frac{V}{d}$$

V es el voltaje aplicado y d es el espesor de la muestra. Además, se debe considerar un factor de corrección de amplitud K para el campo eléctrico debido a que el diodo tiene una configuración de capacitor y se deben considerar las desviaciones que resultan de la resistencia interna del circuito eléctrico del diodo. K se calcula como:

$$K = \frac{1}{1 + i\omega CR} = \frac{1}{\sqrt{\tan^2 \theta + 1}}$$

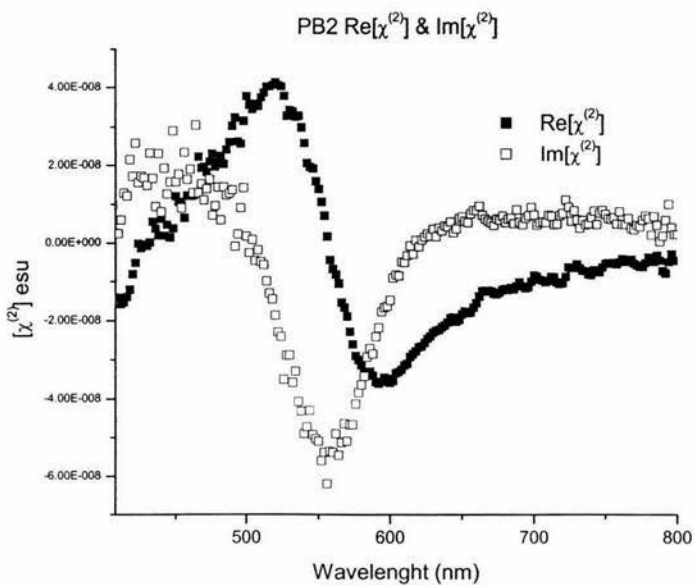
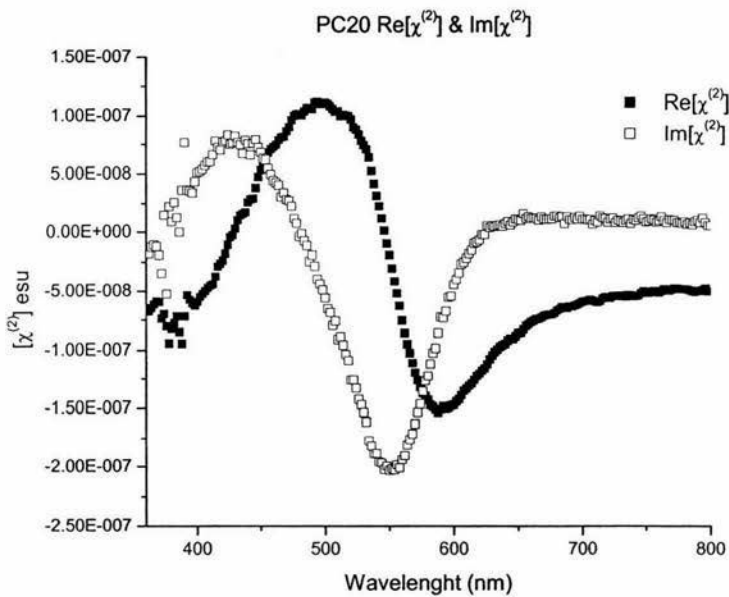
En este caso θ es el ángulo de fase de la señal, ω la frecuencia de la luz, C es la capacitancia y R es la resistencia eléctrica del circuito.

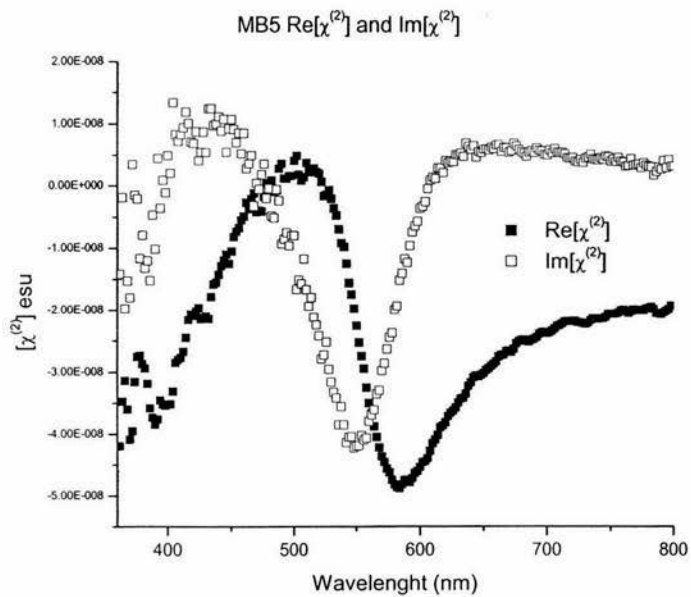
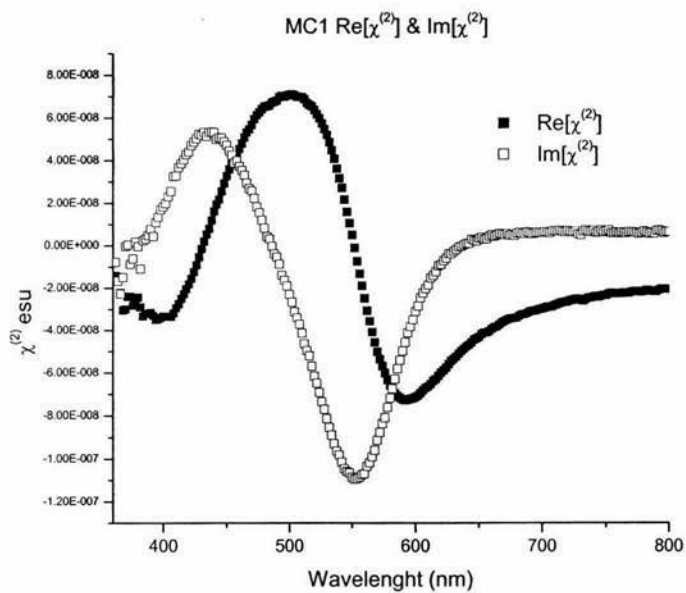
Con los datos calculados de Δk y Δn , se procedió a calcular la parte real e imaginaria de $\chi^{(2)}$, para lo cual se utilizaron los valores de campo eléctrico aplicado F considerando el factor de corrección de amplitud siguiente:

Muestra	Voltaje (V)	θ (grados)	K	$F \times 10^5$ (V/cm)
PC20	0.5	-21.406	0.9304	31.013
MC1	0.5	-19.719	0.9413	32.437
PB2	0.5	-19.674	0.9416	31.386
MB5	1.0	-27.657	0.7845	52.302

Aunque se trate de voltajes aplicados pequeños, los valores del campo eléctrico F son del orden de 1×10^5 V/cm, ya que los espesores de las películas son de alrededor de 1×10^{-5} cm.

A continuación se presentan los espectros de $\text{Re}[\chi^{(2)}]$ e $\text{Im}[\chi^{(2)}]$.

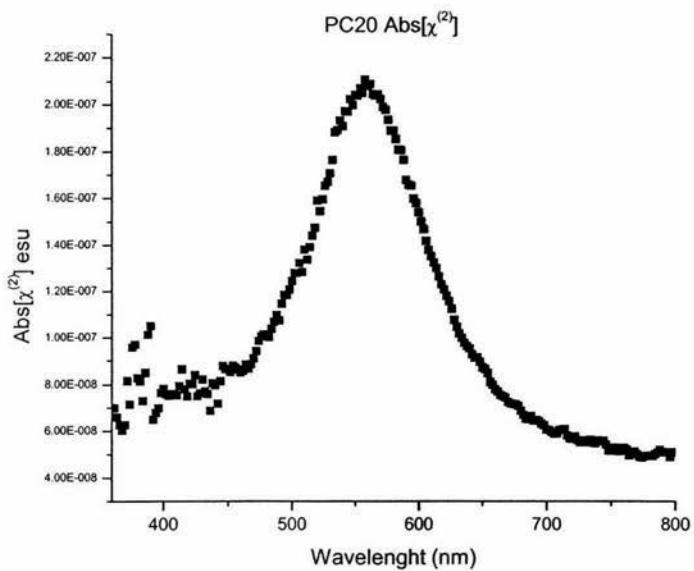


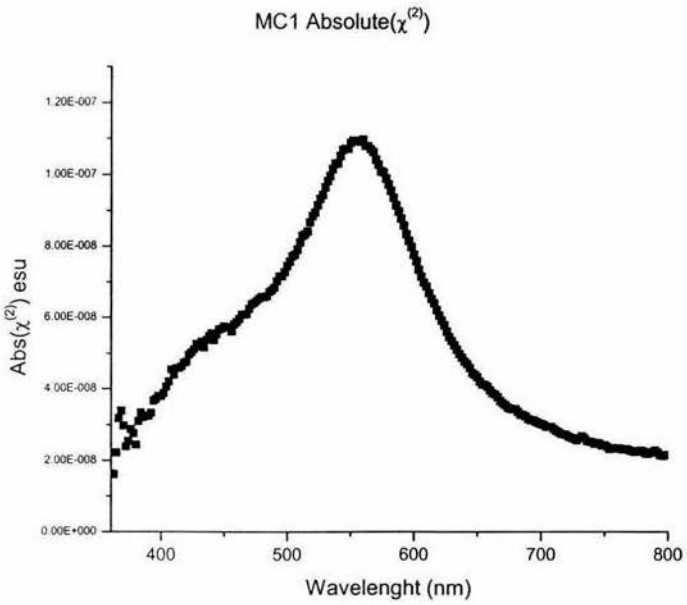
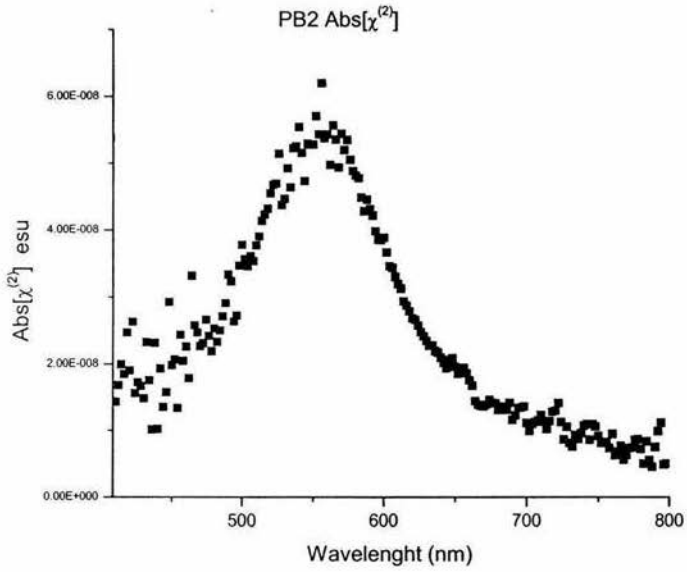


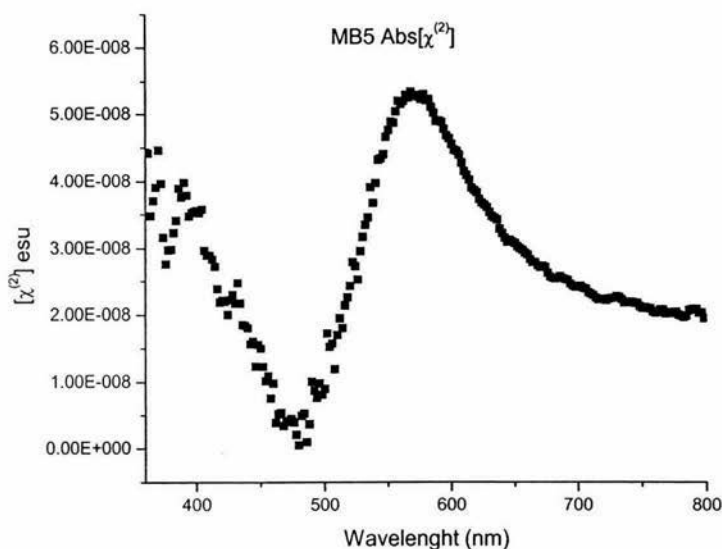
Asimismo, se puede obtener un valor "absoluto" de $\chi^{(2)}$, calculado como

$$Abs[\chi^{(2)}] = \sqrt{(\text{Re}[\chi^{(2)}])^2 + (\text{Im}[\chi^{(2)}])^2}$$

A continuación se presentan los espectros del valor "absoluto" de $\chi^{(2)}$







V.7 Discusión de resultados

Al analizar los parámetros de ordenamiento obtenidos por espectroscopia UV-visible, se pudo comprobar que el polímero que presenta el mayor orden a nivel macroscópico es el PC-RD19, con un parámetro $\phi=0.431$. Le siguen, en orden, el MC-RD19 ($\phi=0.216$), MB-RD19 ($\phi=0.213$) y PB-RD19 ($\phi=0.197$). Dado que estos tres últimos valores son muy cercanos entre sí, puede sugerirse que poseen aproximadamente el mismo ordenamiento a nivel macroscópico, a diferencia del PC-RD19, que es aproximadamente del doble. En general, los parámetros de orden se describen de la siguiente manera⁵⁰: para una fase isotrópica $\phi=0$ y para una fase orientada perfectamente (un cristal perfecto) $\phi=1$. Los cristales líquidos presentan valores de ϕ de entre 0.3 y 0.7. Por tanto, el orden macroscópico de los grupos cromóforos de nuestros materiales puede considerarse adecuados.

Posteriormente, al analizar los espectros EAS de cada polímero, en la configuración de conexión de los electrodos normal e invertida, puede notarse un comportamiento simétrico con respecto al voltaje aplicado, ya que el espectro EAS de la configuración

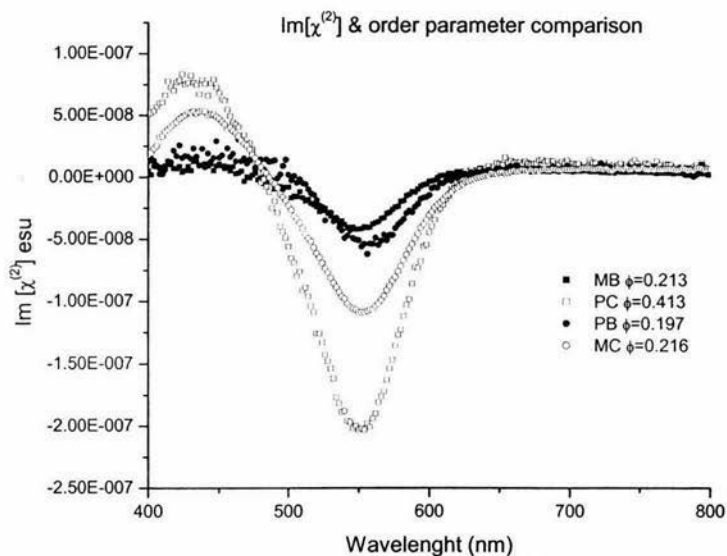
normal es la imagen especular del espectro de la configuración invertida. Esto permitió considerar una buena reproducibilidad para este equipo.

A continuación, una vez calculado el cambio en el coeficiente de absorción del material ($\Delta\alpha$), pudo verificarse una dispersión importante para algunos polímeros en las regiones de longitud de onda pequeña. Esto es debido a que la intensidad de la luz que se incide sobre el material es pequeña y por lo tanto la intensidad de la luz transmitida es también pequeña y susceptible de interferencia de la luz del exterior. Esta dispersión disminuye al aumentar la constante temporal de adquisición de datos, como se pudo verificar con las muestras de los polímeros PC-RD19 y MC-RD19.

Al trazar en una gráfica los valores máximos y mínimos del cambio en el coeficiente de absorción con respecto al voltaje aplicado para cada muestra, pudo verificarse una funcionalidad lineal, lo que permitió asegurar que en realidad se midieron las susceptibilidades NLO de 2º orden.

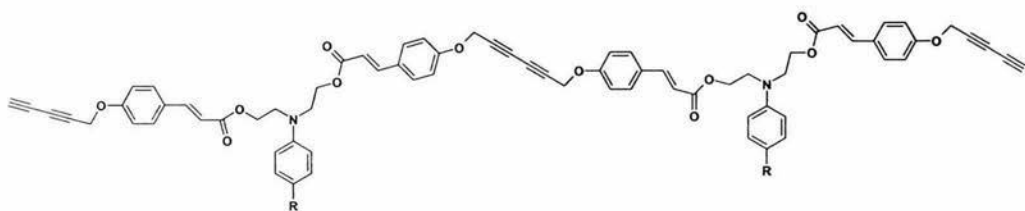
Una vez verificada la funcionalidad lineal, el cálculo de Δk y Δn se realizó con el programa Echoes[®], que realiza una transformación de Kramers-Krönig con datos de longitud de onda de la luz y $\Delta\alpha$. Es necesario escoger con mucho cuidado el intervalo de longitudes de onda de la luz en la transformación de Kramers-Krönig, ya que al incluir longitudes de onda menores, donde la intensidad de la luz es pequeña, se puede provocar un desfase importante al calcular la parte real de $\chi^{(2)}$.

Para realizar una comparación y establecer una relación ordenamiento - propiedades NLO de 2º orden, se escogió utilizar la parte imaginaria de $\chi^{(2)}$, ya que es la que directamente se obtiene de los datos experimentales y no está afectada por el desfase en la parte real de $\chi^{(2)}$, como se puede notar en los espectros de $\text{Re}[\chi^{(2)}]$ e $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ y del valor absoluto de $\chi^{(2)}$ como función de la longitud de onda de la luz. A continuación se muestra esta gráfica comparativa.

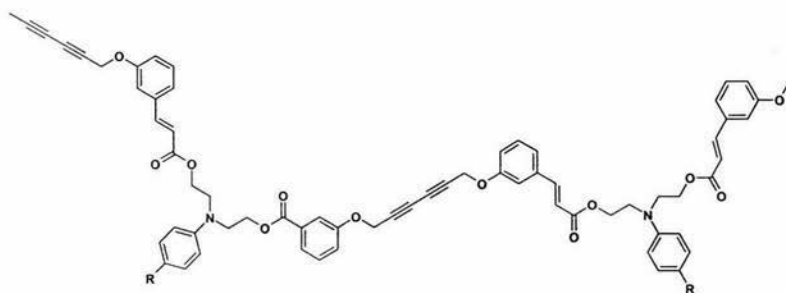


En esta gráfica puede establecerse una tendencia. El polímero con mayor parámetro de orden es también el que presenta una susceptibilidad NLO de 2º orden $\chi^{(2)}$ mayor. A su vez, los polímeros con grupo funcional cinnamato presentan un valor de $\chi^{(2)}$ mayor que los correspondientes polímeros que contienen el grupo funcional benzoato, aunque el parámetro de orden de los últimos (MB-RD19 y PB-RD19) sean similares al del polímero MC-RD19. Este comportamiento puede deberse a que la estructura de los polímeros con grupo funcional cinnamato induciría una mejor orientación con la presencia de un campo eléctrico externo al realizar la orientación (poling). De manera contraria, la estructura de los polímeros con grupo funcional benzoato puede impedir una buena orientación, ya que pueden presentarse interacciones dipolo-dipolo entre los grupos cromóforos de otras cadenas de polímero, que impiden una orientación eficiente a nivel macroscópico. En este momento no se pueden asegurar estas hipótesis, ya que se necesita un estudio más detallado de las interacciones intermoleculares que involucren influencia de la temperatura, condiciones de procesamiento a películas y condiciones de orientación.

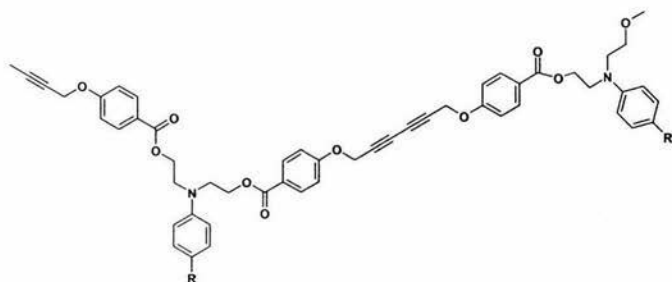
A primera vista, las estructura química de las cadenas poliméricas podrían favorecer la orientación por igual.



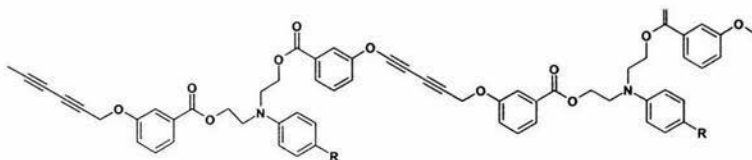
PC-RD19, R=colorante RD-19.



MC-RD19, R= colorante RD-19



PB-RD19, R= colorante RD-19



MB-RD19, R=colorante RD-19.

Aunque la estructura química del polímero PC-RD19 pueda favorecer la orientación, no se observa la misma tendencia en el polímero MB-RD 19, que presenta un arreglo molecular semejante, ya que los cromóforos pueden formar cierta desviación de un eje de orientación, lo que propiciaría un menor ordenamiento a nivel macroscópico y por ende una susceptibilidad NLO de 2º orden menor. A futuro, conviene estudiar los cambios en el ordenamiento a nivel macroscópico y sus efectos en la anisotropía de las propiedades NLO de 2º y 3º orden de estos materiales con EAS. Asimismo, convendría realizar un estudio de dinámica molecular computacional para observar las interacciones inter e intramoleculares de los grupos cromóforos.

A manera de comparación de los valores de susceptibilidad NLO de 2º orden obtenidos por otras técnicas experimentales, en el caso del polímero PB-RD 19, se obtuvieron los siguientes valores del tensor d_{ijk} por la técnica de Huellas de Maker⁴⁶.

$$d_{31}=32 \text{ pm/V} \quad d_{33}=224 \text{ pm/V} \quad \lambda=635 \text{ nm}$$

En este caso, los valores de los elementos tensoriales se miden al rotar una película del material alrededor de un eje perpendicular a un haz de luz láser. El tensor de susceptibilidad óptica no lineal esta dado por⁵⁵

$$d_{ijk} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Si se supone que existe simetría de Kleinman⁵⁶ ($d_{15}=d_{31}$) en el intervalo de longitudes de onda de absorción no significativa, la polarización no lineal a la frecuencia 2ω toma la forma:

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \cdot \begin{pmatrix} 2d_{31}E_1^\omega E_3^\omega \\ 2d_{31}E_2^\omega E_3^\omega \\ d_{31}((E_1^\omega)^2 + (E_2^\omega)^2) + d_{33}(E_3^\omega)^2 \end{pmatrix}$$

Aquí $\mathbf{E}^\omega = (E_1^\omega, E_2^\omega, E_3^\omega)$ denota el campo óptico dentro de la película.

El valor absoluto máximo de $\chi^{(2)}$ para el mismo polímero obtenido por EAS, puede servir de comparación aunque este medido a una longitud de onda diferente.

$$\text{Abs}[\chi^{(2)}] = 6.207 \times 10^{-8} \text{ esu} \quad \lambda = 556 \text{ nm}$$

El correspondiente valor de d_{31} y d_{33} en unidades esu ($1 \text{ esu} = 1 \text{ cm}^2/\text{sC}$) [Factor de conversión $N_{(pm/v)}(2.387 \times 10^{-9}) = N_{\text{esu}}$] es:

$$d_{31} = 7.638 \times 10^{-8} \text{ esu} \quad d_{33} = 5.347 \times 10^{-7} \text{ esu}$$

El valor de d_{31} obtenido por el método de Huellas de Maker es de un orden comparable al del valor $\text{Abs}[\chi^{(2)}]$ obtenido por EAS, aunque deben tomarse en cuenta las siguientes consideraciones para realizar la comparación:

- a) En la presente configuración de la medición por EAS, el componente obtenido es $\chi_{113}^{(2)}$ (esto es, campo óptico transmitido en la coordenada 1, campo óptico incidente en la coordenada 1, campo eléctrico aplicado en la coordenada 3), que puede considerarse más cercano al valor d_{31} que a d_{33} , aunque no igual.
- b) Los efectos de dispersión y resonancia pueden contribuir de forma diferente entre las diferentes técnicas de caracterización.

- c) Los factores de campo local pueden también influir de manera diferente al cambiar la configuración de la medición.

Considerando los factores anteriores y sabiendo que resulta difícil hacer una comparación directa de las susceptibilidades $\chi^{(2)}$ medidas por diferentes técnicas, con estos resultados puede considerarse a la técnica EAS como favorable para la medición de propiedades NLO de 2º orden.

Asimismo, a manera de comparación con algunos materiales inorgánicos ampliamente utilizados en dispositivos fotónicos presentaremos la siguiente tabla⁵⁷⁻⁵⁸.

Material	Coefficiente d_{ij}
LiNbO ₃	$d_{15} = 13 \times 10^{-9}$ esu $d_{33} = 81 \times 10^{-9}$ esu
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$d_{36} = 1.1 \times 10^{-9}$ esu
KTi PO ₄ (KTP)	$d_{31} = 6.5 \times 10^{-9}$ esu $d_{33} = 13.7 \times 10^{-9}$ esu
β -BaB ₂ O ₄ (BBO)	$d_{11} = 4. \times 10^{-9}$ esu

En este caso, puede verificarse que los materiales estudiados en este trabajo tienen susceptibilidades de un orden similar a las de los compuestos inorgánicos, lo que hace que puedan utilizarse a futuro para dispositivos fotónicos, con las ventajas de procesamiento y estabilidad previamente descritas en contraste con las de los materiales inorgánicos, en los que se necesita crecimiento de cristales.

Para finalizar, el obtener las susceptibilidades NLO de 2º orden en forma de espectro es conveniente para aplicaciones de estos materiales en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos, ya que se puede observar más claramente las regiones de longitud de onda de la luz incidente sobre el material en que se puede obtener una respuesta NLO máxima y así escoger adecuadamente el tipo de láser a usar en los dispositivos.

VI. Conclusiones, recomendaciones y propuestas para trabajos en el futuro.

Se pudo verificar una funcionalidad lineal del cambio en el coeficiente de absorción de los materiales con el campo eléctrico aplicado y esto nos permitió determinar las susceptibilidades NLO de 2º orden en forma de espectro utilizando EAS.

El valor de d_{31} obtenido por el método de Huellas de Maker para el polímero PB-RD 19 es de un orden comparable al del valor $\text{Abs}[\chi^{(2)}]$ por EAS, aunque medido a una longitud de onda diferente, puede considerarse como cercano al previamente reportado. Con estos resultados puede considerarse a la técnica EAS como favorable para la medición de propiedades NLO de 2º orden. Asimismo, los valores de $\chi^{(2)}$ de nuestros materiales son de un orden comparable con los de materiales inorgánicos que actualmente se utilizan para dispositivos fotónicos.

El parámetro de orientación de los cromóforos en nuestros materiales representa un factor decisivo para obtener valores importantes de susceptibilidades NLO de 2º orden, por lo que se pudo verificar que entre mayor sea la orientación a nivel macroscópico, el valor de $\chi^{(2)}$ es mayor.

El arreglo molecular puede ser un factor importante para obtener un buen parámetro de orden macroscópico y por ende afectar las propiedades NLO de 2º orden, aunque conviene estudiar más detenidamente los cambios en el ordenamiento a nivel macroscópico y sus efectos en la anisotropía de las propiedades NLO de 2º y 3º orden de estos materiales con EAS para asegurar estas hipótesis.

El obtener las susceptibilidades NLO de 2º orden en forma de espectro es conveniente para aplicaciones de estos materiales en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos, ya que se puede observar más claramente las regiones de longitud de onda de la luz incidente sobre el material en que se puede obtener una respuesta NLO máxima y así escoger adecuadamente el tipo de láser a usar en los dispositivos.

Como nuestros materiales tienen la capacidad de entrecruzamiento al irradiar con luz ultravioleta por contener grupos funcionales diacetileno en la cadena principal, es posible utilizar la técnica EAS para verificar la eficiencia de propiedades NLO de 2º orden una vez reticulados.

Dado que nuestros materiales contienen grupos funcionales diacetileno en la cadena principal, los cuales presentan propiedades NLO de 3º orden importantes, se puede utilizar la técnica EAS para la determinación de estas susceptibilidades. Asimismo, puede conocerse la influencia de los diferentes grupos funcionales en la cadena principal y de los cromóforos sobre $\chi^{(3)}$, estableciendo una funcionalidad cuadrática con el campo eléctrico aplicado y extrayendo experimentalmente el segundo armónico de la señal.

Asimismo, se puede utilizar la configuración para la medición de $\chi^{(3)}$ para conocer la naturaleza de las transiciones electrónicas en el material al ajustar los datos de los espectros del cambio en el coeficiente de absorción a la primera y segunda derivadas de $\Delta\alpha$ con respecto al campo eléctrico aplicado.

Para trabajos en el futuro, se puede utilizar la técnica EAS para la determinación de propiedades NLO de 2º orden de polímeros que contengan diferentes unidades de colorantes, como tolano, estilbena, etc.

En resumen, la Espectroscopía de Electroabsorción representa una buena herramienta para el estudio de susceptibilidades NLO de 2º orden y otras propiedades de nuestros materiales a un costo bajo y con gran versatilidad y facilidad de uso.

VII. REFERENCIAS

- 1) P. Prasad; D.J. Williams (Eds.) *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons: New York, **1991**.
- 2) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*; John Wiley & Sons: New York, **1984**.
- 3) R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press: New York, **1992**.
- 4) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, ACS Symp. Ser. 455, American Chemical Society, Washington, **1991**.
- 5) H. S. Nalwa, S. Miyata (Eds.) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- 6) T.J. Marks; M.A. Ratner *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 155-173
- 7) L.R. Dalton, et. al. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1060-1081.
- 8) P. Günter (ed.) *Nonlinear Optical Effects and Materials*, Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
- 9) J. Zyss (ed.) *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, **1994**.
- 10) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K-Y. Jen, N. Peyghambarian *Nature* **1997**, *388*, 845-851.
- 11) M. Chen, L. Yu, L. Dalton, Y. Shi, W.H. Steier *Macromolecules* **1991**, *24*, 5421-5428
- 12) D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31-75.
- 13) R.W. Munn, C.N. Ironside (eds.) *Principles and applications of Nonlinear Optical Materials*, Blackie A & P, Glasgow, **1993**.
- 14) H. Kuhn, J. Robillard (eds.) *Nonlinear Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton, **1992**.
- 15) B. Munn en *The New Chemistry*, N. Hall (ed.), Cambridge University Press, Cambridge, **2000**, pp. 393-405.
- 16) Goovaerts en *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. 9, Nonlinear Optical Materials*, H. S. Nalwa (ed.), Academic Press, San Diego, **2001**, pp 144-52.
- 17) C.R. Moylan, R.D. Miller, R.J. Tweig, K.M. Betterton, V.Y. Lee, T.J. Matray, C. Nguyen *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1499.
- 18) A. K-Y. Jen, et. al. en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 328*, Materials Research Society, 1994. Pp. 413-431.
- 19) J. Stark, *Ann. Phys.*, **43**, 965-982, 1914.
- 20) R.G. Schulman, C.H. Townes, *Phys. Rev.* **77**, 500-506, 1950.
- 21) W. Liptay, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 177-188, 1969.

- 22) H. Labhart, *Adv. Chem. Phys.* **13**, 179-204, 1967.
- 23) R. Mathies, L. Stryer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **73**, 2169-2173, 1973.
- 24) P. Handler, D.E. Aspnes, *J. Phys. Chem.* **47**, 473-475, 1967.
- 25) E.S. Park, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5800-5806, 2002.
- 26) V. Lucarini *Kramers-Kronig relations and sum rules in optical harmonic generation processes: theory and applications*, Doctoral Dissertation, University of Joensuu, Department of Physics, Joensuu, Finland, 2003.
- 27) C.D. Keefe, *Journal of Molecular Spectroscopy* **205**, 261-268 (2001).
- 28) W.D.R. Joseph, N.R. Pradhan, S. Singh, D.N. Rao, *Current Science*, **86** (9), 1283-1287, 2004.
- 29) H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B-L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto, H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **70**, 115205 (2004).
- 30) M.I. Barnik, L.M. Blinov, T. Weyrauch, S.P. Palto, A.A. Tevosov, W. Haase., in *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, K. Singer (Ed.), *ACS Symposium Series* **601**, 288-303, 1995.
- 31) S. Saal, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 127-132, 1997.
- 32) K. Yang, X. Wang, W. Kim, A. Jain, L. Li, J. Kumar, S. Tripathy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **488**, 801-806, 1998.
- 33) S. Grossman, T. Weyrauch, W. Haase, *J. Opt. Soc. Am. B* **15** (1) 414- 420, January 1998.
- 34) S. Grossman, T. Weyrauch, S. Saal, W. Haase, *Optical Materials* **9**, 236-239, 1998.
- 35) S. K. Hurst, N. T. Lucas, et. al. *Inorganica Chimica Acta* **350** (2003) 62-76.
- 36) B. J. Coe, J. A. Harris, B. S. Brunschwig, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 897-905.
- 37) P.N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge Studies in Modern Optics 9, Cambridge University Press, Cambridge, 1990. [17-21,314-135].
- 38) J.S. Weiner, D.A.B. Miller, D.S. Chemla, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 842 (1987).
- 39) P.P. Banerjee, *Nonlinear Optics, Theory, Numerical Modeling and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2004 [37-57].
- 40) H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, a user's guide*, John Wiley and Sons, New York, 1999 [6-53].
- 41) H.G. Tompkins *A user's guide to ellipsometry*, Academic Press, Burlington, 1993.
- 42) S. Hernández, T. Ogawa, *Polymer Bulletin* **47** (2001) 127-134.

- 43) H. Miura, T. Ogawa, *Polymer Bulletin* **49** (2002) 103-110.
- 44) S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374** (2002) 503-512.
- 45) S. Hernandez, M.F. Beristain, T. Ogawa, *Designed Monomers and Polymers*, **5** (2002) 125-139.
- 46) S. Hernandez, H. Miura, M.F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, *Macromol. Symp.* **192** (2003) 123-133.
- 47) S. Han, J.W. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (5) (1997) 1131
- 48) Q. Pan, C. Fang, Z. Qin, Q. Gu, X. Cheng, D. Xu, J. Yu. *Materials Letters* **57** (2003) 2612-2615.
- 49) (a) A. Yariv, *Quantum Electronics*. 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 1975, p.704; (b) G.E. Jellison, F.A. Modine, *Applied physics letters*, 1996. **69**(3) 371-373.
- 50) X.J. Wang, Q.F. Zhou, *Liquid Crystalline Polymers*, World Scientific, Singapore 2004 pp. 27-28.
- 51) I.M. Khoo, F. Simoni, C. Umerton, *Novel Optical Materials and Applications*, John Wiley and Sons, New York 1997.
- 52) D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Tantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems. Fundamentals, Methods and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1998.
- 53) Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Advances in Nonlinear Optics Volume 1, Gordon and Breach Science Publishers, Basel, 1995.
- 54) G.P. Banfi, "Nonlinear propagation in homogeneous media", in *Nonlinear Optical Materials: Principles and Applications*, V. Degiorgio and C. Flytzanis (eds.), ISO Press, Amsterdam, 1995, pp.73-94.
- 55) J. Jerphagnon, S.K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **41**, 1667 (1970).
- 56) D.A. Kleinmann, *Phys. Rev.* **126**, 1977 (1962).
- 57) A.S. Nalwa (ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, John Wiley and Sons, New York, 1997, pp. 261.
- 58) J.A. Skotheim, R.L. Elsenbauer, J.R. Reynolds (eds.) *Handbook of Conductive Polymers*, 2nd edition, Marcel Dekker, 1998, pp. 727.