



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ESTUDIO DE ELECTROABSORCIÓN DE MATERIALES ORGÁNICOS

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. GUSTAVO GÓMEZ SOSA



TUTOR: DR. TAKESHI
OGAWA
MURATA

AÑO: 2012



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.

Publicaciones de la presente tesis:

1. G. Gómez-Sosa, M. F. Beristain. A. Ortega , J. Martínez-Viramontes , T. Ogawaa, R. C. Fernández-Hernández, L. Tamayo-Rivera, J.A. Reyes-Esqueda, T. Isoshima, M. Hara, *Third order nonlinear optical susceptibility of fluorescein-containing polymers determined by electro-absorption spectroscopy*, Optical Materials 34 (2012) 856–860.
2. G. Gómez-Sosa, T. Ogawa, T. Isoshima, M. Hara, *Second-order nonlinear optical susceptibilities of poly[(hexa-2,4-diyndylene-1,6-dioxy)dibenzoates] containing azo chromophore Disperse Red 19 by electroabsorption spectroscopy*, Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials Vol. 15, No. 4 (2006) 455-463.

Otras publicaciones:

3. A.L. Perez-Martinez, G. Gómez-Sosa, T. Ogawa, *The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa - 2,4 - diynilene - 1,6 - dioxy)benzoates and Cinnamates Containing Disperse Red 19*, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 42, 1561-1572 (2005).
4. M.F. Beristain, T. Ogawa; G. Gómez-Sosa; E. Muñoz; Y. Maekawa; F. Halim, et.al. *Polymerization of Diphenylbutadiyne by Gamma Rays Irradiation in the Molten State*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 521 (2010) 237-245
5. S.L. Castañón, M.F. Beristain, A. Ortega, G. Gómez-Sosa, E. Muñoz, A.L. Perez-Martínez, T. Ogawa, M.F. Halim, F. Smith, A. Walser, R. Dorsinville, *The synthesis, characterization and third-order nonlinear optical character of poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) containing a polar aromatic diacetylene*, Dyes and Pigments (2011) 88, 129-134

Trabajos en congresos internacionales y nacionales.

1. G. Gómez-Sosa, T. Isoshima, T. Ogawa, *Second order non-linear optical properties of dye- and diacetylene-containing polymers by Electroabsorption Spectroscopy*, 8th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Abril 22-27, 2005. Cancun, Mexico.
2. G. Gómez-Sosa, T. Isoshima, T. Ogawa, M. Hara, *Electroabsorption studies of xanthene derivatives*, Fourth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE4) del 14 al 16 de marzo de 2007 en Takeda Hall, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo, Japón.
3. G. Gómez-Sosa, T. Isoshima, T. Ogawa, M. Hara, *Nonlinear optical properties of novel azobenzene containing polydiacetylene thin films*. 46th Japan Physics Society Autumn Meeting, Septiembre 21-24 2007, University of Hokkaido. Sapporo, Hokkaido, Japón.
4. G. Gómez-Sosa, T. Isoshima, T. Ogawa, M. Hara, *Nonlinear optical properties of novel azobenzene containing polydiacetylene thin films*. The 10th Pacific Polymer Conference (PPC10), del 4 al 7 de diciembre de 2007 en Kobe, Japón.
5. G. Gómez-Sosa, T. Isoshima, T. Ogawa, M. Hara, *Propiedades ópticas no lineales de Películas Delgadas de Poli(diacetilenos) con Azobencenos por Espectroscopia de Electroabsorción*. XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros 15 al 18 de julio del 2008, Pontificia Universidad Católica de Perú, Lima, Perú.
6. G. Gómez-Sosa, T. Isoshima, T. Ogawa, M. Hara, *Propiedades opticas no lineales de Películas Delgadas de Poli(diacetilenos) con Azobencenos por Espectroscopia de Electroabsorción*. XIII Simposio en Ciencia de Materiales. Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, Ensenada, B.C., México, del 12 al 15 de Febrero de 2008.

Lugar donde se realizó el proyecto de doctorado:

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, Frontier Research System, RIKEN (Japón).

Agradecimientos

- Al Dr. Takeshi Ogawa por su asesoría y apoyo como tutor durante todos estos años.
- Al Dr. Takashi Isoshima (RIKEN) por su amistad, paciencia y enseñanza de la técnica EAS durante la estancia de investigación en su laboratorio y en el posterior análisis de resultados.
- A la Dra. Rosa Elena Navarro Guatrín (Universidad de Sonora), al Dr. José Manuel Hernández Alcántara (Instituto de Física, UNAM), al Dr. Bernardo Frontana Uribe (Instituto de Química y Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM/UNAM) y al Dr. Jorge Peón Peralta (Instituto de Química UNAM), miembros del jurado, por los valiosos comentarios y sugerencias para mejorar el manuscrito de la tesis de doctorado.
- Al Dr. Roberto Salcedo Pintos (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM), por su amistad, por sus sugerencias como parte del comité tutorial y por los comentarios y correcciones del manuscrito final de la tesis de doctorado.
- A la Dra. Miriam Fátima Beristain Manterola por su invaluable ayuda en las sugerencias, comentarios y correcciones del manuscrito, que hicieron mejorar la calidad de la tesis.
- A la Dra. Alejandra Ortega Aramburu por sus comentarios y sugerencias en la parte escrita.
- A la Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro (Instituto de Ciencias Nucleares. UNAM) por sus consejos y asesoría como parte del comité tutorial durante los estudios de doctorado.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, y a sus investigadores, personal y directivos, por la disponibilidad de desarrollar el proyecto de doctorado en sus instalaciones y por otorgarme una beca para concluir el proyecto de doctorado, bajo el “Programa para finalizar los estudios de doctorado”, Convocatoria 2008.
- Al Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, Frontier Research System, RIKEN (Japón) por la disponibilidad de desarrollar parte del proyecto de doctorado en sus instalaciones durante la estancia de investigación.
- A CONACYT, por otorgarme una beca durante los estudios de doctorado (número de becario:173667), por otorgarme la beca mixta para el desarrollo del proyecto durante la estancia de investigación en RIKEN, Japón y al Proyecto CONACYT 49849 “Síntesis y Estudios de Propiedades Electrónica, Óptica y Optoelectrónica de Materiales Poliméricos para Alta Tecnología”, del cual se recibió una beca para finalizar.
- A DGAPA-PAPIIT con número de proyecto IN114810, “Síntesis y estudios de propiedades fisicoquímicas y ópticas de nuevos polímeros que contienen colorantes, y el efecto de sales de lantánidos sobre las propiedades ópticas.”
- A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP- UNAM) por la beca de término que se me otorgó.
- A la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por las facilidades otorgadas para la culminación y obtención del grado.
- A la Dra. Ana Laura Pérez Martínez por su amistad y asesoría durante todo el tiempo que duraron nuestros estudios.
- A la UNAM, donde recibí toda mi formación y forjé mi futuro.

Glosario y abreviaturas.

DFWM: Degenerate four wave mixing, mezcla de cuatro ondas degeneradas.

DR19: colorante rojo disperso 19.

Excitón: cuasipartícula (o excitación elemental) de los sólidos formada por un electrón y un hueco (vacancia de electrón) ligados a través de la interacción coulombiana.

EAS: Electroabsorption Spectroscopy, Espectroscopía de electroabsorción o Stark o de campo eléctrico modulado.

esu: unidades electrostáticas.

HOMO: Highest occupied molecular orbital, orbital molecular ocupado de mayor energía.

ITO: Indium tin oxide, disolución sólida de óxidos de indio y estaño (aproximadamente 90% In_2O_3 , 10% SnO_2).

LB: Langmuir-Blodgett

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital, orbital molecular desocupado de menor energía.

NLO: Nonlinear Optics, óptica no lineal; 2-NLO: óptica no lineal de segundo orden; 3-NLO: óptica no lineal de tercer orden.

Polarón: cuasipartícula compuesta por una carga y el campo de polarización que la acompaña. Si la carga se encuentra dentro de una cadena molecular, su campo puede modificar la geometría de la molécula y las distancias de enlace de los átomos vecinos.

PMMA: Poli(metacrilato de metilo).

PPV: poli(fenilvinilideno)

PVA: alcohol polivinílico

PVAc: poli(acetato de vinilo)

SHG: Second harmonic generation, generación de segundos armónicos.

Solitón: en una cadena con enlaces simples y dobles alternados, un solitón resulta de la excitación de un electrón desapareado, que puede transportarse a lo largo de la cadena sin deformarse ni mitigarse, aunque sí puede cancelarse con otro solitón, disipando la energía.

SOS: Sum over states, Suma sobre estados.

THG: Third harmonic generation, generación de terceros armónicos.

Tg: temperatura de transición vítrea.

Símbolos griegos y matemáticos.

α : polarizabilidad molecular.

β : primera hiperpolarizabilidad molecular o polarizabilidad molecular cuadrática.

γ : segunda hiperpolarizabilidad molecular o polarizabilidad molecular cúbica.

ϵ : permitividad dieléctrica.

ϵ_0 : permitividad dieléctrica del vacío.

$\Delta\alpha$: cambio en el coeficiente de absorción.

μ : momento dipolar.

$\Delta\mu$: cambio en el momento dipolar entre el estado basal y el estado excitado.

$\chi^{(1)}$: Susceptibilidad óptica lineal.

$\chi^{(2)}$: Susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden.

$\text{Im}[\chi^{(2)}]$: Parte imaginaria de la susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden.

$\text{Re}[\chi^{(2)}]$: Parte real de la susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden.

$\chi^{(3)}$: Susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

$\text{Im}[\chi^{(3)}]$: Parte imaginaria de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

$\text{Re}[\chi^{(3)}]$: Parte real de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

ω : frecuencia fundamental de la luz; 2ω : segundo armónico; 3ω : tercer armónico.

E : campo eléctrico.

E_{opt} : campo óptico de la luz.

F : campo eléctrico externo aplicado en la técnica EAS.

I : transmitancia.

ΔI : transmitancia perturbada por el campo F.

k: coeficiente de extinción.

Δk : cambio en el coeficiente de extinción inducido por F.

n: índice de refracción lineal.

Δn : cambio en el índice de refracción lineal inducido por F.

$\Delta \tilde{n}$: cambio en el índice de refracción complejo inducido por F.

ρ_L : polarizabilidad molecular lineal.

ρ_{NL} : polarizabilidad molecular no lineal.

P_L : polarizabilidad macroscópica lineal.

P_{NL} : polarizabilidad macroscópica no lineal.

ÍNDICE

Resumen	1
I. Introducción	3
II. Antecedentes	4
III. Objetivos y materiales estudiados	46
IV. Desarrollo experimental	52
V. Análisis de resultados y discusión	65
VI. Conclusiones	106
Apéndice A.I Espectros de derivados de xantenos	A.I-1
Apéndice A.II Espectros de polímeros con RD-19	A.II-1
Apéndice A.III Aspectos teóricos de óptica no lineal	A.III-1
Apéndice A.IV Descripción teórica de elipsometría espectroscópica.	A.IV-1
Apéndice A.V Publicaciones	A.V-1

Índice de figuras

Capítulo II.

Figura II.1: Modelo sencillo de una molécula con una nube electrónica.

Figura II.2: Caso (a): Interacción de un campo eléctrico poco intenso con moléculas de un material.

Figura II.3: Caso (b): Interacción de un campo eléctrico intenso con moléculas de un material.

Figura II.4: Efecto de la dependencia no lineal en la polarización \mathbf{P} en función del campo eléctrico \mathbf{E} .

Figura II.5: Generación de segundos armónicos en un material con propiedades NLO de segundo orden.

Figura II.6: Estructura de un polieno en estado basal (a) y excitado (b)

Figura II.7: (a) Modelo de tres niveles para las transiciones electrónicas que influyen en el valor de la segunda hiperpolarizabilidad. (b) ejemplo de molécula que pueden tener estas transiciones: PDA-PTS

Figura II.8: Molécula de 4-(N,N-dialquilamino)-4' nitroestilbeno.

Figura II.9. Estructura general de xantenos. Derivado de Fluoresceína [$X1=X2=Y1=Y2=H$]; Derivado de Eosina Y [$X1=X2=Y2=H$; $Y1=Br$]; Derivado de Floxina [$X1=X2=H$; $Y1=Br$; $Y2=Cl$]

Figura II.10: Espectro de absorción lineal de disoluciones acuosas de cloruro de dietilcianina, donde se indican las posiciones de las bandas de absorción de los agregados H y J.

Figura II.11: Proceso de suma de frecuencias que involucra cuatro fotones en un material con susceptibilidad $\chi^{(3)}$.

Figura II.12: Diagrama experimental simplificado de la técnica THG.

Figura II.13: (a) Diagrama experimental simplificado de la técnica Z-scan y (b) Curva Z.

Figura II.14: Diagrama simplificado del proceso DFWM.

Figura II.15: Efectos de un campo eléctrico externo aplicado \mathbf{F} sobre el espectro de absorción lineal para un cambio en $\Delta\mu$.

Figura II.16: Efectos de un campo eléctrico externo aplicado \mathbf{F} sobre el espectro de absorción lineal para un cambio en $\Delta\rho$.

Figura II.17: Diagrama simplificado del sistema experimental para EAS.

Figura II.18: Diagrama simplificado de las variables determinadas experimentalmente y las calculadas a partir de EAS.

Capítulo III.

Figura III.1: Estructura química de los los compuestos estudiados en este trabajo. Derivados de Fluoresceína (I), Floxina (II) y Eosina (III).

Figura III.2: Estructura química del polímero con un derivado de fluoresceína en la cadena principal y comonomero del tipo cinamato.

Capítulo IV.

Figura IV.1 (a): Esquema simplificado de la orientación por descarga corona.

Figura IV.1 (b): Esquema simplificado de la evolución temporal del proceso de orientación por descarga corona.

Figura IV.2: Representación de un sistema (a) antes y (b) después de la reticulación fotoquímica.

Figura IV.3: Diagrama de los diodos fabricados para EAS. (a) Vista superior, (b) Vista longitudinal con las direcciones de los campo óptico y eléctrico aplicados a la muestra en la medición de EAS.

Figura IV.4: Fotografías de (a) una muestra recién fabricada y (b) de un diodo para las mediciones de EAS.

Capítulo V.

Figura V.1: Espectros de absorción del derivado de fluoresceína (I) en disolución diluida en cloroformo (1×10^{-4} M) [línea punteada] y en película de PMMA dispersa al 1% p/p, concentración 300 mg/mL [línea sólida].

Figura V.2: Espectros de absorción del derivado de eosina (III). [A] Disolución diluida en cloroformo (1×10^{-4} M) y en película disperso al 5% p/p en PMMA, concentración 300 mg/mL [B]: Sin calentar; [C]: Después de calentar durante 5 horas a 80°C .

Figura V.3: Espectros de absorción del derivado de floxina (II) en disolución diluida en acetona (1×10^{-5} M) [línea punteada] y en película de PMMA dispersa al 5% p/p, concentración 300 mg/mL [línea sólida].

Figura V.4: Cambio en el coeficiente de absorción obtenido a partir de EAS como función del voltaje aplicado en una película del derivado de eosina disperso en PMMA al 5% p/p.

Figura V.5: Verificación de la funcionalidad cuadrática de la señal de EAS como función del voltaje aplicado en una película del derivado de eosina disperso en PMMA al 5% p/p.

Figura V.6: Propiedades ópticas: índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k), determinadas por elipsometría espectroscópica para una película del derivado de eosina disperso en PMMA al 5% p/p.

Figura V.7: Espectro obtenido por EAS de la parte imaginaria de las susceptibilidad NLO de tercer orden normalizada en densidad molecular $\text{Im}[\chi^{(3)}/N]$ del derivado de eosina.

Figura V.8: Comparación del valor absoluto de la susceptibilidad NLO de tercer orden normalizada en densidad molecular $\text{Abs}[\chi^{(3)}/N]$ entre los tres derivados de xantenos.

Figura V.9: Ejemplo de ajuste de derivadas por series de Maclaurin, para el espectro de $\Delta\alpha$ del derivado de eosina.

Figura V. 10: Deconvolución en funciones gaussianas del espectro de absorción del derivado de floxina.

Figura V.11: Espectro de absorción lineal del polímero con fluoresceína y comonomero cinamato sobre un sustrato de cuarzo.

Figura V.12: Cambio en el coeficiente de absorción $\Delta\alpha$, obtenido por EAS, de una película de copolímero de fluoresceína y cinamato sobre un sustrato de vidrio con ITO, para un voltaje aplicado de 28 V.

Figura V.13: Propiedades ópticas del copolímero de fluoresceína y cinamato obtenidas por elipsometría.

Figura V.14: Parte real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ para el copolímero con fluoresceína y cinamato obtenido por EAS.

Figura V.15: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ para el polímero con fluoresceína obtenido por EAS.

Figura V.16 Espectro de absorción del isómero m-cinamato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada.

Figura V.17 Espectro de absorción del isómero m-benzoato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada.

Figura V.18: Espectro de absorción del isómero p-cinamato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada.

Figura V.19: Espectro de absorción del isómero p-benzoato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada.

Figura V.20. Coordenadas de laboratorio (X, Y, Z) y coordenadas moleculares (x, y, z) de un cromóforo en una película.

Figura V.21. Dibujo simplificado del cromóforo interactuando con el campo eléctrico estático de la descarga corona E_0 y el campo óptico de la luz $E\omega$, que se utiliza para determinar la absorción.

Figura V.22. Espectro de EAS para diferentes voltajes aplicados en una muestra de m-benzoato sin orientar.

Figura V.23: Verificación de la funcionalidad lineal de la señal de EAS con el voltaje aplicado, para obtener $\chi^{(2)}$, de la muestra m-benzoato sin orientar de la figura V.22.

Figura V.24. Espectro de EAS para diferentes voltajes aplicados en una muestra de p-benzoato orientada y entrecruzada.

Figura V.25. Verificación de la funcionalidad cuadrática de la respuesta EAS con diferentes voltajes aplicados en una muestra de p-benzoato orientada y entrecruzada.

Figura V.26: Espectro de $\Delta\alpha$ de primer orden del isómero m-benzoato sin orientación para una muestra "fresca" (recién fabricada) y posteriormente relajada con calentamiento.

Figura V.27: Espectro de $\Delta\alpha$ de primer orden del isómero m-benzoato para diferentes condiciones de procesamiento de las muestras.

RESUMEN

En este trabajo se determinó la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ($\chi^{(3)}$) de polímeros que contienen unidades discretas conjugadas y de derivados de xantenos dispersados en matrices poliméricas, así como la susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden ($\chi^{(2)}$) de polímeros que contienen diacetileno y Rojo Disperso 19 (DR19) en su cadena principal. Las susceptibilidades ópticas no lineales se determinaron en películas poliméricas sobre sustratos de ITO (óxido de indio y estaño) por la técnica espectroscopía de electroabsorción (EAS). Las propiedades ópticas de los materiales se determinaron con elipsometría espectroscópica y espectrofotometría de UV-Visible.

Se comprobó que la concentración de xantenos es importante para aumentar el valor de $\chi^{(3)}$: a mayor concentración de cromóforos, mayor valor de $\chi^{(3)}$. En polímeros con grupos xantenos en su estructura principal, $\chi^{(3)}$ fue del orden de 2.5×10^{-12} esu mientras que para los xantenos con concentración no mayor al 5% p/p, dispersados en matrices poliméricas, fue del orden de 10^{-13} esu. También se estudió el efecto de la formación de agregados sobre las propiedades ópticas no lineales de tercer orden y en la naturaleza de las transiciones electrónicas, comprobándose que la formación de agregados incrementa el valor de $\chi^{(3)}$.

Otro aspecto analizado por EAS fue el comportamiento de la orientación del RD19 por aplicación de un campo eléctrico y se estudió la influencia de la reticulación fotoquímica (luz UV) sobre $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$. Se confirmó que los polímeros tienen un ordenamiento "intrínseco", aún sin orientar por descarga corona, el cual disminuye al calentarlos (relajación). El entrecruzamiento de los grupos diacetileno hace que la orientación se mantenga estable, aunque posiblemente al mismo tiempo se lleva a cabo una fotodegradación del colorante, cuyos mecanismos aún no son claros. Por lo tanto, no se pudo establecer una relación estructura-propiedades confiable.

ABSTRACT

In this research, the third order nonlinear optical susceptibilities ($\chi^{(3)}$) of polymers containing discrete conjugated units, and of xanthene derivatives, dispersed into polymer matrices, were determined, as well as the second order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(2)}$) of polymers functionalized into the main chain with diacetylene and Disperse Red 19 (DR19) dye. The nonlinear optical susceptibilities were measured in polymer films spin casted over ITO (indium tin oxide) substrates by Electroabsorption Spectroscopy (EAS), and the linear optical properties of these materials were measured using spectroscopic ellipsometry and UV-visible spectrophotometry.

It was verified that the xanthene concentration is an important factor to enhance the value of $\chi^{(3)}$, as an increment of chromophore concentration leads to a larger $\chi^{(3)}$. In polymers with xanthene groups functionalized into the main chain, the value of $\chi^{(3)}$ was of ca. 2.5×10^{-12} esu, while for xanthene dyes dispersed into polymer matrices with concentrations not higher than 5% w/w, the value of $\chi^{(3)}$ was of ca. 1×10^{-13} esu. The effect of the formation of aggregates of xanthene dyes on the third order nonlinear optical susceptibilities and on the nature of electronic transitions was also studied by EAS, and it was found that the formation of J-aggregates increases the value of $\chi^{(3)}$.

Another factor analyzed by EAS was the orientation of DR19 dye by applying a corona discharge, as well as the influence of the photochemical crosslinking by UV light on $\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$. It was confirmed that the polymers possess an intrinsic order, even without poling with corona discharge, that is reduced upon heating. The crosslinking of diacetylene groups results in a stable orientation, but it is also possible that a photodegradation of dyes is present at the same time, and the mechanisms of these phenomena are not yet clear enough. As a result, an structure-properties relationship could not be established.

I. INTRODUCCIÓN

Existen varias técnicas para la determinación de las propiedades de ópticas no lineales (NLO) de segundo y tercer 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), que consiste en observar los cambios en el espectro de absorción lineal del material como consecuencia de aplicar un campo eléctrico externo (efecto Stark). Se ha utilizado para caracterizar las propiedades NLO espectrales de segundo y tercer orden al verificar el cambio en el coeficiente de absorción y una transformación de Kramers-Krönig, junto con el índice de refracción y coeficiente de extinción del material obtenido por elipsometría espectroscópica. EAS también se utiliza también para conocer la naturaleza de las transiciones electrónicas en el material, al ajustar el espectro de EAS a la primera y segunda derivadas del espectro de absorción lineal.

En este trabajo se estudia la influencia de la agregación en las propiedades NLO de tercer orden de derivados de fluoresceínas dispersados en PMMA por EAS y espectrofotometría de UV-visible, y la correlación de estas propiedades con la naturaleza de las transiciones electrónicas para tener un panorama más amplio de los fenómenos a nivel molecular. También se determinaron las susceptibilidades $\chi^{(3)}$ de un polímero con un derivado de fluoresceína en la cadena principal con comonomero del tipo cinamato para aumentar la solubilidad y procesamiento y se verificó la importancia del aumento de la concentración del colorante en este polímero, que provoca el aumento de $\chi^{(3)}$ en hasta dos órdenes de magnitud con respecto a los colorantes dispersos en la matriz polimérica.

También se buscó determinar por EAS el efecto en las propiedades NLO de segundo y tercer orden de cuatro polímeros que contienen el grupo cromóforo Rojo Disperso 19 (RD-19), como resultado del entrecruzamiento inducido fotoquímicamente con luz UV al mismo tiempo de la descarga corona. El entrecruzamiento de los grupos diacetileno de la cadena principal se utiliza para “fijar” la orientación de los cromóforos y evitar la relajación temporal y térmica.

II. ANTECEDENTES

II.1 Óptica No Lineal (NLO) [1-9]

La óptica no lineal (NLO) 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 NLO, causará que las propiedades físicas cambien. En este tipo de materiales, las fuertes interacciones entre los campos pueden cambiar la frecuencia, la fase, polarización o la dirección de un haz de luz incidente. La química de materiales de la actualidad tiene como reto 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.

II.1.1 Origen del comportamiento óptico no lineal en moléculas orgánicas.

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 dipolar μ .) Para campos pequeños, se puede representar como la polarización lineal electrónica p_L :

$$p_L = \mu = \alpha E = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (\text{Ec. II.1-1})$$

En este modelo clásico, α representa la polarizabilidad lineal del medio óptico; en la otra parte de la igualdad ϵ_0 es la permitividad del vacío y $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad óptica lineal. Adicionalmente, $\chi^{(1)} = n^2 - 1$ donde n es el índice de refracción.

Para ejemplificar el efecto del campo eléctrico sobre una molécula, consideremos que ésta se puede representar como nubes electrónicas negativas que rodean al núcleo y que, al aplicar un campo eléctrico, se modifica esta nube de cargas y el electrón se desplaza, formando un dipolo inducido [Figura II.1].

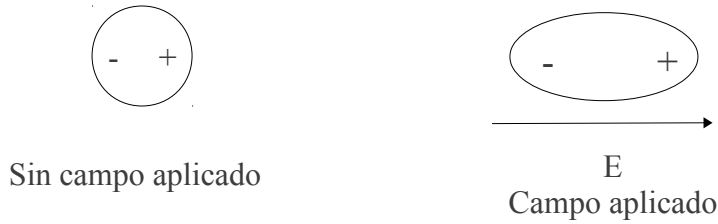


Figura II.1: Modelo sencillo de una molécula con una nube electrónica.

La separación de cargas da lugar a un momento dipolar μ y el momento dipolar por unidad de volumen es la polarización α .

La polarización total describe el cambio inducido en el momento dipolar como respuesta a una interacción con un campo eléctrico oscilante externo más intenso ($E > 10^3$ V/m; en este caso de la luz) y puede expresarse como una expansión en serie de potencias a nivel molecular, que incluye un término lineal p_L y un término no lineal p_{NL} :

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

Aquí, p es la polarización electrónica total, E es el campo eléctrico aplicado, α es la polarizabilidad lineal, β es la polarizabilidad cuadrática (o hiperpolarizabilidad de primer orden) y γ la polarizabilidad cúbica (o hiperpolarizabilidad de segundo orden).

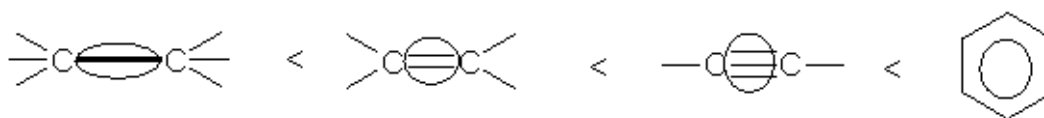
La polarización macroscópica está dada por:

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

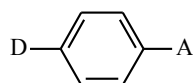
Donde las susceptibilidades macroscópicas $\chi^{(n)}$ se relacionan con los correspondientes términos moleculares, α, β, γ , etc., por correcciones de campo local (que toman en cuenta interacciones moleculares, efectos de campo local a nivel molecular, etc.)

II.2 Efectos del campo eléctrico sobre las moléculas

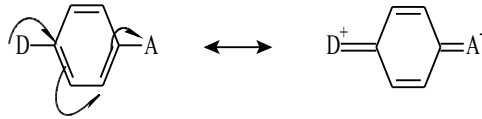
En términos muy generales, la respuesta óptica de un material está relacionada con la movilidad de sus electrones. En los materiales orgánicos, se sabe que la movilidad de los electrones de enlace aumenta con el orden de enlace (enlaces dobles o triples en compuestos alifáticos) o, más extensamente, en los anillos aromáticos. En el diagrama que se presenta a continuación, la polarizabilidad del enlace químico aumenta de izquierda a derecha en la dirección del enlace C-C. En estructuras con anillos aromáticos, la polarizabilidad es alta en las dos dimensiones del plano del anillo y es baja en el plano perpendicular.



La polarizabilidad aumenta al mismo tiempo en que aumentan las hiperpolarizabilidades β y γ , lo que necesariamente implica que también $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ se incrementan. El valor de β de la ecuación II.2 puede tener un valor no nulo simplemente introduciendo grupos polares con momentos dipolares altos para romper la centrosimetría. Si se escoge un sistema de electrones π así como grupos donadores y receptores adecuados (por ejemplo NH_2 y NO_2), combinados forman complejos de transferencia de carga como el que se ilustra a continuación. Supongamos una molécula conjugada asimétrica que en su estado electrónico basal tiene la siguiente estructura:



Si aplicamos un campo eléctrico en forma de luz a esta molécula se le producirá una redistribución en su 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, y regresa 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, se obtiene 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.

La interacción de las moléculas con campos eléctricos intensos (mayores a 1000 V/m), da lugar a la aparición de los efectos NLO de segundo y tercer orden, los cuales dependen de la simetría del material y de las susceptibilidades macroscópicas. En las figuras II.2 y II.3 se muestra cómo se produce una polarización inducida que puede considerarse lineal, o significativamente no lineal, dependiendo de la magnitud del campo eléctrico aplicado.

Campos poco intensos

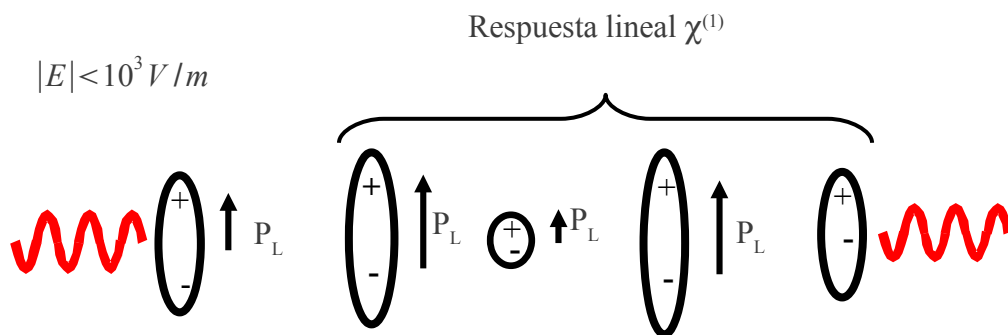


Figura II.2: Caso (a): Interacción de un campo eléctrico poco intenso con moléculas de un material.

Campos intensos

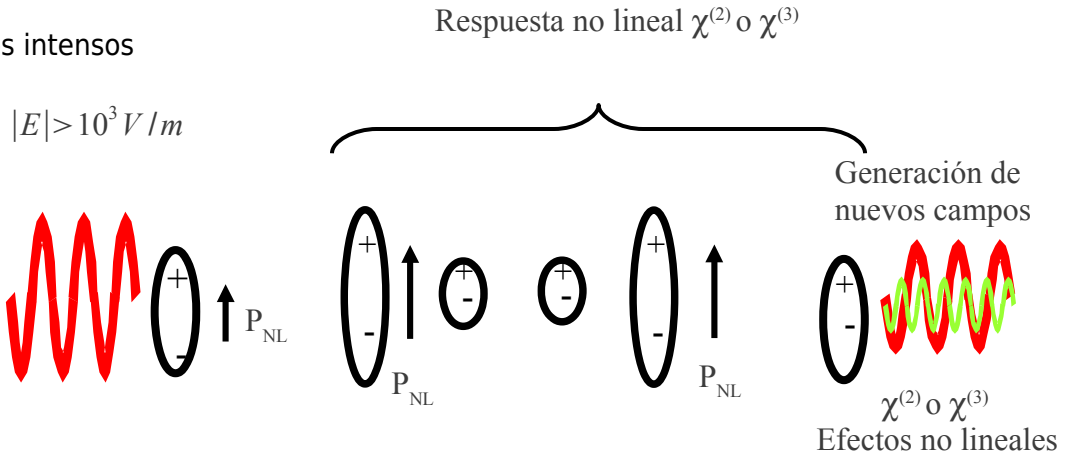


Figura II.3: Caso (b): Interacción de un campo eléctrico intenso con moléculas de un material.

Haciendo un análisis espectral de la onda de polarización en el caso de la interacción con un campo intenso, se observa que, además de la componente principal, oscilando a la frecuencia fundamental ω , esta polarización contendrá componentes importantes oscilando a las frecuencias armónicas 2ω y 3ω , como se muestra en la figura II.4:

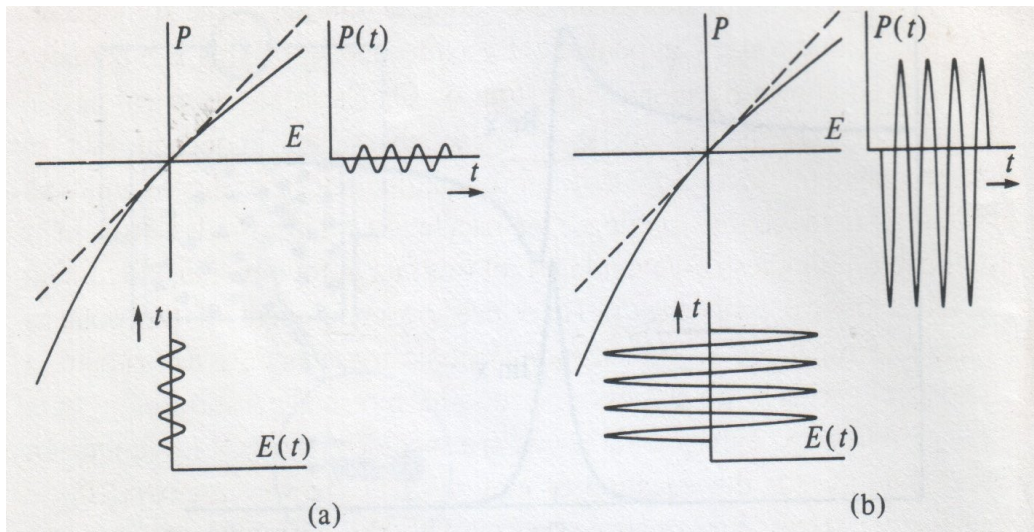


Figura II.4: Efecto de la dependencia no lineal en la polarización \mathbf{P} en función del campo eléctrico \mathbf{E} . Para campos bajos (a), \mathbf{P} no se aleja demasiado de la dependencia lineal (línea punteada). A campos altos (b) \mathbf{P} muestra un perfil de onda distorsionado, que contiene componentes de las frecuencias armónicas.

Adaptado de [6]

Los fenómenos descritos anteriormente por las nubes electrónicas y por el análisis espectral también se pueden entender con un modelo de dos niveles de energía, que en el caso más simple de suma de dos frecuencias de la misma energía, da lugar a segundos armónicos (SHG) como resultado de la polarizabilidad no lineal del material, como se ilustra en la figura II.5.

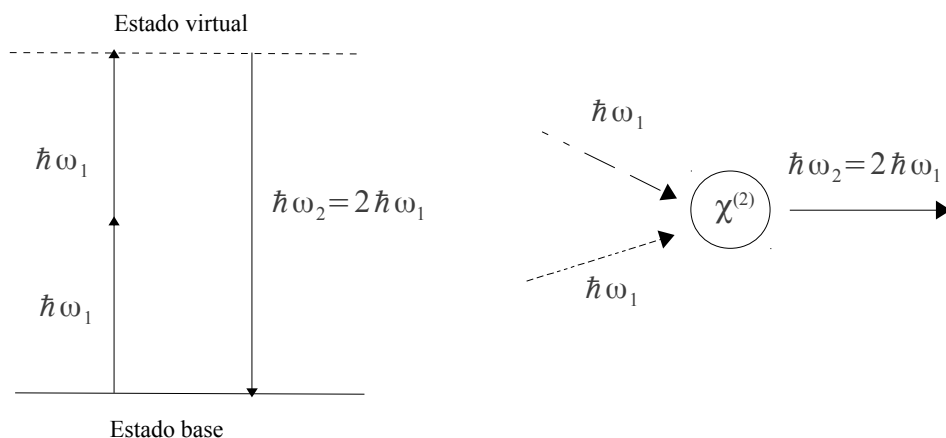


Figura II.5: Generación de segundos armónicos en un material con propiedades NLO de segundo orden.

Para la generación de efectos NLO de segundo orden, las moléculas deben estar constituidas tanto por grupos donadores, D, como aceptadores de electrones, A, los cuales estarán fuertemente interrelacionados a través de una estructura molecular conjugada π , D- π -A. Desde el punto de vista estructural, la existencia de ambos grupos donador-aceptador en la misma molécula generará la redistribución de la carga debida a una excitación óptica (transiciones de transferencia de carga intramolecular), del donador al aceptador, provocando cambios sustanciales de la estructura molecular, y que a su vez afectan la estructura electrónica. Esta redistribución súbita de carga en el estado excitado produce grandes momentos dipolares, que generan la mayoría de los efectos espectroscópicos lineales y no lineales de segundo orden más interesantes.

En el caso de las moléculas que presentan propiedades NLO de tercer orden se necesita una deslocalización importante de los electrones π a lo largo de toda la estructura molecular, por lo que compuestos como polímeros conjugados y colorantes

con muchos grupos aromáticos y que en su estructura no se pierda la conjugación, son los mejores candidatos para mejorar estas propiedades.

Se han hecho estudios tanto teóricos como experimentales para tratar de explicar el mecanismo electrónico que da lugar a la hiperpolarizabilidad γ , aunque no han sido concluyentes. Una aproximación es la que ofrece el modelo de electrones libres, junto con un modelo de tres niveles de energía, aplicado a polienos, estructuras bidimensionales, polímeros conjugados y otros compuestos, a diferencia del modelo de dos niveles que se utiliza para materiales de segundo orden, que se ilustró en la figura II.5. [10-12]

En estos modelos, se considera que en una cadena con enlaces dobles y simples alternados en un estado basal, se forman excitones, solitones y polarones como consecuencia de la excitación fotoquímica de la luz sobre la estructura conjugada del material. En estos casos se propone que existe una separación y transporte de cargas de un átomo a otro a lo largo de la cadena principal conjugada, lo que induce cambios en la densidad de carga [13-15], tal como se ilustra en las figura II.6.

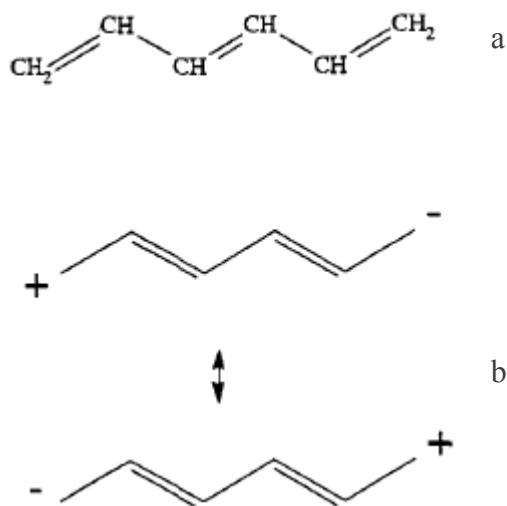


Figura II.6: Estructura de un polieno en estado basal (a) y excitado (b); adaptada de [16]

La formación de estos excitones genera una redistribución de la densidad de los electrones π en tres niveles energéticos: un estado basal ($1A_g$) y dos estados

excitados. El primero de los estados excitados es un estado permitido para un sólo fotón (1Bu), que corresponde a una excitación virtual puramente electrónica (fuera de resonancia, instantánea, del orden de fs). El segundo estado excitado, que se alcanza a partir del primer estado excitado, corresponde a una excitación real (mAg), (en resonancia, con absorción electrónica y efectos térmicos, del orden de ps). Las redistribuciones se pueden dar en varias combinaciones de estados excitados, de acuerdo a ciertas reglas de simetría de los orbitales, como se ilustra en la Figura II.7.

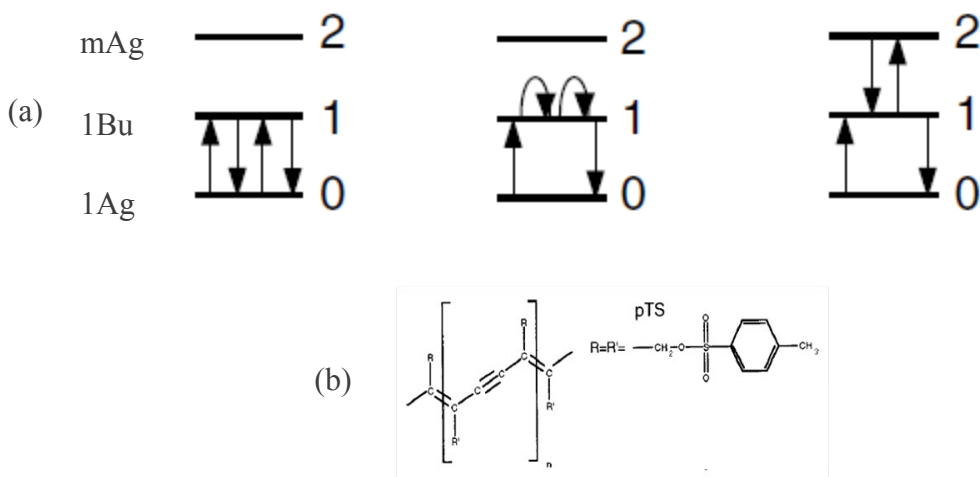


Figura II.7: (a) Modelo de tres niveles para las transiciones electrónicas que influyen en el valor de la segunda hiperpolarizabilidad, y (b) ejemplo de molécula que pueden tener estas transiciones: PDA-PTS. Adaptada de [17]

Las redistribución de la densidad electrónica entre un átomo y otro inciden en la hiperpolarizabilidad γ , de acuerdo al modelo SOS (sum over states) [18] y el modelo de tres niveles antes mencionado, los cuáles básicamente toman en cuenta la polarizabilidad de la molécula y momentos dipolares de transición entre estados excitados que se generan por la interacción de la luz con el material [19].

Todavía no se ha llegado a un modelo bien definido para relacionar la estructura y propiedades en materiales con NLO de tercer orden, sin embargo, se ha observado que otro parámetro estructural útil para predecir tendencias en el valor de γ , es la longitud de los enlaces sencillos y dobles en la estructura conjugada [20]. Así, los valores de γ tienden a aumentar conforme aumenta el número N de átomos de carbono en la cadena, siguiendo una tendencia semiempírica exponencial, $\gamma \propto N^a$ [17,18,21]. Adicionalmente, la no linealidad óptica depende en gran medida del grado

de deslocalización de los electrones π de una unidad repetitiva a otra en la estructura conjugada, que a su vez depende de la estructura química y del orden molecular. Se ha verificado este modelo con datos experimentales [22] y aún existen discrepancias para cadenas largas, pero es un buen inicio para explicar el origen de los fenómenos NLO de tercer orden a nivel molecular.

En las propiedades NLO influyen varios factores, tal como en el caso de las moléculas orgánicas el grado de deslocalización el cual se ve afectado por la hibridación, el grado de acoplamiento y el número de orbitales (y de electrones). Aquellas moléculas con bandas de absorción intensas de baja energía tienden a ser altamente polarizables, al igual que otros materiales con pequeñas diferencias de energía entre los orbitales HOMO y LUMO.

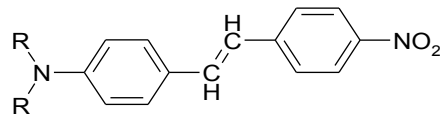
II.3 Moléculas orgánicas con propiedades de NLO de segundo orden [4,5,23-26]

Todos los efectos ópticos no lineales de segundo orden descritos por $\chi^{(2)}$ se presentan, como ya se mencionó, solamente en materiales no centrosimétricos, por lo que el diseño de nuevos compuestos con estas propiedades debe contemplar la síntesis de moléculas con enlaces π conjugados y altos valores de hiperpolarizabilidad de primer orden β , presentes en estructuras no centrosimétricas, con un alto grado de deslocalización electrónica. La deslocalización 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 determina por el momento dipolar μ y la facilidad con que ésta se da ante la presencia de un campo eléctrico externo aplicado, se determina con la hiperpolarizabilidad β . El carácter óptico no lineal de las moléculas orgánicas puede aumentarse al incrementar la longitud de conjugación y con el uso apropiados de grupos aceptores y donadores de electrones.

La estructura más común de los cromóforos orgánicos con propiedades de NLO de segundo 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

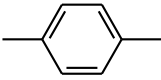
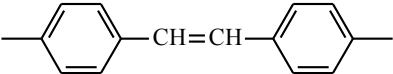
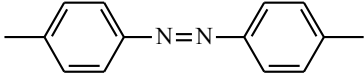
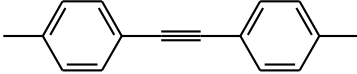
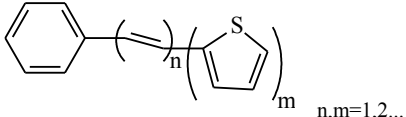
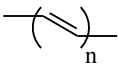
Figura II.8: Molécula de 4-(N,N-dialquilamino)-4' nitroestilbeno.

En la figura II.8, los dos anillos aromáticos, el doble enlace C=C y los electrones deslocalizados proporcionan el sistema π conjugado, el grupo dialquilamino actúa como donador y el grupo nitro como aceptor de electrones.

En la tabla II.1 se muestran algunas estructuras conjugadas de electrones π , así como donadores y aceptores que se emplean en materiales con propiedades NLO de segundo orden.

Tabla II.1: Categorías de moléculas orgánicas con propiedades de NLO de segundo orden.

Sistemas con enlace π

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

Donadores de electrones

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

Aceptores de electrones

Nitro Ciano	-NO ₂ -CN
Dicianoetenil	
Tricianoetenil	

II.4 Materiales orgánicos con propiedades de NLO de tercer orden [5,16,27-30]

A diferencia de los medios con $\chi^{(2)}$, todos los materiales en la naturaleza tienen una susceptibilidad $\chi^{(3)}$ que no se cancela, ya que las condiciones que limitan la existencia de $\chi^{(2)}$, como la anisotropía del medio, no afectan a $\chi^{(3)}$. En general, como ya se mencionó anteriormente, es importante que los materiales contengan electrones π a lo largo de toda la estructura molecular, por lo que los polímeros conjugados y colorantes con muchos grupos aromáticos y que en su estructura no se pierda la conjugación son los mejores candidatos para mejorar estas propiedades.

Aunque no se ha llegado a una conclusión definitiva, algunos estudios teóricos y experimentales indican de forma muy general las características que deben reunir los materiales para presentar susceptibilidades NLO de tercer orden grandes:

- Tanto los valores de α y γ de moléculas orgánicas se ven afectadas por los enlaces atómicos y moleculares del material. En particular, se encuentra que los enlaces del tipo C-Cl, C=S, yodobenceno, nitrobenceno y benzonitrilo son más efectivos.
- Los valores de α y γ de moléculas orgánicas aumentan con la longitud de la deslocalización de las moléculas (polienos, poli(diacetilenos), poli(azinas), poli(arilenos), etc.), así como los hidrocarburos aromáticos policíclicos en dos dimensiones también resultan en valores altos de α y γ .
- La segunda hiperpolarizabilidad γ se afecta por la secuencia de los enlace π , siendo los polienos los muestran mayores polarizabilidades que los poliinos, polidiacetilenos, poliacenos, poliazometinos y otros sistemas conjugados con electrones π .
- Tanto α como γ se afectan por la posición en que se encuentren las sustituciones de grupos donadores y aceptores sobre el sistema p conjugado, puesto que se ha encontrado que las moléculas sustituidas en posición *para* aumentan estas polarizabilidades. Esta tendencia se debe a que estos grupos favorecen un gran desplazamiento de carga en la cadena principal, aumentando de esta manera la segunda hiperpolarizabilidad γ .

- La formación de complejos de transferencia de carga entre un aceptor y un donador también tiende a aumentar las susceptibilidades ópticas no lineales de tercer orden.

Los primeros estudios de mediciones de NLO de tercer orden en materiales orgánicos se remontan a la década de 1970, con líquidos orgánicos, moléculas en disolución y moléculas conjugadas como β -caroteno y polienos. Investigaciones posteriores revelaron la importancia de los electrones π de diversos materiales conjugados, ya que la no linealidad óptica depende de la longitud de la deslocalización de los electrones π , como los que se encuentran en la cadena principal de oligómeros o de polímeros conjugados como poli(diacetilenos), poli(para-fenil-vinilenos) y poli(tiofenos). Como es de esperarse, esta deslocalización efectiva no se manifiesta de igual manera en todos los polímeros conjugados, sino que depende de las características de la unidad repetitiva, como las propiedades electrónicas y el orden de los grupos funcionales. Se observó de esta forma que las necesidades estructurales de las moléculas para NLO de tercer orden difieren de las de NLO de segundo orden. En primer lugar, las moléculas no necesariamente deben ser asimétricas, porque γ es un tensor de cuarto orden. Por lo tanto, en un medio en el que todas las cadenas del polímero conjugado se alineen en la misma dirección, se tendrá un valor de $\chi^{(3)}$ mayor en la dirección de la orientación, en comparación al de la estructura amorfa o desorientada del mismo polímero. Entre más empacadas se encuentren las cadenas del polímero la densidad de la hiperpolarizabilidad también aumentará, y por lo tanto el valor de $\chi^{(3)}$ será mayor.

Para muchos materiales se ha observado que el valor de $\chi^{(3)}$ depende de la técnica utilizada, las condiciones de la muestra (película, polvo, cristal, etc.) y la longitud de onda de la luz. En la tabla II.2 se muestran algunos valores experimentales de $\chi^{(3)}$ de diferentes polímeros conjugados y compuestos orgánicos y las condiciones de la medición.

Tabla II.2: Algunos polímeros conjugados y compuestos orgánicos con NLO de tercer orden.

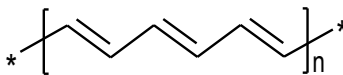
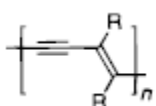
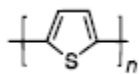
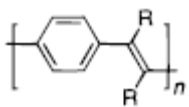
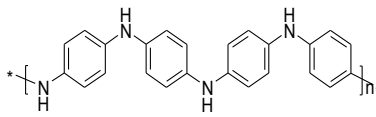
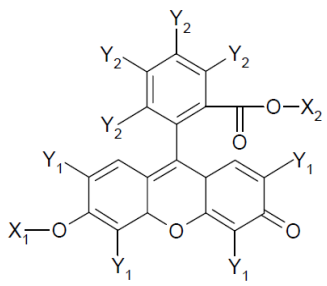
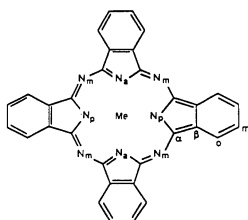
Material	$\chi^{(3)} \times 10^{10}$ esu	Técnica	λ (nm)	Ref.
	1100	DFWM	625	[31]
Poli(acetileno)	1800	THG	2250	[32]
	170	THG (cristal)	1907	[33]
	0.36	THG	2100	[34]
Poli(diacetilenos) PDA-PTS	90	DFWM	651	[35]
	200,000	DFWM (disolución)	622	[36]
	10	DFWM	532	[37]
Poli(tiofeno)	66	DFWM	532	[38]
	3.52	THG	1907	[39]
	0.16	THG	1900	[40]
	2	THG	1064	[41]
Poli(para-fenil-vinilenos)	16	THG	1064	[42]
	2	DFWM	620	[43]
	0.2	DFWM	650	[21]
	Pernigranalina 1.3	THG	2250	[44]
	Emeraldina 4.4	THG	2250	[44]
	$X_1, X_2: C_4H_9;$ $Y_1: Br; Y_2: H$ 0.008	EAS (espectro)	567 (máximo)	[45]
Derivados de fluoresceína	$X_1, X_2: C_4H_9;$ $Y_1: Br; Y_2: Cl$ 0.015	EAS (espectro)	567 (máximo)	[45]

Tabla II.2: Continuación.

Material	$\chi^{(3)} \times 10^{10}$ esu	Técnica	λ (nm)	Ref.
CoPc:	0.76/7.5	THG	1900/1907	[46]/[47]
NiPc:	0.8/2.3	THG	1900/1907	[46]/[47]
PbPc:	20	DFWM	1064	[48]
PtPc:	0.76/200	THG/DFWM	1500/1064	[46]/[49]
SnPc:	40	THG	1907	[47]
CuPc:	4.06/1.3	THG	1064/1500	[50]/[46]
H ₂ Pc:	3.0/4.0	THG/DFWM	1907/1064	[47]/[49]



Ftalocianinas (Pc)

Como se puede observar en la tabla II.2, en el caso del poliacetileno y poli(diacetilenos), el valor medido de $\chi^{(3)}$ depende de la técnica utilizada, la longitud de onda de la luz y de la preparación de la muestra. Se han medido también como películas delgadas cristalinas o amorfas y películas LB con diferentes grupos funcionales sustituyentes en la cadena polimérica, con la misma variedad de resultados.

En el caso de las poli(anilinas), las propiedades NLO dependen del estado de oxidación. Por ejemplo, la pernigranilina (forma totalmente oxidada) tiene un estado basal degenerado, lo que favorece la formación de un solitón y por consiguiente, el aumento del valor de $\chi^{(3)}$, mientras que la emeraldina (forma totalmente reducida) alcanza un valor menor a la misma longitud de onda.

En el caso de los poli(tiofenos), la solubilidad mejora con la sustitución de grupos funcionales alifáticos al anillo aromático y se puede procesar mejor que la forma no sustituida. Los valores de $\chi^{(3)}$ son también diferentes, aún con la misma técnica y la misma longitud de onda. A nivel molecular los oligotiofenos no pueden formar solitones debido a que no tienen un estado base degenerado, por lo tanto, la relajación de la estructura por polarones o bipolarones (iones radicales o diradicales) favorece la formación de estructuras tipo quinoidal y un aumento de γ .

En el caso de los poli(fenil-vinilenos) se ha experimentado una mayor versatilidad en cuanto al número de carbonos del vinilideno y la sustitución sobre el anillo aromático de la unidad repetitiva, con el objeto de mejorar la solubilidad o la longitud de la conjugación.

Algunos macrociclos estudiados para NLO de tercer orden son las ftalocianinas, que también tienen usos como fotosensores, materiales para celdas fotovoltaicas, se comportan como cristales líquidos y además se pueden preparar como películas de Langmuir-Blodgett. El uso de diversos metales de transición (Co, Pt, Ni, Cu, etc.) modifica la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ hasta valores máximos de 2×10^{-10} esu para compuestos con platino.

En resumen, los valores de $\chi^{(3)}$ para materiales orgánicos oscilan entre 2×10^{-5} hasta 1×10^{-13} esu, lo que implica una diferencia de 8 órdenes de magnitud. Los valores dependen de la técnica experimental o de las características de la muestra y está vinculado al valor de γ . El valor de γ aumenta con la longitud del sistema conjugado, obteniendo mayores valores de α y γ en cadenas lineales y ordenadas; la incorporación de colorantes polares con grupos donador-receptor en posición *para*-aumenta γ . Los sistemas bi- o tridimensionales tienen menor γ que las moléculas de “una dimensión”.

Para el caso de los materiales de tercer orden, las necesidades generales para aplicaciones se enumeran a continuación:

- Propiedades: $\chi^{(3)} > 10^{-7}$ esu; $\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$; $\tau < 1 \text{ ps}$
- Alta densidad de electrones π y sustitución de grupos donadores y receptores.
- Moléculas altamente conjugadas con un estado base degenerado.
- Buena transparencia óptica y buena procesabilidad.
- Susceptibles de orientación para mejorar $\chi^{(3)}$.

II.4.1 Derivados fluoresceínas (xantenos)

El origen de los colorantes tipo xanteno se remonta a finales del siglo XIX [51-55]. Debido a su alta fluorescencia y amplio intervalo de emisión, se utilizan ampliamente como colorantes láser [56] y como quimiosensores [57]. También son útiles en bioquímica y genética, donde se utilizan como marcadores moleculares fluorescentes [58]. Entre algunas de sus aplicaciones recientes se encuentran la fabricación de guías de onda [59] y como materiales para holografía y almacenamiento de datos [60]. En la figura II.9 se presenta la estructura general de estos colorantes y algunos ejemplos.

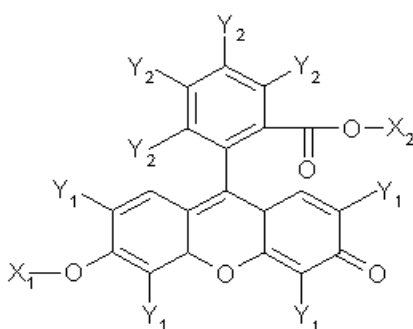


Figura II.9. Estructura general de xantenos. Derivado de Fluoresceína [$X_1=X_2=Y_1=Y_2=H$]; Derivado de Eosina Y [$X_1=X_2=Y_2=H$; $Y_1=Br$]; Derivado de Floxina [$X_1=X_2=H$; $Y_1=Br$; $Y_2=Cl$]

Desde la década de 1970, se han estudiado ampliamente sus propiedades de agregación y comportamiento fotofísico en diversos disolventes y matrices poliméricas. Algunos trabajos importantes incluyen, en 1971, los de Pant y colaboradores [61], que describen los espectros de absorción y emisión de agregados de diferentes concentraciones de fluoresceína, eosina y eritrosina en una mezcla de agua y glicerol como disolvente, a temperaturas de 80 K. En ese mismo año, Leonhardt y colaboradores [62] describen el comportamiento ácido-base de la fluoresceína y, en 1975, Martin [63] realiza un estudio sobre la agregación de hidroxixantenos en diferentes disolventes y su influencia en los espectros de absorción y emisión. Ya en la década de 1980, López-Arbeola [64,65] realiza estudios termodinámicos sobre la agregación como dímeros y trímeros de derivados de fluoresceína en medio acuoso básico y su influencia en las propiedades ópticas. Por otra parte, Neckers y colaboradores [66-68] realizan estudios bastante completos

sobre la agregación de derivados de eosina, floxina, rosa de bengala y eritrosina en disoluciones acuosas. Estas investigaciones se enfocan principalmente al efecto de la sustitución de halógenos en el colorante y sus propiedades espectroscópicas de absorción y emisión. Por su parte, Yuzhakov [69] realiza una revisión sobre rodaminas y las formas iónicas de fluoresceína y eosina en disoluciones acuosas y en disolventes como etanol y mezclas agua-dioxano, enfocándose en elucidar las transiciones electrónicas a partir de los espectros de absorción con la aparición de agregados J y H (que se describen más adelante).

Estudios más recientes se enfocan a la obtención electroquímica de diferentes aniones en una variedad de disolventes orgánicos y estudio de sus propiedades espectroscópicas [70]. También se han estudiado la aparición de diferentes agregados, H y J en una variedad de disolventes como función de la sustitución de halógenos en el colorante [71]. Algunos estudios toman en cuenta la presencia de surfactantes en disolventes con diferente polaridad y verifican la agregación como función de la sustitución de halógenos en el colorante [72,73].

En resumen, la fuerza de la agregación entre dos o más moléculas del colorante depende de varios factores: 1) Estructura del colorante; 2) disolvente; 3) temperatura; y 4) presencia de electrolitos. Las investigaciones mencionadas han tratado de explicar la naturaleza de las fuerzas que hacen que los colorantes se agreguen en disolución. En general, las fuerzas pueden ser puentes de hidrógeno intermoleculares, fuerzas de dispersión y fuerzas hidrofóbicas.

Por otra parte, la teoría de excitones de Kasha [74,75] puede utilizarse para explicar la aparición de más de un pico de absorción en las disoluciones que contienen agregados de colorantes. De acuerdo con esta teoría, para N moléculas de colorante, los estados excitados degenerados con N desdoblamientos, se pueden subdividir en N subniveles. Esta subdivisión surge debido a la interacción entre los dipolos de transición oscilantes de las N moléculas de colorante en el agregado. Pueden llevarse a cabo las transiciones desde el estado base a cualquiera de los estados excitados, siendo la única restricción la geometría del agregado.

En los agregados H, es decir, aquellos en que los monómeros están apilados en paralelo, similar a un juego de cartas, la única transición permitida es al estado excitado de mayor energía, por lo que el espectro de absorción consiste en una sola banda corrida hacia el azul con respecto a la del monómero. Para los agregados J, los que los monómeros se arreglan con una geometría “cabeza-cola”, y la única transición permitida es a un estado excitado de menor energía. Así, el espectro de absorción consiste en una sola banda corrida hacia el rojo con respecto a la del monómero. En agregados con geometría intermedia, ambas transiciones están parcialmente permitidas y se observa un desdoblamiento de bandas. Ejemplos de estos agregados y el espectro de absorción lineal se muestran en la Figura II.10.

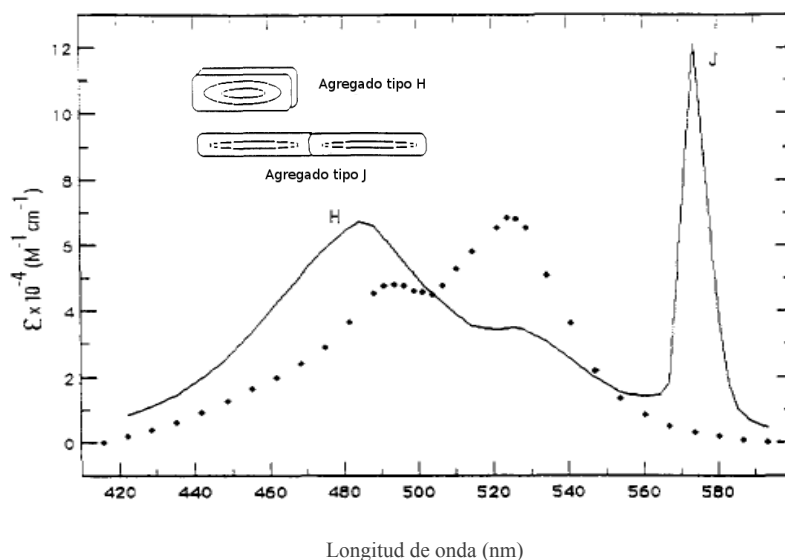


Figura II.10: Espectro de absorción lineal de disoluciones acuosas de cloruro de dietilcianina. En el espectro se indican las posiciones de las bandas de absorción de los agregados H y J (línea sólida) y del monómero (cuadros). Se inserta un dibujo de la representación de los agregados. Adaptado de {Formatting Citation}.

Los derivados de fluoresceínas han atraído atención como compuestos para óptica no lineal de tercer orden, debido a su sistema extendido de electrones conjugados π y porque pueden incorporarse con relativa facilidad a matrices poliméricas e inorgánicas. Algunos de los primeros intentos de incorporarlos a matrices poliméricas, midiendo sus propiedades espectroscópicas surgen en la década de 1980 [76], al incluir pequeñas cantidades de fluoresceína como grupo colgante en una cadena de poliestireno y medir su espectro de emisión y absorción. Posteriormente se estudiaron

las propiedades de absorción y emisión, además de la estabilidad de los colorantes en diversas matrices, como PVA y PVAc [77-79] y como colorantes láser en PPV [80]. Se han hecho también intentos de incorporarlos como grupos discretos de la cadena principal y se han medido sus propiedades NLO de tercer orden por Z-scan [81,82].

Recientemente se ha estudiado la formación de agregados y las propiedades NLO de tercer orden de xantenos en matrices como PMMA utilizando la técnica de EAS [45,83-85]. También se ha realizado su funcionalización como grupos colgantes de PMMA [86] o poli(4-vinilfenol), con posibles aplicaciones para guías de onda [60].

II.5 Ventajas y aplicaciones de materiales con propiedades NLO [60,87-92]

Los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales ofrecen varias ventajas sobre los compuestos inorgánicos, que incluyen 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 del diseño molecular. Los materiales que se pueden utilizar en estas aplicaciones son polímeros acoplados a cromóforos que presentan propiedades de NLO de segundo y tercer orden. Estos materiales orgánicos tienen aplicaciones interesantes en óptica, electrónica, fotónica, telecomunicaciones y otras industrias. Puesto que han demostrado tener buenas propiedades para su implementación en dispositivos fotónicos por su capacidad de generar nuevas frecuencias ópticas, modular frecuencias, refractar haces de luz, entre otros. Entre los dispositivos que se pueden fabricar se encuentran los interruptores ópticos, multiplicadores de frecuencia y pantallas para visualizar información, guías de onda, moduladores de intensidad y de fase .

Los polímeros que se pueden utilizar en estos instrumentos corresponden a los acoplados con cromóforos que presentan propiedades de NLO de segundo y tercer 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 segundo y tercer 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 segundo 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).

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 primer 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.6 Métodos de determinación de NLO de tercer orden.

II.6.1 Técnicas que utilizan luz láser

II.6.1.1 Generación de terceros armónicos THG (Third Harmonic Generation) [1,5,8,9]

El fenómeno de THG se observó por primera vez a principios de la década de 1960, poco después de la invención del láser y la teoría en medio dieléctrico se publicó a finales de la década de 1970. Tuvo un gran auge experimental a mediados y finales de esa década, aunque no se tomaban mucho en cuenta los factores ambientales. El fenómeno de THG puede presentarse en cualquier material, tal como el aire y las interfases de la muestra, y no se pueden ignorar. Para evitar las interacciones del ambiente antes mencionadas, es preferible realizar las mediciones en condiciones de vacío. En este proceso, una onda fundamental de frecuencia ω produce una nueva onda de frecuencia 3ω .

En un modelo simple de niveles de energía, el correspondiente fenómeno THG se muestra cuando los tres fotones incidentes tienen la misma frecuencia fundamental y, como consecuencia de las interacciones generadas por la polarizabilidad no lineal que contiene el término $\chi^{(3)}$, se genera una nueva onda de frecuencia 3ω .

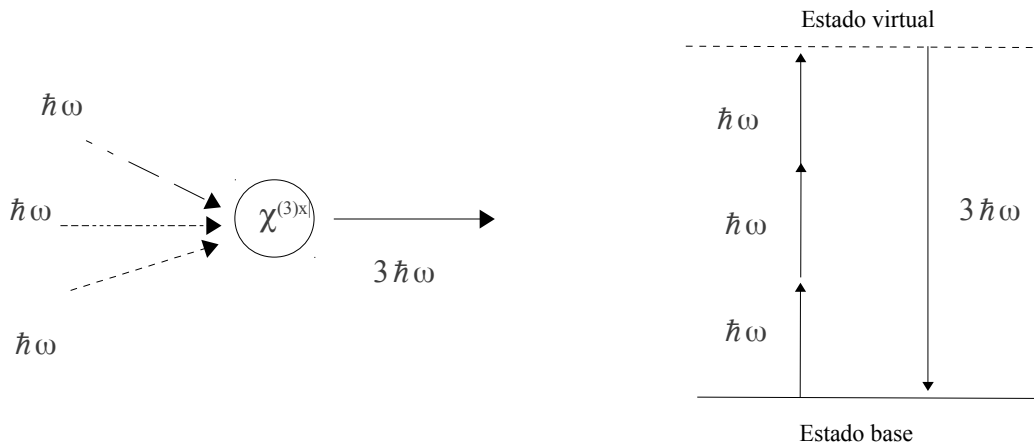


Figura II.11: Proceso de suma de frecuencias que involucra cuatro fotones en un material con susceptibilidad $\chi^{(3)}$. (a) Aniquilación y creación de fotones y (b) diagrama de niveles de energía.

Experimentalmente se utiliza un material de referencia con susceptibilidades conocidas, tales como sílice fundida (fused silica), cuarzo o vidrio, calibrados en aire y en vacío. Generalmente se utiliza un láser de Nd:YAG pulsado en nanosegundos y se debe elegir con cuidado la longitud de onda con tal de que la señal del tercer

armónico no se encuentre en el intervalo del ultravioleta, ya que la mayoría de los materiales orgánicos absorben en esta región. La geometría experimental de la técnica THG se muestra en la figura II.12. Una vez que se ha seleccionado la longitud de onda, el haz de luz láser se divide en dos partes, una se utiliza para generar el tercer armónico en la muestra y la otra para generar el tercer armónico en la referencia. Por medio de franjas de Maker, en donde se varía la longitud de la muestra (rotando o cambiando la geometría) se identifica un patrón de franjas, que después se analiza por computadora para evaluar la longitud de coherencia y así poder calcular $\chi^{(3)}$ de la muestra, en relación a $\chi^{(3)}$ de la referencia. Si las mediciones no se realizan a condiciones de vacío, el campo del tercer armónico resultante incluirá las contribuciones de la muestra, del aire y de las interfases, por lo que se deberá corregir para identificar sólo el tercer armónico de la muestra, haciendo más complicado el análisis.

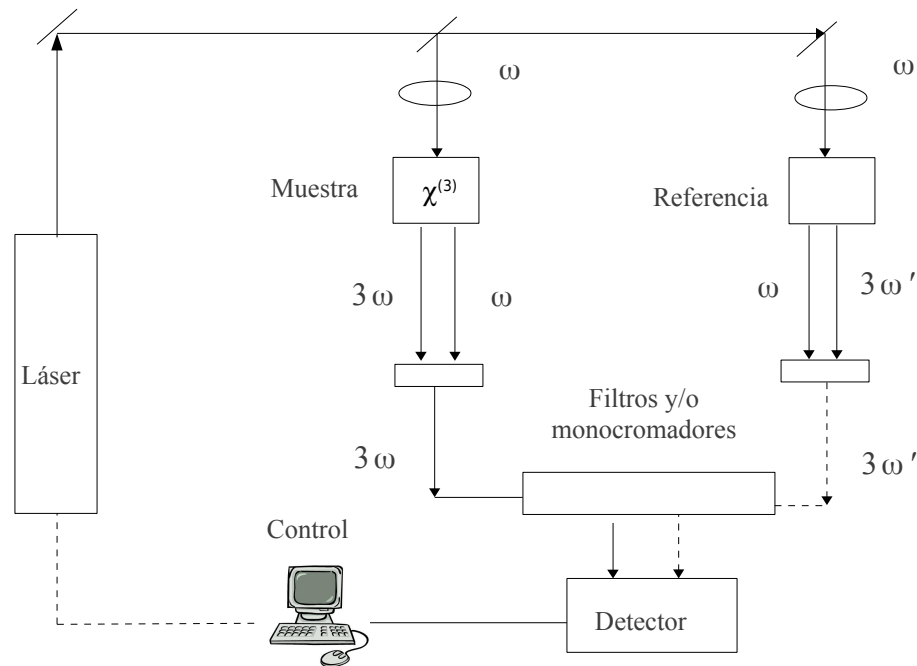
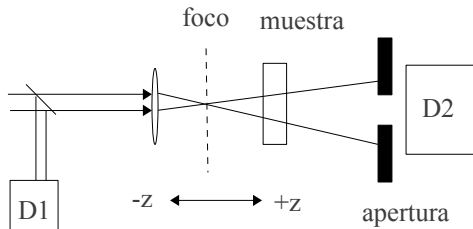


Figura II.12: Diagrama experimental simplificado de la técnica THG

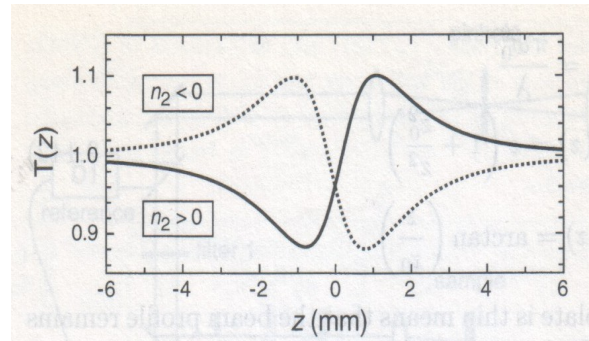
La técnica THG se ha utilizado extensamente en polímeros conjugados como poli(diacetileno) [34,93,94], poli(tiofenos) [39,40,95] y una gran variedad de compuestos orgánicos y organometálicos [47-50].

II.6.1.2 Z-scan [5,7,9]

Esta técnica se basa en un efecto de autoenfoco (efecto óptico Kerr) y se utiliza para medir cambios en el índice de refracción no lineal n_2 . Se requiere de un único haz de luz láser y una apertura circular que se coloca por detrás de la muestra, la cual se mueve a lo largo del eje óptico (eje z) a través del haz de luz láser enfocado. El signo y la magnitud del índice de refracción no lineal se determinan a partir de una curva de transmitancia (curva Z) y n_2 se evalúa a partir de una relación lineal entre los cambios observados en la transmitancia y la distorsión de fase. Paralelamente se verifica el fenómeno de absorción de dos fotones, que incide directamente en la forma de la curva Z. Para restar ese factor de absorción no lineal, se realiza un segundo experimento de Z-scan sin apertura.



(a)



(b)

Figura II.13: (a) Diagrama experimental simplificado de la técnica Z-scan y (b) Curva Z, adaptada de [9]

En la figura II.13 se muestra el diagrama simplificado y un ejemplo de una curva de transmitancia z para valores positivos y negativos de n_2 . Experimentalmente, se mide la transmitancia del medio no lineal a través de la apertura circular como función de la posición de la muestra (z). El detector D1 mide la intensidad incidente y el detector D2 la intensidad después de la apertura. Si la muestra se coloca en una posición a la izquierda muy alejada del foco (del lado negativo de z) la intensidad de la luz transmitida y, por lo tanto, el efecto de autoenfoco es muy pequeño. Así, la transmitancia $T \approx D2/D1$ es la misma que si no existiese la muestra y generalmente se normaliza a la unidad. Después, cuando se mueve la muestra hacia el foco (en el lado negativo de z), la radiación aumenta, lo que da como resultado un efecto de lente negativa, que tiende a colimar la luz láser, aumentando la transmitancia en la apertura. Cuando se mueve la muestra lejos del foco (en el lado positivo de z), el

efecto de la lente negativa tiende a aumentar la difracción y la transmitancia alcanza el valor lineal original a grandes valores de $+z$, que es cuando la transmisión vuelve de nuevo al valor de la unidad. En la posición $-z$ ocurre una disminución de la transmitancia, mientras que en la posición $+z$ aumenta. De esta manera, se puede conocer el signo del índice de refracción no lineal n_2 , el cual está relacionado con la parte real de $\chi^{(3)}$, mientras que el factor de absorción de dos fotones β , está relacionado con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$. La técnica Z-scan se ha utilizado principalmente para cristales de semiconductores inorgánicos, como KNbO_3 [96]. Su uso en polímeros no está muy extendido debido a la degradación que puede provocar el láser sobre la película del material, aun así se han hecho mediciones de disoluciones diluidas de Rosa Bengala [97] en diversos disolventes y de azul de eosina como grupo colgante en PMMA [86], entre otros materiales.

II.6.1.3 Mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM) [1,5,7-9,98]

La mezcla de cuatro ondas degeneradas (Degenerate Four Wave Mixing: DFWM) es una técnica muy conveniente y utilizada para conocer $\chi^{(3)}$, porque incluye tanto las contribuciones electrónicas como las contribuciones dinámicas de la susceptibilidad y también su respuesta temporal. Este fenómeno sucede por la interacción de cuatro ondas por medio de la polarización no lineal de tercer orden del material. Cuando todas las ondas tienen la misma frecuencia, se dice que el proceso es degenerado, aunque sus vectores de onda \mathbf{k} no sean iguales y surge a partir del índice de refracción no lineal.

Existen varios arreglos experimentales en las que se modifica la geometría, pero en general, el principio común en todas ellas es que dos haces de luz con una frecuencia ω inciden en el material e interfieren entre sí para formar una rejilla de difracción. Un tercer haz se difracta en esta rejilla y genera un cuarto haz, al que se le conoce como conjugado en fase o haz de señal, cuya intensidad es proporcional al producto de las intensidades de entrada y del valor absoluto cuadrático de $\chi^{(3)}$, como se explicará más adelante. En la figura II.11 se muestra el arreglo de geometría conjugada en fase para DFWM.

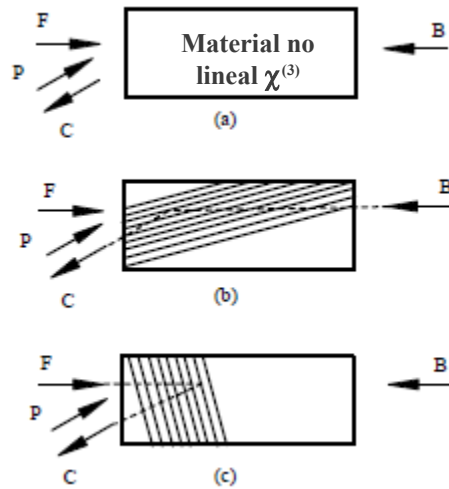


Figura II.14: Diagrama simplificado del proceso DFWM.

En la figura II.14 (a) , dos haces se propagan en el medio no lineal, F (Forward: hacia adelante) y B (Backward: hacia atrás). Estos haces son colineales, es decir se propagan con vectores de onda opuestos: $\mathbf{k}_F = -\mathbf{k}_B$. Un tercer haz de sondeo o prueba P (Probe) se hace incidir sobre el material a un ángulo determinado con respecto a la dirección del haz F. Como consecuencia de la polarización no lineal de tercer orden, se crea (o se emite) un cuarto haz, al que se le conoce como haz conjugado C y se propaga en dirección contraria al haz de prueba P: $\mathbf{k}_C = -\mathbf{k}_P$.

En la figura II.12 (b) y (c) se muestran los procesos detallados de la figura II.12 (a), en donde los haces F y P interfieren para formar una rejilla de difracción "gruesa", en la que el haz B se difracta, generando el haz conjugado C. De forma similar, los haces B y P crean a su vez una rejilla "fina", en la que el haz F se difracta y genera el haz conjugado C.

Experimentalmente se mide la intensidad del haz conjugado en fase o haz de señal I_s y se relaciona con las intensidades de los haces incidentes con la siguiente expresión:

$$I_s = a' I_b I_f I_p$$

I_b , I_f e I_p son intensidades de los haces B, F y P respectivamente. a' es una constante que contiene la susceptibilidad $\chi^{(3)}$. Considerando que los haces B y F tienen la

misma intensidad: $I_b = I_f = I_0$. la configuración experimental equivaldría a $I_p = \text{constante} \times I_0$, por lo que la dependencia sería cúbica con respecto a I_0 :

$$I_s = aI_0^3$$

De esta manera experimentalmente se ajusta a una ecuación cúbica y se determina el valor del coeficiente a , cuyo valor es proporcional a la susceptibilidad $\chi^{(3)}$. Se puede aplicar el mismo método para otro material que se utilice como referencia, por ejemplo CS_2 , para obtener un valor estándar de referencia $\chi^{(3)}_{ref}$, a partir de un coeficiente de referencia a_{ref} . Por lo tanto, el valor de $\chi^{(3)}_{mat}$ del material estudiado se calcula con la siguiente ecuación [99]:

$$\chi_{mat}^{(3)} = \left(\frac{n_0}{n_{ref}} \right)^2 \left(\frac{L_{ref}}{L} \right) \left(\frac{a}{a_{ref}} \right)^{1/2} \chi_{ref}^{(3)}$$

Donde n_0 y n_{ref} son los índices de refracción de la muestra y de la referencia, respectivamente, L es el espesor del material y $\chi^{(3)}_{ref}$ es la susceptibilidad de la referencia.

II.6.2 Técnica que usa luz normal:

II.2.1 Espectroscopía de Electroabsorción (EAS)

La Espectroscopía de Electroabsorción (EAS), se basa en el uso de un campo eléctrico externo para modular el espectro de absorción (o emisión) del material (efecto Stark [100]). Al aplicarse un campo eléctrico se producen pequeños cambios en las funciones de onda electrónicas, acompañados de pequeños cambios en los respectivos niveles de energía, que en conjunto modulan la absorción de la muestra.

Con esta técnica se pueden determinar directamente dos parámetros característicos de la absorción: el cambio en el momento dipolar $\Delta\mu$ y el cambio en la polarizabilidad Δp , entre el estado inicial y final. $\Delta\mu$ es especialmente importante como una medida de la cantidad de transferencia de carga asociada con la transición, mientras que Δp

sirve como medida de la sensibilidad de una transición a un campo eléctrico aplicado, a su vez que ayuda a entender las propiedades electrónicas de un cromóforo interactuando con su ambiente.

Para mostrar los efectos del campo eléctrico sobre el espectro de absorción de un material, se utilizarán la figuras II.15 (cambios en el momento dipolar) y II.16 (cambios en la polarizabilidad), las cuales se tomaron independientemente para facilitar la explicación, aunque esta simplificación no siempre es válida.

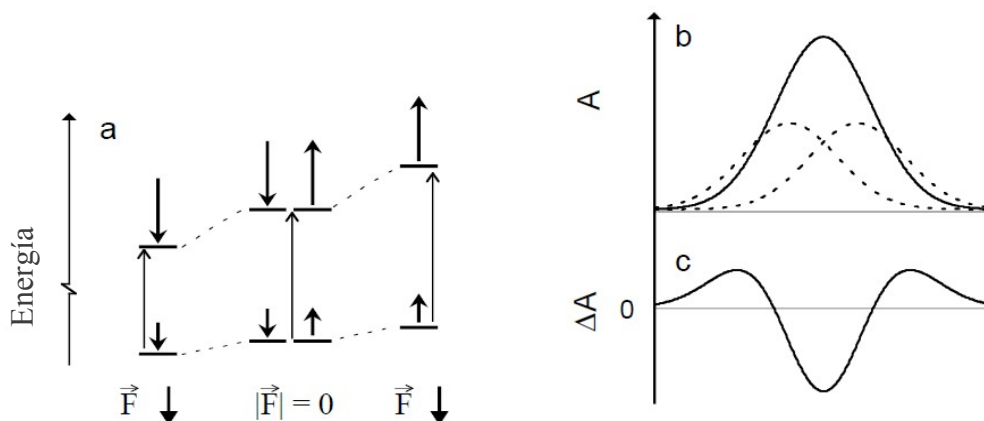


Figura II.15: Efectos de un campo eléctrico externo aplicado \mathbf{F} sobre el espectro de absorción lineal para un cambio en $\Delta\mu$. (a) Interacción de \mathbf{F} con moléculas orientadas que genera un cambio en $\Delta\mu$. (b) Espectro de absorción sin perturbar (—) y perturbado (-----) por la interacción con \mathbf{F} , que genera desplazamientos hipsocrómicos; (c) Espectro de EAS, que resulta de la diferencia del espectro de absorción lineal no perturbado (de referencia) y perturbado por \mathbf{F} . Adaptada de [101].

En la Figura II.15(a) se observa la interacción de un campo eléctrico aplicado a un conjunto de moléculas orientadas que pueden ser susceptibles a un cambio en el momento dipolar $\Delta\mu$, que en este caso es positivo y se alinea a favor o en contra del campo eléctrico externo \mathbf{F} . En la Figura II.15(b) se observa el espectro de absorción lineal sin perturbar (línea sólida) y perturbado por el campo externo aplicado (líneas punteadas). Ambos desplazamientos son hipocrómicos hacia menor o mayor energía (desplazamiento batocrómico e hipsocrómico, respectivamente), lo que origina un ensanchamiento en la banda de absorción. En la Figura II.15(c) se muestra el espectro de EAS o Stark, el cual consiste en la diferencia del espectro de absorción lineal sin perturbar y el espectro de absorción perturbado por el campo eléctrico externo

aplicado, observando que se tiene una forma de segunda derivada, que será útil para determinar el valor de la transición $\Delta\mu$.

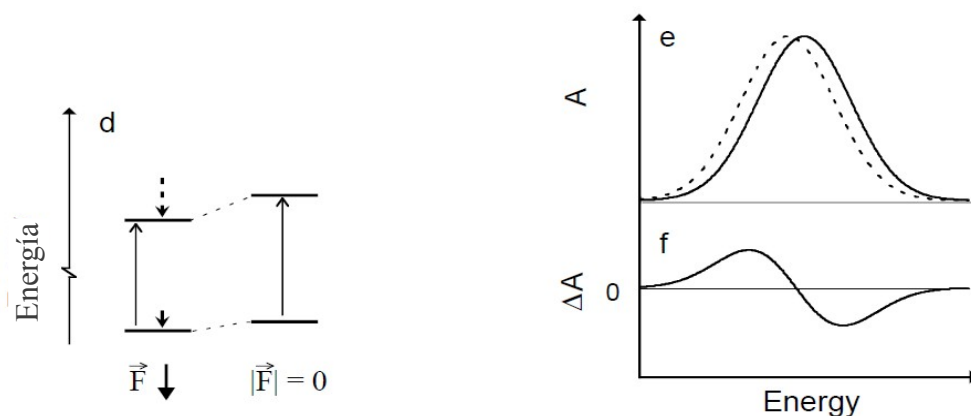


Figura II.16: Efectos de un campo eléctrico externo aplicado \mathbf{F} sobre el espectro de absorción lineal para un cambio en Δp . (d) Interacción de \mathbf{F} con moléculas que generan un cambio en la polarizabilidad; (e) Espectro de absorción sin perturbar (—) y perturbado (-----) por la interacción con \mathbf{F} , que genera un desplazamiento hipsocrómico; (f) Espectro de EAS, que resulta de la diferencia del espectro de absorción lineal no perturbado (de referencia) y perturbado por \mathbf{F} . Adaptada de [101].

En la Figura II.16(d) se representa la interacción de un campo eléctrico aplicado para una transición susceptible de un cambio de polarizabilidad entre un estado basal y un estado excitado Δp , que en este caso es positiva. En la Figura II.16(e) se observa el espectro de absorción lineal sin perturbar (línea sólida) y perturbado por el campo externo aplicado (líneas punteadas). En este caso, el campo eléctrico externo aplicado \mathbf{F} induce un momento dipolar en una sola dirección, sin considerar la orientación de la molécula, y el espectro se desplaza hacia menor energía (desplazamiento batocrómico e hipsocrómico). En la Figura II.16(f) se representa el espectro de EAS de estas transiciones, el cual tiene una forma de primera derivada positiva. Sin embargo, si Δp tuviera un valor negativo, el espectro de absorción lineal se desplazaría hacia mayor energía, con un consiguiente cambio en la forma del espectro de EAS, el cual tomaría un perfil de primera derivada negativa.

Experimentalmente todos estos efectos pueden ocurrir simultáneamente y las contribuciones de cada uno se obtienen de descomponer el espectro EAS en derivadas del espectro de absorción lineal y ajustándolas numéricamente, ya sea por series de Maclaurin o por funciones gaussianas. [101-105]

La técnica EAS también 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 también 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. [101,106-111]

Otra de las ventajas es que pueden determinarse propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden 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. [112]. En la figura II.17, se presenta un diagrama simplificado del sistema experimental y de las variables medidas con EAS y elipsometría para conocer las propiedades que interesan en este estudio.

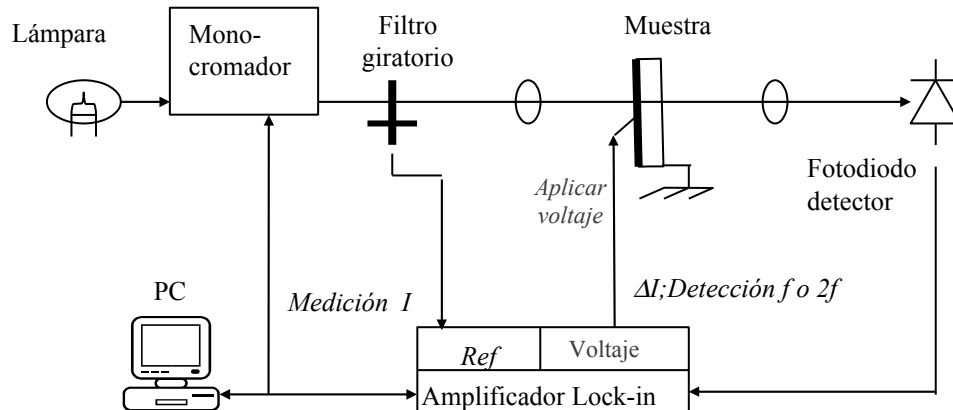


Figura II.17: Diagrama simplificado del sistema experimental para EAS

Experimentalmente en EAS se hace una medición de la transmitancia (I) del espectro de absorción lineal de la muestra sin aplicar el campo eléctrico externo. Posteriormente, se aplica el campo eléctrico a la muestra y se mide la transmitancia con esa perturbación (ΔI). En el caso de mediciones de $\chi^{(2)}$ se extrae la componente f y para $\chi^{(3)}$ la componente es $2f$.

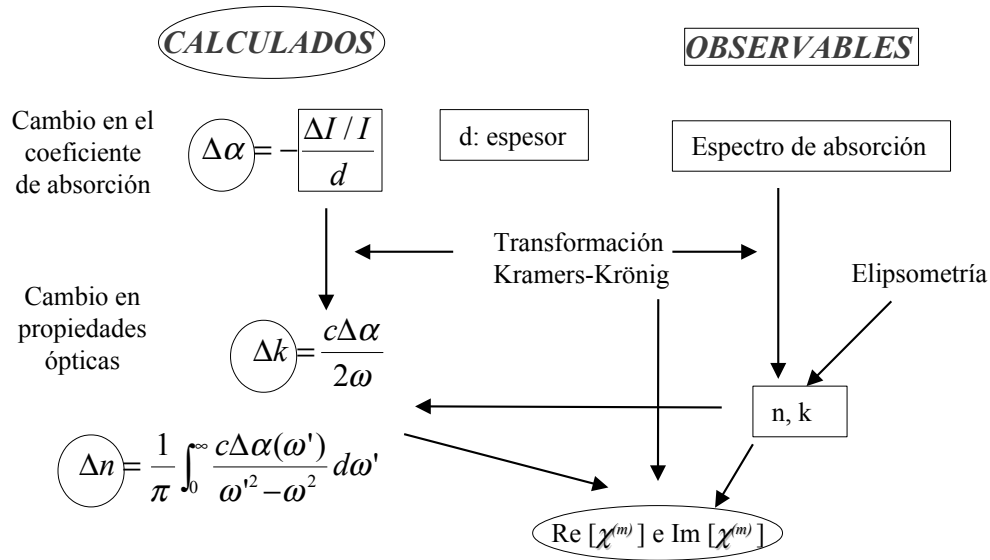


Figura II.18: Diagrama simplificado de las variables determinadas experimentalmente y las calculadas a partir de EAS.

En la Figura II.18 se muestran los parámetros calculados y observables para la determinación de las susceptibilidades ópticas no lineales. Los parámetros observables por EAS y elipsometría son: transmitancia de referencia (I), transmitancia con campo eléctrico aplicado (ΔI), índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k) y espesor (d). Utilizando la transformación de Kramers-Krönig, se pueden calcular las propiedades NLO de segundo o tercer orden, según se haya configurado el sistema. En el caso de $\chi^{(2)}$ se debe verificar una funcionalidad lineal con el campo eléctrico aplicado y para $\chi^{(3)}$, la funcionalidad debe ser cuadrática.

A partir de los primeros trabajos de EAS aplicados a polímeros conjugados a finales de la década de 1970 por Sebastian y Weiser [113], se han realizado varios estudios de las propiedades electrónicas y de NLO de tercer orden en oligómeros y polímeros conjugados, tal como poli(acetilenos) [114,115] poli(diacetilenos) [113,116-118], poli y oligo(tiofenos) [119,120], poli(fenilvinilenos) [121,122], polímeros luminiscentes y no luminiscentes [123,124], así como en polímeros que contienen grupos de transferencia de carga en la cadena principal [125]. También se ha utilizado la técnica para estudiar la orientación de cromóforos y la relajación de la orientación en materiales poliméricos que contienen colorantes polares [126-131]. Además se ha utilizado para conocer las susceptibilidades NLO de segundo orden de compuestos

inorgánicos y organometálicos [132,133] Sin embargo, sólo es una aproximación de las propiedades de segundo orden a partir de las mediciones de las propiedades de tercer orden. De esta manera, solo es posible la obtención de un valor puntual de las susceptibilidades y no un espectro.

Las susceptibilidades NLO de tercer orden $\chi^{(3)}$ de los diferentes materiales estudiados por EAS presentan un amplio intervalo de valores, desde 45×10^{-12} hasta 250×10^{-12} esu para oligotiofenos [119,134]; 1.5×10^{-13} esu para colorantes del tipo bisazometino depositados por vapor y que forman agregados J [135] . 2.8×10^{-10} esu para películas LB de percloratos de cianina que forman agregados J [136]. Desde $7 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ hasta $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ para polímeros con porfirinas [137]. 7.5×10^{-11} esu para polímeros tipo epóxico con un cromóforo de azobenceno y desde 4×10^{-11} esu hasta 7×10^{-11} esu para poli(diacetileno) [129].

También existen estudios de agregados y su influencia en las propiedades electrónicas por EAS. Algunos trabajos incluyen la influencia de la agregación J en la determinación de la susceptibilidad NLO de 3^{er} orden de películas LB de cianinas [136] y de agregados quirales J y H en cianinas sobre ADN [138,139]. Otros materiales estudiados incluyen bisazometinas depositadas por vapor y se ha encontrado que la formación de agregados J aumenta sustancialmente la susceptibilidad $\chi^{(3)}$, hasta en tres órdenes de magnitud. [135,140,141]. También se ha determinado el efecto de la temperatura en las propiedades electrónicas de hidroflavonas en matrices de polietileno, con desplazamientos hacia el rojo (agregado J) y hacia el azul (agregado H) [142].

II.7 Comparación entre métodos

II.7.1 VENTAJAS

1. THG difiere de las técnicas Z-scan y DFWM, en que solamente se mide la respuesta electrónica de $\chi^{(3)}$, proporcional a la suma de las contribuciones electrónicas (de los enlaces σ y π) y la vibracional molecular, eliminándose los

efectos orientacionales y térmicos, al igual que otros efectos no lineales dinámicos derivados de excitaciones bajo condiciones de resonancia.

2. La técnica DFWM permite conocer el módulo de $\chi^{(3)}$ e incluye tanto las contribuciones electrónicas como las contribuciones dinámicas de la susceptibilidad y también su respuesta temporal. Además, una ventaja para el caso de materiales isotrópicos, consiste en la posibilidad de conocer todos los componentes del tensor $\chi^{(3)}$ al hacer uso de diferentes polarizaciones de los haces incidentes.
3. Las ventajas de la técnica Z-scan con respecto a otros métodos reside en una configuración óptica simple y en el hecho de que proporciona información sobre el signo y la magnitud de las partes real e imaginaria de la respuesta no lineal de la muestra. Ofrece la ventaja de evaluar de forma separada el índice de refracción no lineal y la absorción no lineal al realizar un segundo experimento de Z-scan sin apertura. También se utiliza para determinar la dependencia de la polarización y la anisotropía de n_2 y β , y los tiempos de respuesta y decaimiento de los factores no lineales.
4. Las ventajas de EAS con respecto a otras técnicas es que no precisa de luz láser para la caracterización, sino luz normal y puede utilizarse para medir propiedades de segundo y tercer orden en un mismo dispositivo, proporcionando las susceptibilidades en forma de espectro. Al ajustar el espectro de EAS a la primera y segunda derivadas del espectro de absorción lineal, se puede obtener un panorama más amplio de las transiciones electrónicas que determinan las propiedades NLO de tercer orden, integrando gran versatilidad a esta técnica experimental.

II.7.2 DIFERENCIAS ENTRE TÉCNICAS

Ya que los efectos que mide cada método son diferentes, el valor de $\chi^{(n)}$ algunas veces no puede compararse entre una y otra técnica directamente. Aquí se describen algunos factores por los que surgen algunas discrepancias.

1. La medición con Z-scan toma en cuenta una contribución rotacional de $\chi^{(3)}$ tanto para la muestra como para el disolvente (si es que lo hubiera), especialmente para moléculas pequeñas, tal como CS_2 y disolventes orgánicos. Para moléculas más grandes, como la sílice fundida, se mide la parte electrónica de $\chi^{(3)}$. En el caso de EAS, el campo eléctrico externo mezcla y desplaza los estados electrónicos del material. En estos casos se toman en cuenta las contribuciones electrónicas tales como el cambio en el índice de refracción como consecuencia de un cambio en el coeficiente de absorción; También se determinan cambios en la polarizabilidad y en el momento dipolar entre el estado base y estados electrónicos excitados.
2. Tanto DFWM como Z-scan, que están relacionadas con el efecto óptico Kerr, incluyen un factor de resonancia de dos fotones. En el caso de THG se puede presentar una resonancia de tres fotones, aún cuando la longitud de onda del láser utilizado en las mediciones (1064 nm) esté lejos de la resonancia. Para EAS, al ser una técnica espectral, la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ está incluida en la zona de resonancia. Para ilustrar estas diferencias, se han encontrado altos valores de $\chi^{(3)}$ para polímeros con porfirinas a partir de mediciones por Z-scan en regiones fuera de resonancia, donde la absorción es mínima (i.e. 1064 nm). [137]. Las susceptibilidades son mayores en hasta un orden de magnitud a las obtenidas por EAS para los mismos materiales, a las longitudes de onda de resonancia. Los autores sugieren que la respuesta de la medición por Z-scan está aumentada por una resonancia de dos fotones en la banda de Soret, o por otras contribuciones, tales como efectos de reorientación. También se han encontrado efectos de aumento por resonancia de dos fotones en mediciones por Z-scan y se hace la comparación con EAS para cromóforos del tipo Diquat [143].
3. Tanto THG como Z-scan necesitan una referencia para las mediciones, que puede ser sílice fundida o CS_2 . En muchas ocasiones, existe una discrepancia en qué valor es el adecuado para utilizar como referencia para mediciones de $\chi^{(3)}$, ya que se ha notado que algunos valores están “sobrestimados” [144]. Por otra parte, para EAS, la misma muestra se utiliza como referencia al medir su

espectro de absorción lineal, para después determinar el cambio en el coeficiente de absorción con el campo eléctrico aplicado.

4. Las susceptibilidades medidas con EAS son $\chi^{(3)}_{1133}$ y/o $\chi^{(3)}_{3333}$, utilizando ya sea incidencia a un cierto ángulo o incidencia normal de la luz sobre el sustrato, respectivamente. Las susceptibilidades medidas por Z-scan, aunque se encuentren en el mismo plano de incidencia que para EAS, pueden contener contribuciones de $\chi^{(3)}_{1111}$, $\chi^{(3)}_{2222}$, $\chi^{(3)}_{3333}$, etc., dependiendo de la simetría de la molécula.

5. Experimentalmente, con EAS se mide el cambio en la transmisión de la muestra con un campo eléctrico externo aplicado y posteriormente se calcula la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ a partir de los datos experimentales, que corresponde a un cambio en el coeficiente de extinción. Utilizando una transformación de Kramers-Krönig se calcula la parte real de $\chi^{(3)}$ a partir de los datos anteriores, y corresponde a un cambio en el índice de refracción. Por otra parte, en Z-scan, el cambio en el índice de refracción complejo se mide al enfocar y desenfocar un haz de luz láser sobre la muestra. Este cambio depende de la intensidad de la luz y está también relacionado con la parte real de $\chi^{(3)}$; Adicionalmente, la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ incluye un coeficiente de absorción de dos fotones y la susceptibilidad “total” se calcula como $\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{\text{real}} + i \chi^{(3)}_{\text{imaginaria}}$. En THG se mide directamente el tercer armónico que genera el material y se compara con el tercer armónico de la referencia. En DFWM se mide la intensidad de la luz del haz conjugado, que depende a su vez de la intensidad de los haces de entrada y de un valor de $\chi^{(3)}$ de un material de referencia.

6. Debido a que en Z-scan se utilizan caminos ópticos más largos y variables, aún las muestras con poca absorción pueden presentar cambios grandes en el índice de refracción por efectos térmicos. Adicionalmente, pueden surgir efectos termoópticos y reorientacionales si se utilizan pulsos en el orden de nanosegundos o picosegundos, que contribuyen a un $\chi^{(3)}$ mayor. Por otra parte, dependiendo de los ángulos de incidencia y la simetría del material,

pueden presentarse efectos de segundo orden en cascada, tales como rectificación óptica y efectos electroópticos lineales, los cuales incrementan el valor de $\chi^{(3)}$.

Referencias de este capítulo:

- [1] P. Prasad, D.J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [2] Y.R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience, 1984.
- [3] R.W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, 2003.
- [4] S.R. Marder, J.E. Sohn, G.D. Stucky, eds., 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] P.N. Butcher, D. Cotter, The Elements of Nonlinear Optics, Cambridge University Press, 1990.
- [7] P.E. Powers, Fundamentals of Nonlinear Optics, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [8] P. Mandel, Nonlinear Optics An Analytical Approach, Berlin, 2010.
- [9] P. Günter, ed., Nonlinear Optical Effects and Materials, Springer, 2000.
- [10] K.C. Rustagi, J. Ducuing, Optics Communications 10 (1974) 258–261.
- [11] G.P. Agrawal, C. Cojan, C. Flytzanis, Phys. Rev. B 17 (1978) 776–789.
- [12] C. Kuhn, Synthetic Metals 43 (1991) 3681.
- [13] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1698–1701.
- [14] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. B 22 (1980) 2099.
- [15] J.L. Brédas, G.B. Street, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 309–315.
- [16] J.L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B.M. Pierce, P. Tackx, Chemical Reviews 94 (1994) 243–278.
- [17] U. Gubler, C. Bosshard, Advances in Polymer Science 158 (2002) 123–191.

- [18] B.J. Orr, J.F. Ward, *Molecular Physics* 20 (1971) 513–526.
- [19] M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, *Phys. Rev. A* 41 (1990) 5098–5109.
- [20] R.R. Tykwinski, U. Gubler, R.E. Martin, C. Bosshard, P. Gu, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4451–4465.
- [21] C. Bubeck, A. Kaltbeitzel, D. Neher, J.D. Stenger-Smith, G. Wegner, A. Wolf, in: H. Kuzmany, M. Mhering, S. Roth (Eds.), *Electronic Properties of Conjugated Polymers III: Basic Models and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1989, p. 214.
- [22] H. Kanbara, H. Kobayashi, T. Kaino, N. Ooba, T. Kurihara, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 12270–12277.
- [23] T.J. Marks, M.A. Ratner, *Angewandte Chemie International Edition in English* 34 (1995) 155–173.
- [24] L.R. Dalton, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1060–1081.
- [25] J. Zyss, ed., *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1994.
- [26] D.R. Kanis, M. a. Ratner, T.J. Marks, *Chemical Reviews* 94 (1994) 195–242.
- [27] H.S. Nalwa, *Advanced Materials* 5 (1993) 341–358.
- [28] S.R. Marder, C.B. Gorman, F. Meyers, J.W. Perry, G. Bourhill, J.L. Brédas, B.M. Pierce, *Science (New York, N.Y.)* 265 (1994) 632–5.
- [29] F. Meyers, S.R. Marder, B.M. Pierce, J.L. Bredas, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 10703–10714.
- [30] S.R. Marder, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, J.W. Perry, G. Bourhill, K. Mansour, *Science (New York, N.Y.)* 261 (1993) 186–9.
- [31] G.S. Beddard, G.G. McFadyen, G.D. Reid, J.R.G. Thorne, *Chemical Physics* 172 (1993) 363–376.
- [32] C. Halvorson, T.W. Hagler, D. Moses, Y. Cao, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 57 (1993) 3961–3967.
- [33] F. Krausz, E. Wintner, G. Leising, *Physical Review B* 39 (1989) 3701–3710.
- [34] H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, M. Kato, *Polymers for Advanced Technologies* 1 (1990) 75–79.
- [35] G.M. Carter, J.V. Hryniewicz, M.K. Thakur, Y.J. Chen, S.E. Meyler, *Applied Physics Letters* 49 (1986) 998.

- [36] J. Bolger, T.G. Harvey, W. Ji, A.K. Kar, S. Molyneux, B.S. Wherrett, D. Bloor, P. Norman, *Journal of the Optical Society of America B* 9 (1992) 1552.
- [37] L. Yang, R. Dorsinville, Q.Z. Wang, W.K. Zou, P.P. Ho, N.L. Yang, R.R. Alfano, R. Zamboni, R. Danieli, G. Ruani, C. Taliani, *Journal of the Optical Society of America B* 6 (1989) 753.
- [38] R. Dorsinville, L. Yang, R.R. Alfano, R. Zamboni, R. Danieli, G. Ruani, C. Taliani, *Optics Letters* 14 (1989) 1321.
- [39] T. Sugiyama, T. Wada, H. Sasabe, *Synthetic Metals* 28 (1989) 323–328.
- [40] F. Kajzar, J. Messier, C. Sentein, R.L. Elsenbaumer, G.G. Miller, in: *Proceedings of SPIE* 1147, 1990, p. 36.
- [41] D. McBranch, M. Sinclair, A.J. Heeger, A.O. Patil, S. Shi, S. Askari, F. Wudl, *Synthetic Metals* 29 (1989) 85–90.
- [42] D.D.C. Bradley, Y. Mori, *Japanese Journal of Applied Physics* 28 (1989) 174–177.
- [43] K.S. Wong, S.G. Han, Z.V. Vardeny, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 1896.
- [44] C. Halvorson, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 57 (1993) 3941–3944.
- [45] T. Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada, H. Sasabe, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 327 (1999) 9–12.
- [46] H. Matsuda, in: *Proceedings of SPIE*, SPIE, 1990, pp. 105–113.
- [47] M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A.F. Garito, H. Sasabe, *Nonlinear. Opt.* 3 (1992) 183.
- [48] J.S. Shirk, J.R. Lindle, F.J. Bartoli, Z.H. Kafafi, A.W. Snow, M.E. Boyle, *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.* 1 (1992) 699.
- [49] J.S. Shirk, J.R. Lindle, F.J. Bartoli, C.A. Hoffman, Z.H. Kafafi, A.W. Snow, *Applied Physics Letters* 55 (1989) 1287.
- [50] M.A. Diaz-Garcia, I. Ledoux, F. Fernandez-Lazaro, A. Sastre, T. Torres, F. Agullo-Lopez, J. Zyss, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 4495–4497.
- [51] C.C. Woodroffe, M.H. Lim, W. Bu, S.J. Lippard, *Tetrahedron* 61 (2005) 3097–3105.
- [52] K. Tanaka, T. Miura, N. Umezawa, Y. Urano, K. Kikuchi, T. Higuchi, T. Nagano, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 2530–2536.
- [53] S.A. Hilderbrand, R. Weissleder, *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 4383–4385.

- [54] W.-C. Sun, K.R. Gee, D.H. Klaubert, R.P. Haugland, *The Journal of Organic Chemistry* 62 (1997) 6469–6475.
- [55] H. Eshghi, N. Mirzaie, *Chemical Papers* 65 (2011) 504–509.
- [56] B. Kahr, R.W. Gurney, *Chemical Reviews* 101 (2001) 893–952.
- [57] R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, *Chemical Reviews* 103 (2003) 4419–76.
- [58] A.P. Silverman, E.T. Kool, *Chemical Reviews* 106 (2006) 3775–89.
- [59] B.L. Feringa, W.F. Jager, B.D. Lange, *Tetrahedron* 49 (1993) 8267–8310.
- [60] D.B. Wolfe, J.C. Love, B.D. Gates, G.M. Whitesides, R.S. Conroy, M. Prentiss, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 1623.
- [61] D.D. Pant, C.L. Bhagchandani, K.C. Pant, S.P. Verma, *Chemical Physics Letters* 9 (1971) 546–547.
- [62] H. Leonhardt, L. Gordon, R. Livingston, *The Journal of Physical Chemistry* 75 (1971) 245–249.
- [63] M.M. Martin, *Chemical Physics Letters* 35 (1975) 105–111.
- [64] I. López Arbeloa, *Dyes and Pigments* 4 (1983) 213–220.
- [65] I. López-Arbeloa, *Thermochimica Acta* 60 (1983) 219–224.
- [66] J.J.M. Lamberts, D.R. Schumacher, D.C. Neckers, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 5879–5883.
- [67] O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 171–177.
- [68] D.C. Neckers, O. Valdes-Aguilera, in: D.H. Volman, G.S. Hammond, D.C. Neckers (Eds.), *Advances in Photochemistry*, Vol. 18, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1993, pp. 315–394.
- [69] V.I. Yuzhakov, *Russian Chemical Reviews* 61 (1992) 613–628.
- [70] N.O. Mchedlov-Petrossyan, V.I. Kukhtik, V.D. Bezugliy, *Journal of Physical Organic Chemistry* 16 (2003) 380–397.
- [71] X.-F. Zhang, Q. Liu, H. Wang, Z. Fu, F. Zhang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200 (2008) 307–313.
- [72] S. De, S. Das, A. Girigoswami, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (2005) 1821–33.

- [73] B.B. Bhowmik, P. Ganguly, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 1997–2003.
- [74] E.G. McRae, M. Kasha, in: L. Augenstein, B. Rosenberg, S.F. Mason (Eds.), *Physical Processes in Radiation Biology*, Academic Press, New York, 1963, pp. 17–42.
- [75] M. Kasha, *Radiation Research* 20 (1963) 55–70.
- [76] J.S. Hargreaves, S.E. Webber, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 1320–1327.
- [77] T.D.Z. Atvars, C.A. Bortolato, D. Dibbern-Brunelli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 68 (1992) 41–50.
- [78] M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 120 (1999) 141–149.
- [79] M. Talhavini, W. Corradini, T.D.Z. Atvars, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 139 (2001) 187–197.
- [80] A. Samoc, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Polish J. Chem.* 76 (2002) 345–358.
- [81] S. Fomine, A. Pineda, T. Ogawa, R. Perez, M. Sotelo, *Polym. Journal* 27 (1995) 712–718.
- [82] A. Ortega, A.L. Perez-Martinez, T. Ogawa, F. Smith, A. Walser, R. Dorsinville, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* 18 (2009) 161.
- [83] T. Isoshima, H. Watanabe, K. Ishizaki, T. Wada, H. Sasabe, *Nonlinear Optics* 22 (1999).
- [84] T. Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada, H. Sasabe, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 337 (1999) 373–376.
- [85] T. Noh, T. Isoshima, T. Ogawa, T. Wada, H. Sasabe, in: *Proceedings of SPIE 3796, Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Washington, D.C., 1999*, pp. 160–169.
- [86] Q.M.A. Hassan, *Modern Physics Letters B* 21 (2007) 1869–1877.
- [87] Goovaerts, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. 9*, Academic Press, San Diego, 2001, pp. 144–52.
- [88] C.R. Moylan, R.D. Miller, R.J. Twest, K.M. Betterton, V.Y. Lee, T.J. Matray, C. Nguyen, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1499.
- [89] A. K-Y. Jen, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 328*, Materials Research Society, 1994, pp. 413–431.
- [90] I.M. Khoo, F. Simoni, C. Umerton, *Novel Optical Materials and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1997.

- [91] 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.
- [92] B. Luther-Davies, M. Samoc, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2 (1997) 213–219.
- [93] H. Kawanami, S. Okada, H. Matsuda, T. Doi, C. Kabuto, H. Oikawa, H. Nakanishi, *Nonlinear Opt.* 14 (1995) 97–102.
- [94] S. Shimada, H. Matsuda, A. Masaki, S. Okada, H. Nakanishi, *Nonlinear Opt.* 13 (1995) 57–62.
- [95] H. Matsuda, M. Sato, S. Okada, H. Nakanishi, M. Kato, T. Nishiyama, *Polymer Preprints Japan* 38 (1989) 1035.
- [96] C. Bosshard, R. Spreiter, M. Zgonik, P. Günter, *Physical Review Letters* 74 (1995) 2816–2819.
- [97] A.Y. Nooraldeen, M. Palanichant, P.K. Palanisamy, *Int. J. Nonlinear Sci* 7 (2009) 290.
- [98] C. Bosshard, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach Publishers, Basel, 2001.
- [99] R.L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Optical Engineering, CRC Press, 1996.
- [100] J. Stark, *Ann. Phys.* 43 (1914) 965–982.
- [101] G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Annual Review of Physical Chemistry* 48 (1997) 213–42.
- [102] L. Sebastian, G. Weiser, H. Bässler, *Chemical Physics* 61 (1981) 125–135.
- [103] R. Wortmann, K. Elich, W. Liptay, *Chemical Physics* 124 (1988) 395–409.
- [104] J.R. Reimers, N.S. Hush, *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 9773–9781.
- [105] L.L. Premvardhan, L. a. Peteanu, *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999) 7506–7514.
- [106] R.G. Schulman, C.H. Townes, *Phys. Rev.* 77 (1950) 500–506.
- [107] H. Labhart, *Adv. Chem. Phys.* 13 (1967) 179–204.
- [108] W. Liptay, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 177–188.
- [109] R. Mathies, L. Stryer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 (1973) 2169–2173.
- [110] P. Handler, D.E. Aspnes, *J. Phys. Chem.* 47 (1967) 473–475.

- [111] E.S. Park, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5800–5806.
- [112] C.D. Keefe, *Journal of Molecular Spectroscopy* 205 (2001) 261–268.
- [113] L. Sebastian, G. Weiser, *Chemical Physics Letters* 64 (1979) 396–400.
- [114] S. Phillips, R. Worland, G. Yu, T. Hagler, R. Freedman, Y. Cao, V. Yoon, J. Chiang, W. Walker, A. Heeger, *Physical Review B* 40 (1989) 9751–9759.
- [115] R. Worland, S.D. Phillips, W.C. Walker, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 28 (1989) D663–D667.
- [116] D. Mukhopadhyay, Z.G. Soos, *The Journal of Chemical Physics* 104 (1996) 1600.
- [117] K. Yang, W. Kim, L. Li, S. Tripathy, J. Kumar, *Optics Communications* 144 (1997) 252–258.
- [118] K. Yang, W. Kim, A. Jain, J. Kumar, S. Tripathy, *Optics Communications* 164 (1999) 203–210.
- [119] C. Vidélot-Ackermann, T. Isoshima, A. Yassar, T. Wada, H. Sasabe, D. Fichou, *Synthetic Metals* 156 (2006) 154–161.
- [120] T. Kobayashi, T. Endo, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, H. Naito, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 072601.
- [121] S. Martin, H. Mellor, D. Bradley, P. Burn, *Optical Materials* 9 (1998) 88–93.
- [122] S.A. Whitelegg, C. Giebeler, A.J. Campbell, S.J. Martin, P.A. Lane, D.D.C. Bradley, G. Webster, P.L. Burn, *Synthetic Metals* 111-112 (2000) 241–244.
- [123] M. Liess, S. Jeglinski, Z.V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, T. Barton, *Physical Review B* 56 (1997) 712–724.
- [124] M. Liess, S. Jeglinski, P.A. Lane, Z.V. Vardeny, *Synth. Metals* 84 (1997) 891.
- [125] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B.-L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto, H. Okamoto, *Physical Review B* 70 (2004) 1–5.
- [126] M.I. Barnik, L.M. Blinov, T. Weyrauch, S.P. Palto, A.A. Tevosov, W. Haase, in: K. Singer (Ed.), *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, ACS Sympos, American Chemical Society, Washington, D.C., 1995, pp. 288–303.
- [127] S. Grossmann, T. Weyrauch, S. Saal, W. Haase, in: R. Glaser (Ed.), *Anisotropic Organic Materials*, ACS Sympos, American Chemical Society, Washington, 2001, pp. 2–15.

- [128] S. Saal, W. Haase, *Chemical Physics Letters* 278 (1997) 127–132.
- [129] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, J.E. Sohn, *Journal of the Optical Society of America B* 4 (1987) 968.
- [130] S. Grossmann, T. Weyrauch, W. Haase, *Journal of the Optical Society of America B* 15 (1998) 414.
- [131] S. Großmann, T. Weyrauch, S. Saal, W. Haase, *Optical Materials* 9 (1998) 236–239.
- [132] S.K. Hurst, N.T. Lucas, M.G. Humphrey, T. Isoshima, K. Wostyn, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorganica Chimica Acta* 350 (2003) 62–76.
- [133] B.J. Coe, J.A. Harris, B.S. Brunschwig, *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 897–905.
- [134] C. Videlot-Ackermann, T. Isoshima, A. Yassar, J. Ackermann, T. Wada, H. Sasabe, D. Fichou, *Nonlinear Optics, Quantum Optics: Concepts in Modern Optics* 35 (2006) 121–133.
- [135] T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Aoyama, T. Wada, *Thin Solid Films* 509 (2006) 145–148.
- [136] H. Murakami, R. Morita, T. Watanabe, K. Asai, I. Honma, H. Zhou, M. Yamashita, K. Ishigure, H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 5838–5841.
- [137] T.E.O. Screen, K.B. Lawton, G.S. Wilson, N. Dolney, R. Ispasoiu, T. Goodson III, S.J. Martin, D.D.C. Bradley, H.L. Anderson, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 312–320.
- [138] A. Chowdhury, S. Wachsmann-hogiu, P.R. Bangal, I. Raheem, L.A. Peteanu, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12196–12201.
- [139] A. Chowdhury, L. Yu, I. Raheem, L. Peteanu, L.A. Liu, D.J. Yaron, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 3351–3362.
- [140] S. Matsumoto, T. Kobayashi, T. Aoyama, T. Wada, *Chemical Communications* (2003) 1910–1.
- [141] T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Tanaka, H. Kunugita, K. Ema, T. Aoyama, T. Wada, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* 7 (2005) 1726–31.
- [142] A. Chowdhury, S.A. Locknar, L.L. Premvardhan, L.A. Peteanu, *Polymer* (1999) 9614–9625.
- [143] B.J. Coe, J. Fielden, S.P. Foxon, M. Helliwell, B.S. Brunschwig, I. Asselberghs, K. Clays, J. Olesiak, K. Matczyszyn, M. Samoc, *The Journal of Physical Chemistry. A* 114 (2010) 12028–41.
- [144] I. Rau, B. Sahraoui, G. Boudebs, *J. Opt. Soc. Am. B* 25 (2008) 1738–1747.

III. OBJETIVO Y MATERIALES ESTUDIADOS

El objetivo del presente trabajo es determinar las propiedades ópticas no lineales de segundo (2-NLO) y tercer orden (3-NLO) así como las transiciones electrónicas en diferentes materiales orgánicos por medio de la técnica de electroabsorción (EAS).

Entre los objetivos particulares de este trabajo se encuentran:

- 1) Estudiar la influencia de la concentración de los xantenos dispersos en una matriz polimérica sobre las propiedades de 3-NLO.
- 2) Estudiar las propiedades de 3-NLO de un copolímero con fluoresceína y cinamato.
- 3) Estudiar la influencia de la reticulación de los polímeros que contienen RD19 sobre la estabilidad temporal y térmica y en sus propiedades de NLO.

Materiales estudiados:

Derivados de xantenos

Para el estudio de propiedades de 3-NLO por la técnica EAS, se utilizaron tres diferentes xantenos comerciales (Aldrich, derivados de eosina y floxina) y uno sintetizado como se indica en la literatura (derivado de fluoresceína) [1], cuya estructura se muestra en la figura III.1.

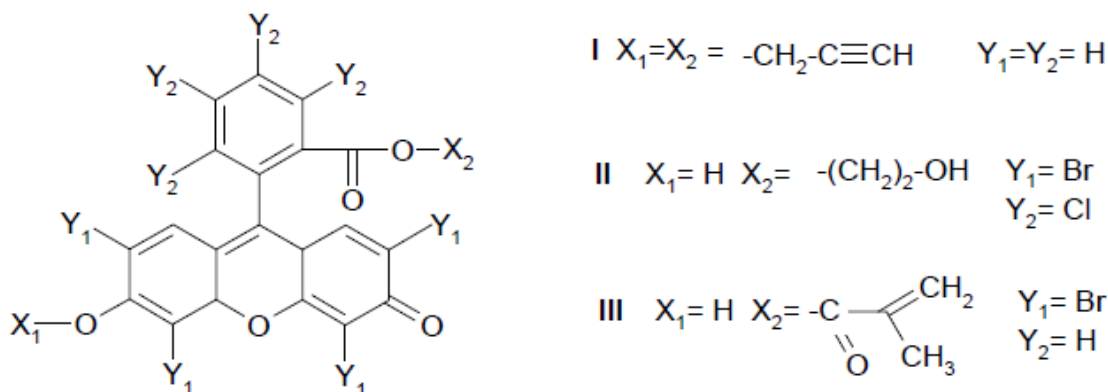


Figura III.1: Estructura química de los los compuestos estudiados en este trabajo. Derivados de Fluoresceína (I), Floxina (II) y Eosina (III).

Se determinaron las susceptibilidades de NLO de tercer orden de un copolímero con fluoresceína incluido en su cadena principal y cinamato (figura 2), el cual le otorga flexibilidad y solubilidad, además de que aumenta la concentración del cromóforo, pudiendo aumentar la susceptibilidad NLO [2].

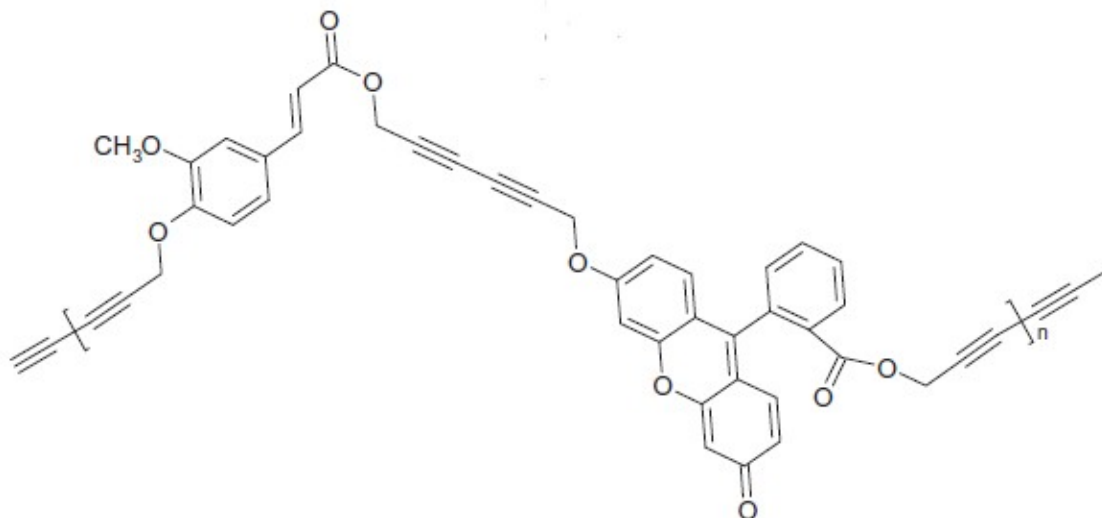
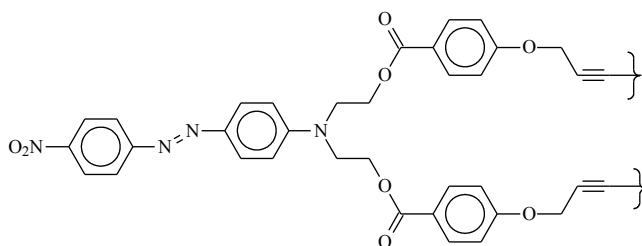


Figura III.2: Estructura química del polímero con un derivado de fluoresceína en la cadena principal y comonomero del tipo cinamato.

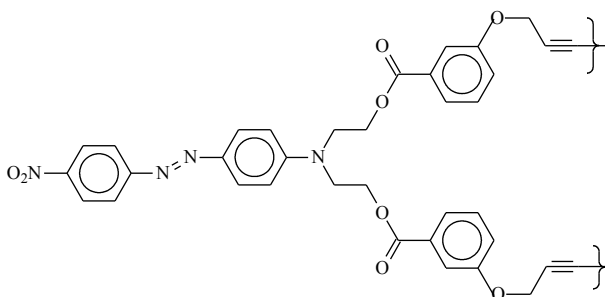
En trabajos anteriores se utilizó EAS para determinar las propiedades NLO de tercer orden de derivados de fluoresceínas dispersos en matrices poliméricas y se identificó una tendencia de estas propiedades dependiente de la concentración y de la sustitución de halógenos en los colorantes [3-5]. Sin embargo, las concentraciones de los cromóforos no se pudieron aumentar a valores mayores del 10% p/p debido a insolubilidad, con la correspondiente desventaja de susceptibilidades $\chi^{(3)}$ con valores bajos, de alrededor de 1×10^{-12} esu. También se intentó la síntesis de homopolímeros con fluoresceína en la cadena principal, los que, a pesar de aumentar la concentración del cromóforo y la posibilidad de alcanzar susceptibilidades $\chi^{(3)}$ de hasta 1×10^{-10} esu, presentaban limitaciones de solubilidad, que disminuyen la capacidad de procesamiento [1].

Polímeros con colorante RD-19

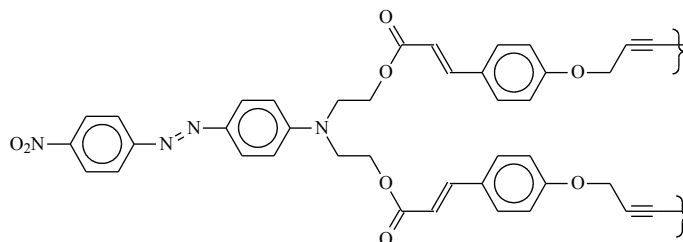
Los cuatro polímeros que contienen el grupo cromóforo 4-N,N-bis(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno (conocido como RD-19), sintetizados como se indica en la literatura [6-10], poseen la siguiente estructura:



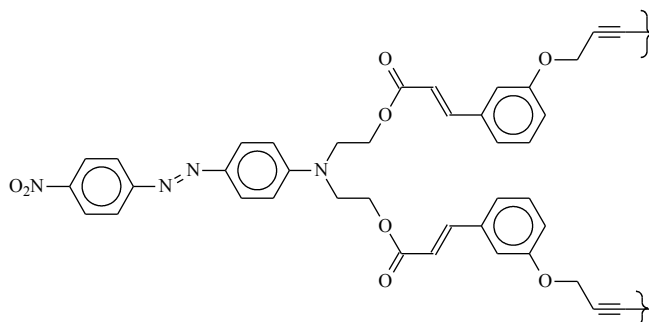
PPBRD-19: Poli- $\{p$ -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}}



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]}}

En el mismo grupo de investigación, se determinaron las propiedades NLO espectrales de segundo orden por EAS de los polímeros con diacetilenos y RD-19, solamente orientados por descarga corona. Se encontró que las susceptibilidades $\chi^{(2)}$ por EAS tenían un orden de magnitud similar a las determinadas inicialmente por SHG/Franjas de Maker [11]. En este trabajo se busca determinar el efecto en las propiedades NLO de segundo y tercer orden de los mismos materiales, como resultado del entrecruzamiento inducido fotoquímicamente con luz UV, al mismo tiempo de la descarga corona. El entrecruzamiento de los grupos diacetileno de la cadena principal se utiliza para “fijar” la orientación de los cromóforos y evitar la relajación temporal y térmica y poder así tener un material con posibles aplicaciones [12].

Hipótesis:

El aumento en la densidad del colorante en el copolímero con fluoresceína y cinamato aumentará la susceptibilidad NLO de tercer orden, al mismo tiempo que mejorará su procesamiento, en comparación con los colorantes dispersos en una matriz de PMMA.

Para los polímeros con RD19, es posible inducir el aumento de las susceptibilidades NLO de segundo y tercer orden con la orientación por descarga corona y fijar sus propiedades por medio de reticulación fotoquímica.

La técnica EAS será útil para determinar las susceptibilidades NLO de segundo y tercer orden de todos los materiales y se obtendrán resultados comparables a los de otras técnicas experimentales que utilizan láser.

Referencias:

- [1] S. Fomine, A. Pineda, T. Ogawa, R. Perez, and M. Sotelo, *Polym. Journal* **27**, 712-718 (1995).
- [2] G. Gomez-Sosa, M. F. Beristain, A. Ortega, J. Martínez-Viramontes, T. Ogawa, R. C. Fernández-Hernández, L. Tamayo-Rivera, J.-A. Reyes-Esqueda, T. Isoshima, and M. Hara, *Optical Materials* **34**, 856-860 (2012).
- [3] T. Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada, and H. Sasabe, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **327**, 9-12 (1999).
- [4] T. Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada, and H. Sasabe, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **337**, 373-376 (1999).
- [5] T. Noh, T. Isoshima, T. Ogawa, T. Wada, and H. Sasabe, in *Proceedings of SPIE 3796* (Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Washington, D.C., 1999), pp. 160-169.
- [6] S. Hernández and T. Ogawa, *Polymer Bulletin* **47**, 127-134 (2001).
- [7] S. Hernández, M. F. Beristain, and T. Ogawa, *Designed Monomers & Polymers* **5**, 125-139 (2002).
- [8] S. Hernández, H. Miura, M. F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, and S. Miyata, *Macromolecular Symposia* **192**, 123-134 (2003).
- [9] S. Hernandez, T. Ogawa, T. Watanabe, and S. Miyata, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **374**, 503-512 (2002).
- [10] H. Miura and T. Ogawa, *Polymer Bulletin* **49**, 103-110 (2002).
- [11] G. Gomez-Sosa, T. Ogawa, T. Isoshima, and M. Hara, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **15**, 455-463 (2006).
- [12] A. Perez-Martínez, G. Gómez-Sosa, and T. Ogawa, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **42**, 1561-1572 (2005).

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1- Preparación de sustratos.

En todas las muestras, los sustratos tienen unas dimensiones de 25x25 mm y consisten en vidrio con ITO (óxido de indio y estaño, Kinoene Kogaku Co., 100 Ω /sq). Con el fin de remover ITO de una franja de 5 mm a lo largo de uno de los bordes del sustrato de vidrio, se utilizó una disolución de HCl 40% v/v, protegiendo con cinta la parte que no se desea remover.

IV.1.1 Fabricación de películas de derivados de xantenos.

Se fabricaron películas delgadas a partir de disoluciones de ciclohexanona y cloroformo con una concentración de 200-300 mg/mL de PMMA con los colorantes dispersos con una relación 1-5% peso. Se utilizó la técnica de spin-coating (depósito por giro) sobre sustratos de vidrio con ITO. En el caso de la ciclohexanona, se necesitó el calentamiento previo tanto del disco giratorio como del sustrato, a una temperatura superior a 100 °C, para asegurar la correcta evaporación del disolvente. El espesor de las películas fue de 2-3 μ m y se determinó por perfilometría (Sloan Dektak IIA) y elipsometría espectroscópica.

IV.1.2 Fabricación de películas de polímeros con colorante RD-19.

Se fabricaron películas delgadas a partir de disoluciones de N-metil pirrolidona con una concentración de 40-100 mg/mL de cada polímero mediante con spin-coating sobre sustratos de vidrio con ITO. Se necesitó el calentamiento previo tanto del disco giratorio como del sustrato, a una temperatura superior a 70 °C, para asegurar la correcta evaporación del disolvente. El espesor de las películas fue de 75 a 150 nm y se determinó por perfilometría (Sloan Dektak IIA) y elipsometría espectroscópica.

IV.1.3 Fabricación de películas de copolímero de fluoresceína con cinamato.

Se fabricaron películas delgadas a partir de disoluciones de dimetilformamida con una concentración de 40-100 mg/mL del polímero con spin-coating sobre sustratos de vidrio con ITO, a una temperatura superior a 70 °C. El espesor de las películas fue de alrededor de 120 nm y se determinó por perfilometría (Sloan Dektak IIA) y elipsometría espectroscópica.

IV.2 - Orientación y reticulación de polímeros con colorante RD-19.

Se utilizó la técnica de **descarga corona** (corona poling) para las películas de polímeros con diacetenos y colorante RD-19, ya que se necesita una polarización externa con tal de obtener una arreglo no centrosimétrico de los colorantes y poder observar las respuestas asociadas a $\chi^{(2)}$, tal como se describió en la sección II.3.

La descarga corona consiste en crear estática en el aire, cuyas moléculas cargadas se acumulan sobre la superficie de la película de polímero, con cargas opuestas a las del electrodo que se encuentra plano (en este caso el del sustrato, que actúa como polo negativo) [1]. De esta forma, se crea un campo electrostático grande en la película, que interactúa alineando los dipolos de los cromóforos en dirección del campo, lo que ocasiona un cambio en la intensidad del espectro de absorción, esto es, dicroísmo, con un desplazamiento hipsocrómico [2,3]. El esquema simplificado de la descarga corona se muestra en las figura IV.1 (a).

Aunque se puede realizar a temperatura ambiente, para matrices poliméricas existe la ventaja de aumentar la temperatura a valores cercanos a T_g del material antes de la aplicación de la descarga, con el fin de aumentar la movilidad molecular y la rotación de los cromóforos. Si se disminuye la temperatura durante la descarga por debajo de T_g , los cromóforos quedan “congelados” en su orientación [4]. El esquema simplificado de la evolución temporal del proceso de orientación se muestra en la figura IV.1 (b).

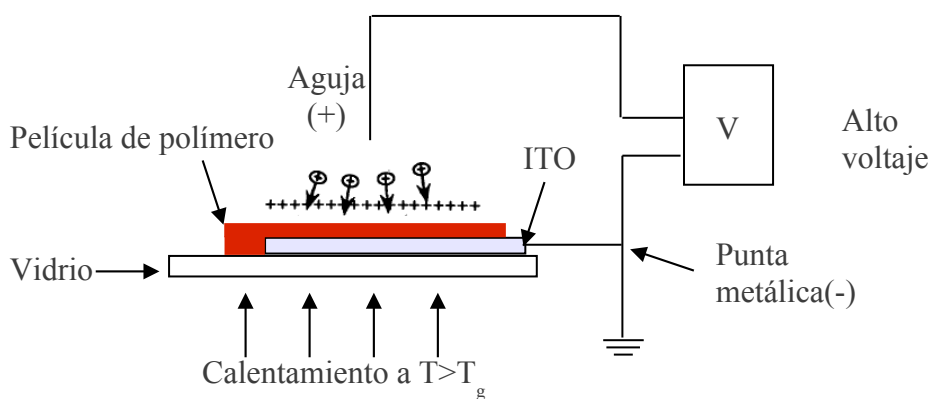


Figura IV.1 (a): Esquema simplificado de la orientación por descarga corona. Adaptada de [5]

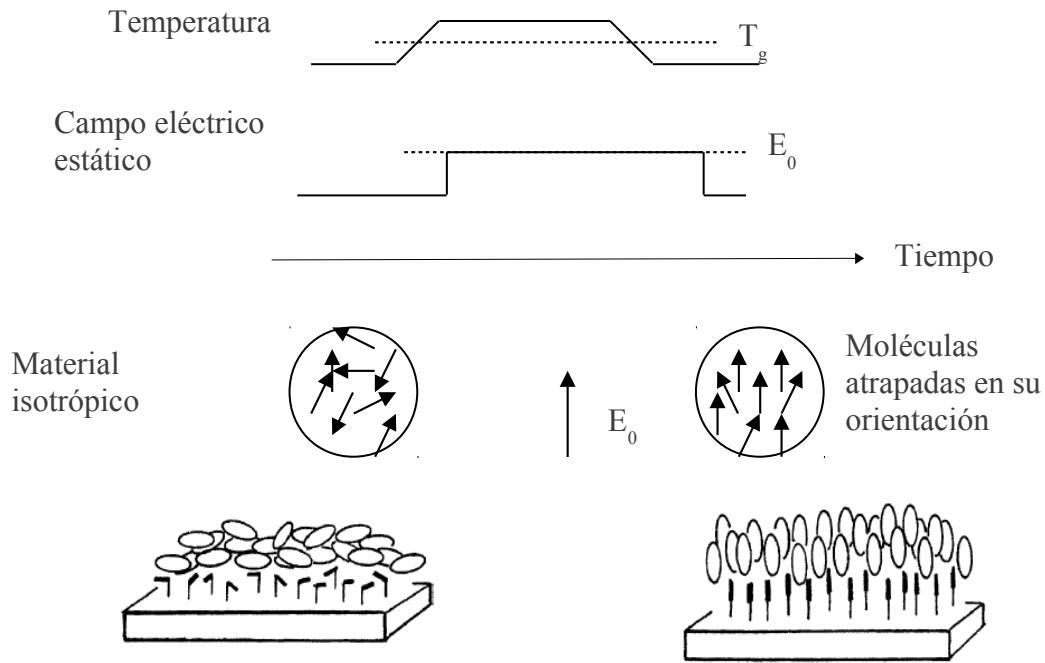


Figura IV.1 (b): Esquema simplificado de la evolución temporal del proceso de orientación por descarga corona.
Adaptada de [5,6]

Existen varias configuraciones, pero en nuestro caso, la descarga corona consiste en conectar la parte del sustrato con ITO a un alambre metálico, que actúa como polo negativo. Se somete al material a una descarga eléctrica de alto voltaje (aproximadamente 5 kV) a través de una aguja, que actúa como polo positivo, y está colocada de forma perpendicular y a una distancia variable (1-2 cm) 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 preferencial de los cromóforos perpendicular al campo eléctrico.

Una vez alcanzada la temperatura deseada por un período de tiempo y aplicando la descarga al mismo tiempo, se suspende el calentamiento y se mantiene la aplicación del alto voltaje para “congelar” la orientación de los cromóforos hasta que el sistema alcance la temperatura ambiente. Se ha observado que la orientación por aguja es más uniforme y estable térmica y temporalmente que la obtenida con una placa o con alambres paralelos [1].

Para la orientación de las películas con la descarga corona se utilizó una isoterma de 20 a 40 minutos en cada ocasión, a una temperatura 10 °C superior a la temperatura de transición vítrea de cada uno de los polímeros.

Adicionalmente en algunas muestras, se utilizó una lámpara de mercurio para la irradiación de luz UV con una intensidad de 5.8 mW/cm² por 3 o 4 minutos, al mismo tiempo de la isoterma de orientación, con tal de reticular fotoquímicamente los polímeros [7-11].

El propósito de la reticulación es fijar químicamente la orientación por medio de enlaces covalentes entre las cadenas del polímero y mejorar la estabilidad térmica y temporal de las propiedades NLO de segundo y tercer orden [12]. En la figura IV.2 se muestra la comparación de un sistema entrecruzado y no entrecruzado.

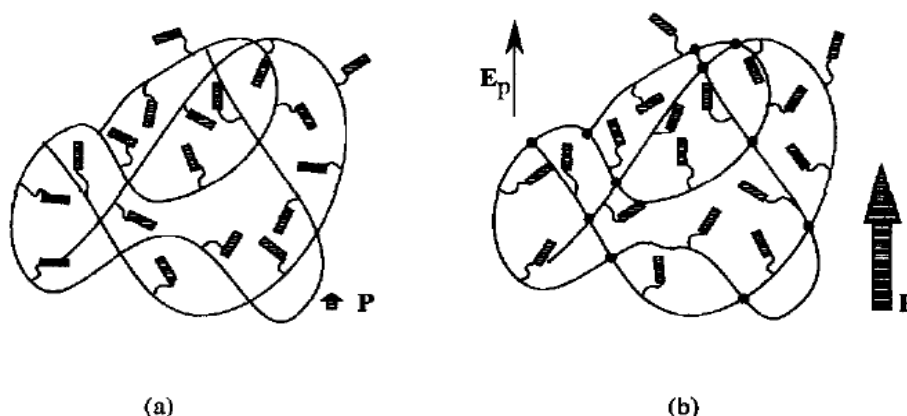


Figura IV.2: Representación de un sistema (a) antes y (b) después de la reticulación fotoquímica. **P** representa la aplicación del campo eléctrico de la descarga corona y los círculos negros representan los sitios de entrecruzamiento. Adaptado de [4]

A continuación se muestra una tabla de las condiciones en que se realizó la orientación y el entrecruzamiento.

Polímero	T_g (°C)	T_{poling} (°C)	Calentamiento (°C/h)	Descarga corona (kV)	Tiempo isoterma (min)	Distancia punta (cm)	Tiempo irradiación (min)
PC-RD19	100	110	120	5.0	40	1.5	3
MC-RD19	125	135	60	6.5	20	1.2	3
PB-RD19	113	123	90	6.5 - 7.5	30	1.0	4
MB-RD19	105	115	120	7.0	30	1.2	3

IV.3 Construcción de diodos.

Una vez orientadas las películas de polímeros o fabricadas las de derivados de xantenos o del copolímero de fluoresceína, se procedió a fabricar diodos con estructura “sandwich” con electrodos semitransparentes de aluminio de un espesor aproximado de 20-30 nm, utilizando un evaporador a alto vacío tipo VAE. En la figuras IV.3 y IV.4 se presenta la conformación de los diodos para EAS:

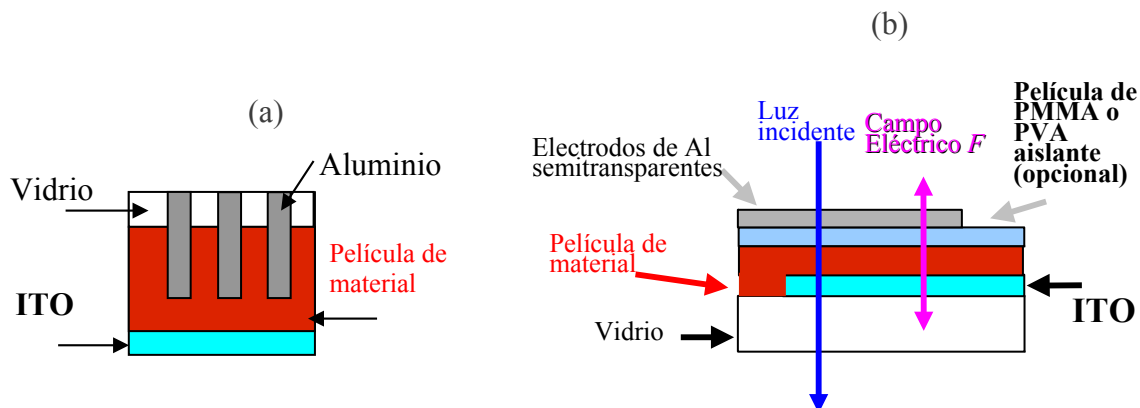


Figura IV.3: Diagrama de los diodos fabricados para EAS. (a) Vista superior, (b) Vista longitudinal con las direcciones de los campo óptico y eléctrico aplicados a la muestra en la medición de EAS.



Figura IV.4: Fotografías de (a) una muestra recién fabricada y (b) de un diodo para las mediciones de EAS, ambas sobre sustratos de vidrio con ITO.

V.4 - Mediciones de la absorción lineal

Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-3100 PC para determinar el espectro de absorción UV-Visible de todas las muestras, utilizando un sustrato de vidrio con ITO como referencia para la línea base. Para los polímeros con colorante RD-19 se midió la absorción de las muestras recién fabricadas, después de secar en un horno con

vacío a 80°C por una hora, después de orientar con descarga corona y después de orientar y reticular, para observar los cambios en la absorción como resultado de la orientación de los cromóforos y del entrecruzamiento fotoquímico, y de esta forma poder calcular los parámetros de orden. En el caso de los derivados de xantenos se midió la absorción de las muestras recién fabricadas y después de calentar en un horno a 80 °C con diferentes tiempos, para observar la dinámica de agregación de los colorantes. Para el polímero de fluoresceína y comonomero de tipo cinamato, se midió la absorción de las muestras después de secar en un horno con vacío a 80°C por una hora. Adicionalmente, se midieron los espectros de absorción de disoluciones diluidas (1×10^{-4} - 1×10^{-5} M) de los derivados de xantenos en acetona, cloroformo, etanol, DMF y NMP. Para el copolímero de fluoresceína y cinamato se midió el espectro de absorción de disoluciones diluidas (1×10^{-4} M) de DMF y THF.

V.5 - Mediciones elipsométricas

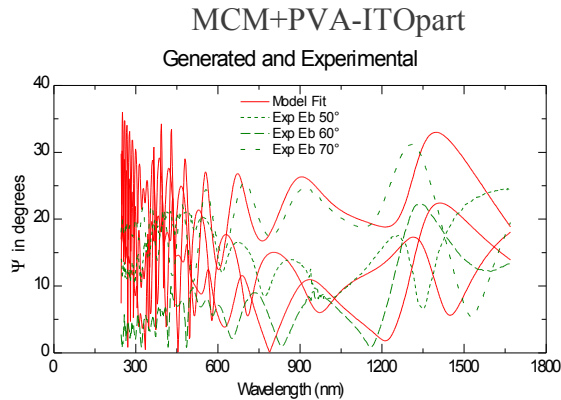
En el caso de todos los compuestos, para obtener los datos de índice de refracción y coeficiente de extinción, así como el espesor de las películas de los polímeros, se utilizó un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable J.A. Woollam M-2000UI, con una interfaz EC-400. Se realizaron 3 mediciones 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. De forma independiente, 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 osciladores). En un oscilador gaussiano sencillo

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

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 orientada y el ajuste correspondiente:

3	pva-xxhrheat-cauchy-ti	615.29 nm
2	mc-midmw-100mg-2000rpmcenter-80cc@20070116-ti	200.70 nm
1	ito_l2-isoshima@20070609	30.7 nm
0	itosubstrate-glass-genosc-isoshima@20070609	9 mm



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.

V.6 - Mediciones de EAS

V.6.1 - Conformación del dispositivo EAS:

El equipo utilizado para la medición de EAS para obtener datos de $\chi^{(3)}$ y $\chi^{(2)}$, está constituido como se mostró en la figura II.15 del capítulo II.

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

Una lámpara de tungsteno-halógeno enfoca sobre la muestra luz UV-visible que puede monocromarse en el intervalo 290-800 nm a una incidencia normal al plano de la muestra. El haz de luz transmitido se detecta en un fotodiodo conectado a un

amplificador Lock-in (SR-810, Stanford Research Systems) 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, 137.5 Hz). Después, se desconecta el filtro giratorio y se aplica el voltaje AC a la muestra con f con incidencia normal a la película y el amplificador detecta la componente f transmitida. Para verificar reproducibilidad y funcionalidad lineal para el caso de las propiedades NLO de segundo orden, se repite el procedimiento con diferentes valores de campo eléctrico aplicado e intercambiando la polaridad de los electrodos. Para el caso de las propiedades NLO de tercer orden se extrae la componente $2f$ por el amplificador y el procedimiento experimental es el mismo que para segundo orden.

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.6.2 - Mediciones de EAS de polímeros con colorante RD-19

Experimentalmente, se realizaron las mediciones de EAS de primero y segundo orden para detectar las respuestas lineal y cuadráticamente proporcionales al campo eléctrico, al realizar mediciones del cambio en el coeficiente de absorción del material al aplicar un campo eléctrico, controlando diversas condiciones experimentales: constante de tiempo, intensidad del campo eléctrico, longitud de onda de la luz aplicada y frecuencia de la luz transmitida que será extraída por un amplificador. En el caso de la medición de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden, la frecuencia de la luz transmitida debe ser la misma que la de la luz aplicada a la muestra. Para la medición de las propiedades de tercer orden, la frecuencia de la luz extraída por el amplificador Lock-in debe ser del doble que la de la luz aplicada a la muestra, extrayendo las componentes f o $2f$, respectivamente.

Se pudo observar que la respuesta $\Delta\alpha$ al voltaje aplicado en EAS de primer orden aumenta cuando se incrementa el grado de orientación de los cromóforos y la reticulación. Asimismo, pudo observarse que aun cuando las muestras sin orientación presentan cierta respuesta no lineal "intrínseca", esta disminuye con la relajación por calentamiento, lo que se evita una vez reticulado el polímero.

V.6.2 - Mediciones de EAS de derivados de xantenos y de copolímero de fluoresceína y cinamato:

En este caso, las mediciones de EAS de segundo orden para detectar las respuestas cuadráticamente proporcionales al campo eléctrico, se llevaron a cabo extrayendo la componente $2f$ por el amplificador y el procedimiento experimental es el mismo que para los polímeros con RD-19.

V.6.3 - Cálculos de cambios en coeficientes de absorción.

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

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

EA_x y EA_y son las componentes x e 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:

$$EA_x = mEA_y$$

$$\theta = \tan m$$

$$\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{m^2 + 1}} \quad \text{sen} \theta = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{m^2 + 1}}}$$

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 está 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^{\otimes} , ya que ΔI_y^{\otimes} 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.6.4 - Cálculos de susceptibilidades NLO de segundo y tercer orden.

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, Japón.

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

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

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

En el caso del cálculo de $\chi^{(2)}$, la funcionalidad del campo eléctrico es lineal, y para $\chi^{(3)}$, la funcionalidad es cuadrática.

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:

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. Se puede obtener un valor "absoluto" de $\chi^{(2)}$, calculado como:

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

IV.6.5 - Determinación de la naturaleza de las transiciones electrónicas.

Al observarse que el ajuste del espectro de EAS por series de McLaurin a la primera y segunda derivadas del espectro de absorción lineal no era satisfactorio, se utilizó una deconvolución a funciones gaussianas del espectro de absorción y posteriormente se hizo el ajuste de la primera y segunda derivadas de estas funciones gaussianas para el ajuste ponderado del espectro de EAS, como se detalla en el apéndice A.I, así como las gráficas de los espectros de absorción lineal ajustados y las de las sumas ponderadas de los factores de primera y segunda derivadas. Los parámetros de la deconvolución se muestran en la tabla A.I.1.

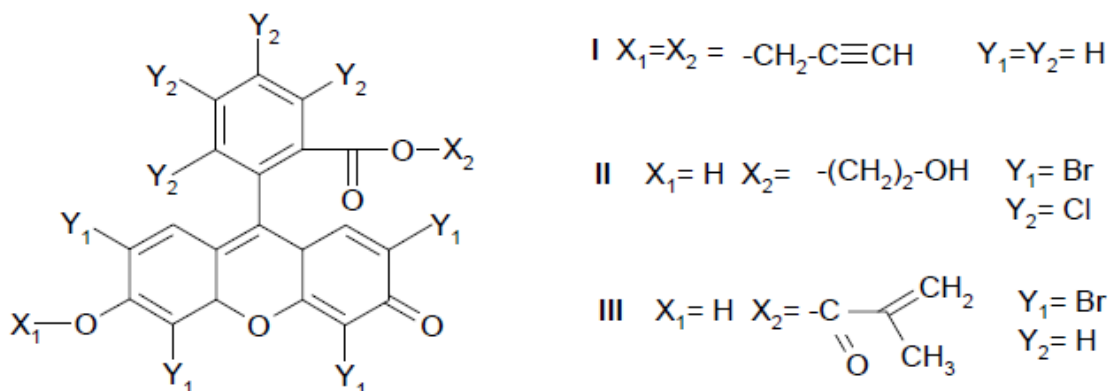
Referencias:

- [1] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, A. Dienes, J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 733-741.
- [2] K. Yamaoka, E. Charney, Journal of the American Chemical Society 94 (1972) 8963-8974.
- [3] E.E. Havinga, P. Van Pelt, Molecular Crystals and Liquid Crystals 52 (1979) 145-155.
- [4] F. Ghebbemichael, M.G. Kuzyk, H.S. Lackritz, Prog. Polym. Sci. 22 (1997) 1147-1201.
- [5] J. a. Delaire, K. Nakatani, Chemical Reviews 100 (2000) 1817-1846.
- [6] K. Ichimura, in: V. Shibaev (Ed.), Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996, p. 211.
- [7] S. Fomine, T. Ogawa, Polymer Journal 26 (1994) 93-97.
- [8] S. Hernández, M.F. Beristain, T. Ogawa, Designed Monomers & Polymers 5 (2002) 125-139.

- [9] A. Perez-Martínez, G. Gómez-Sosa, T. Ogawa, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 42 (2005) 1561–1572.
- [10] S. Hernández, T. Ogawa, *Polymer Bulletin* 47 (2001) 127–134.
- [11] H. Miura, T. Ogawa, *Polymer Bulletin* 49 (2002) 103–110.
- [12] M. Eich, B. Reck, D.Y. Yoon, C.G. Willson, G.C. Bjorklund, *Journal of Applied Physics* 66 (1989) 3241.

V. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.I Derivados de xantenos.



Esquema 1: Estructura de los derivados de Fluoresceína (I), Floxina (II) y Eosina (III).

Espectroscopía de absorción lineal

Se estudiaron las propiedades espectrales de los derivados de xantenos mostrados en el Esquema 1 por medio de espectroscopía de UV-Visible, en disolución con concentraciones de 10^{-4} y 10^{-5} M, y en película usando concentraciones de 300 mg/mL, los cuales se muestran en las Figuras V.1 a V.3

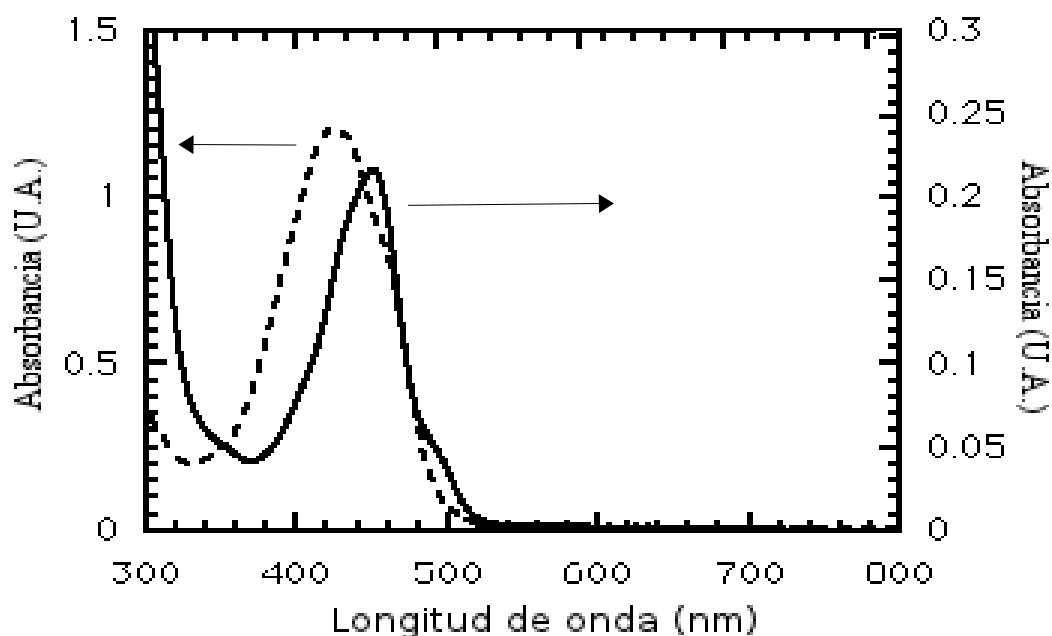


Figura V.1: Espectros de absorción del derivado de fluoresceína (I) en disolución diluida en cloroformo (1×10^{-4} M) [línea punteada] y en película de PMMA dispersa al 1% p/p, concentración 300 mg/mL [línea sólida].

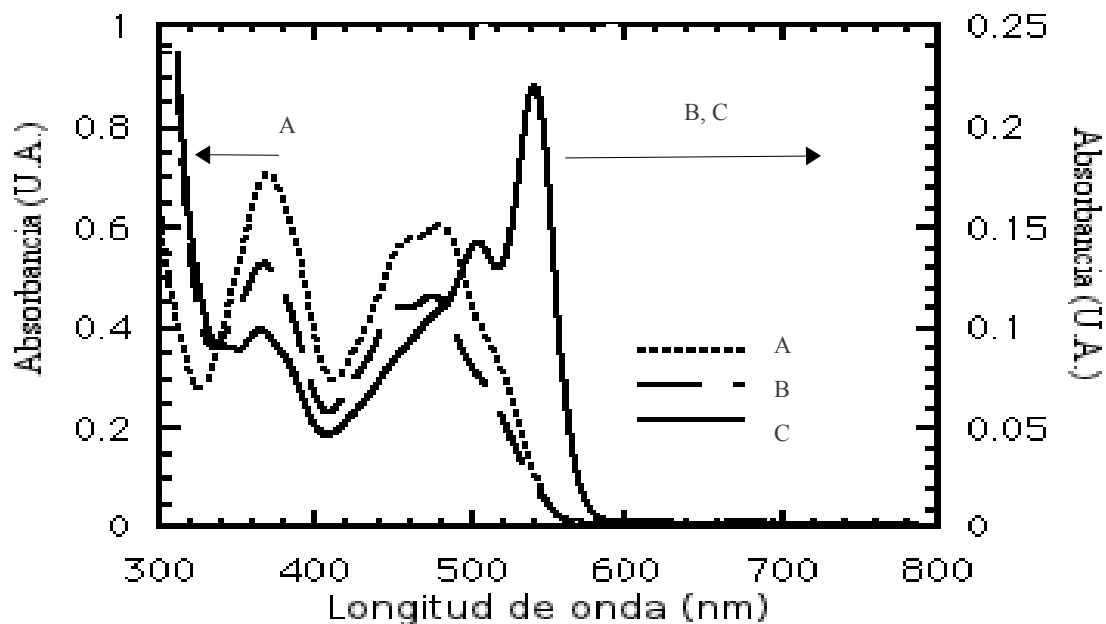


Figura V.2: Espectros de absorción del derivado de eosina (III). [A] Disolución diluida en cloroformo (1×10^{-4} M) y en película disperso al 5% p/p en PMMA, concentración 300 mg/mL [B]: Sin calentar; [C]: Después de calentar durante 5 horas a 80°C .

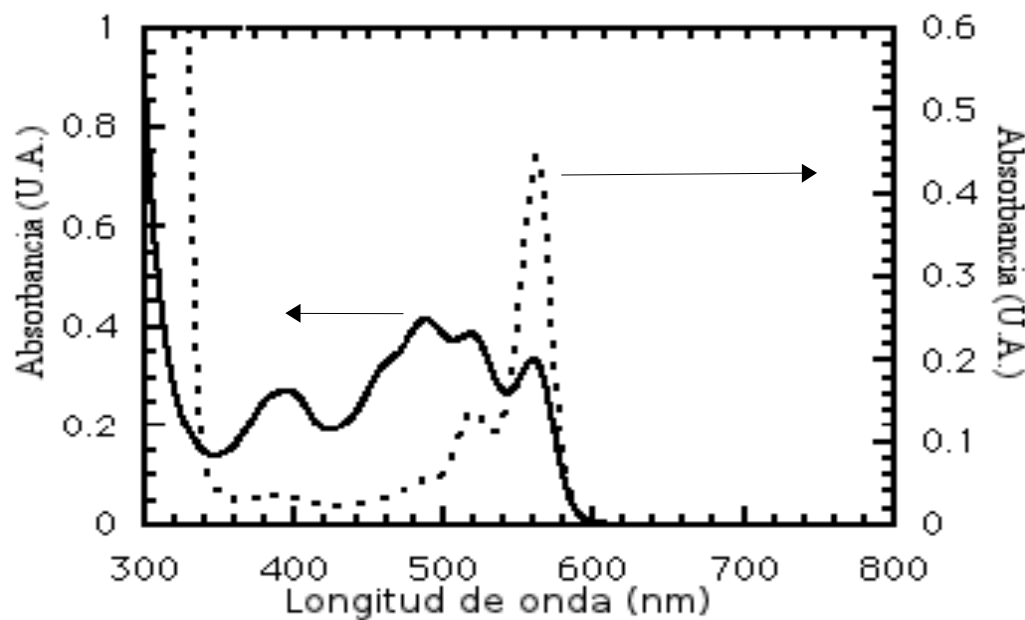


Figura V.3: Espectros de absorción del derivado de floxina (II) en disolución diluida en acetona (1×10^{-5} M) [línea punteada] y en película de PMMA dispersa al 5% p/p, concentración 300 mg/mL [línea sólida].

En las **Figuras V.2** y **V.3** se observa la formación de agregados tipo H y J, que están relacionado a efectos de temperatura y disolventes [1,2], tanto en disolución como en película, los cuales podían modificarse con la temperatura o el tiempo. El derivado de fluoresceína no forma agregados ni en disolución diluida ni en película, al ser la

molécula más simétrica y no se podrían apreciar cambios importantes en el momento dipolar. De esta manera, los espectros en disolución diluida y en película, después de calentar para eliminar el disolvente, son muy parecidos, tal como se observa en la figura V.1.

El espectro de absorción del derivado de eosina muestra una mezcla de monómero y agregados H en película antes de someterse a calentamiento, y su espectro de absorción es muy similar al espectro en disolución diluida. Después de calentar las películas de este material, se tiende a la formación de agregados J, con la presencia de agregados H al mismo tiempo. La dinámica de agregación sólo varía como consecuencia del calentamiento, toda vez que el espectro de absorción original tiene un perfil muy parecido al de la película tal como se muestra en la figura A.I.18 del apéndice A.I.

Por otra parte, el espectro de absorción de películas del derivado de floxina es el más complejo, toda vez que indica la presencia de monómero y agregados H y J, y no muestra variaciones importantes en el perfil de absorción una vez sometido a calentamiento. En contraste, este derivado forma agregados J en disolución, tal como se aprecia en la figura V.3. La presencia de cloro sustituido en su estructura tiene una influencia importante en la agregación, induciendo probablemente una mayor distribución de carga en el anillo aromático, lo que resulta en cierta asimetría en la molécula y la aparición de diversas transiciones como consecuencia de diferentes agregados.

Espectros de EAS.

El primer paso para el análisis es la verificación de las mediciones de EAS de segundo orden para detectar las respuestas proporcionales cuadráticamente al campo eléctrico aplicado. A manera de ejemplo, la figura V.4 muestra el espectro de EAS para el derivado de fluoresceína, para un voltaje externo aplicado de 100 V. En la figura V.5 se muestra la variación en el coeficiente de absorción $\Delta\alpha$, obtenido a partir de los espectros de EAS, como función del voltaje aplicado para el mismo material. Se pudo verificar una funcionalidad cuadrática de $\Delta\alpha$ en función del campo aplicado, con lo que se asegura que realmente se está determinando la susceptibilidad NLO de tercer orden.

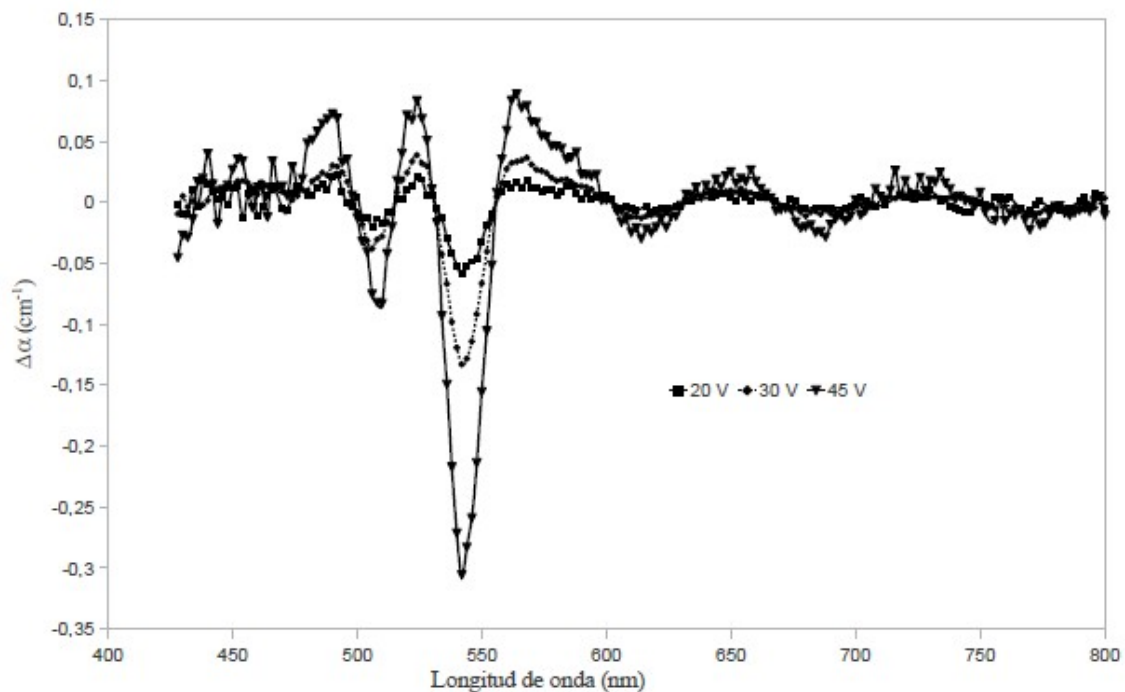


Figura V.4: Cambio en el coeficiente de absorción obtenido a partir de EAS como función del voltaje aplicado en una película del derivado de eosína disperso en PMMA al 5% p/p.

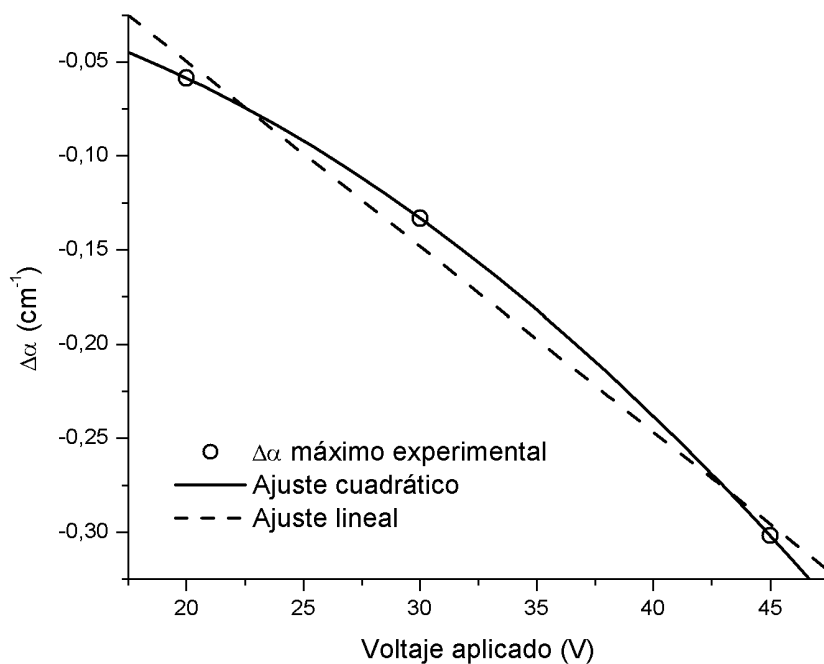


Figura V.5: Verificación de la funcionalidad cuadrática de la señal de EAS como función del voltaje aplicado en una película del derivado de eosína disperso en PMMA al 5% p/p.

Propiedades ópticas.

Con elipsometría espectroscópica se determinaron las propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de extinción) de películas fabricadas sobre sustratos de vidrio (Matsunami), a las mismas condiciones que las utilizadas para EAS sobre sustratos de vidrio con ITO. Se utilizó un modelo gaussiano para determinar indirectamente las propiedades ópticas a partir de ajustes numéricos de los datos medidos por elipsometría. Se utiliza un sustrato de vidrio sin ITO con la finalidad de que el modelo de ajuste de los datos elipsométricos resultase menos complejo. La figura V.6 muestra estas propiedades para el derivado de eosina. En las gráficas A.I.13-15 del apéndice A.I se muestran las propiedades ópticas de todos los colorantes obtenidas con esta técnica.

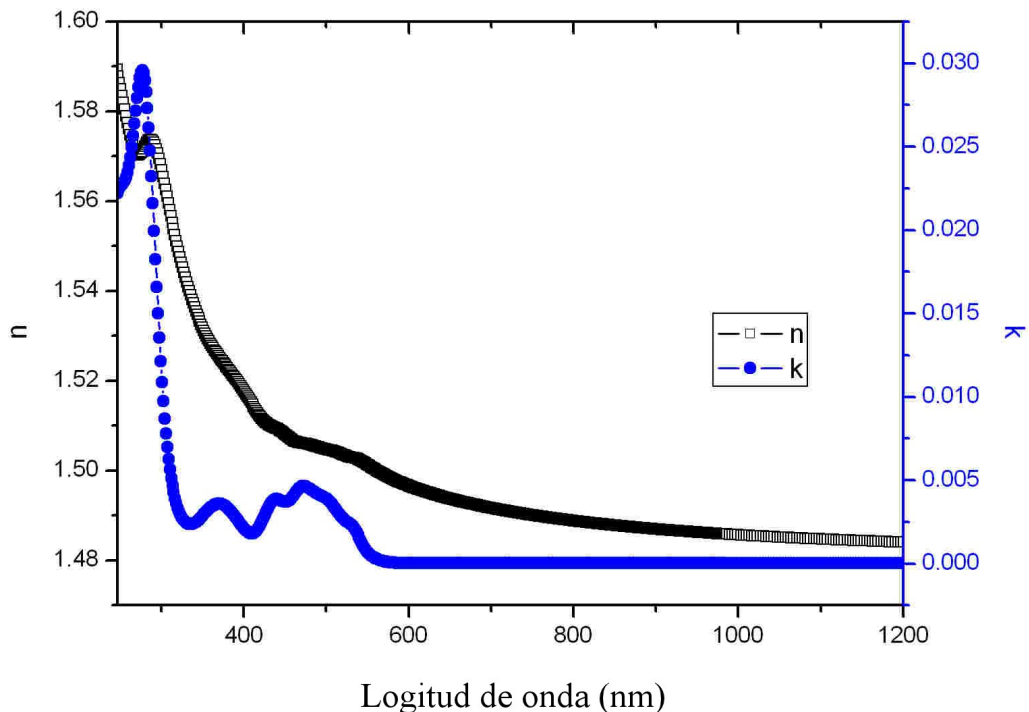


Figura V.6: Propiedades ópticas: índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k), determinadas por elipsometría espectroscópica para una película del derivado de eosina disperso en PMMA al 5% p/p.

Propiedades NLO de tercer orden.

Utilizando una transformación de Kramers-Krönig y los datos determinados por elipsometría, se determinaron las propiedades ópticas no lineales de tercer orden $\chi^{(3)}$

para cada uno de los materiales. La figura V.7 muestra el espectro de la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ para el derivado de eosina y en la figura V.8 se ilustra de forma comparativa el valor absoluto de $\chi^{(3)}$ normalizado en densidad molecular N para los tres colorantes. En las gráficas A.I.7 y hasta la A.I.12 se muestran las propiedades NLO de tercer orden de todos los compuestos.

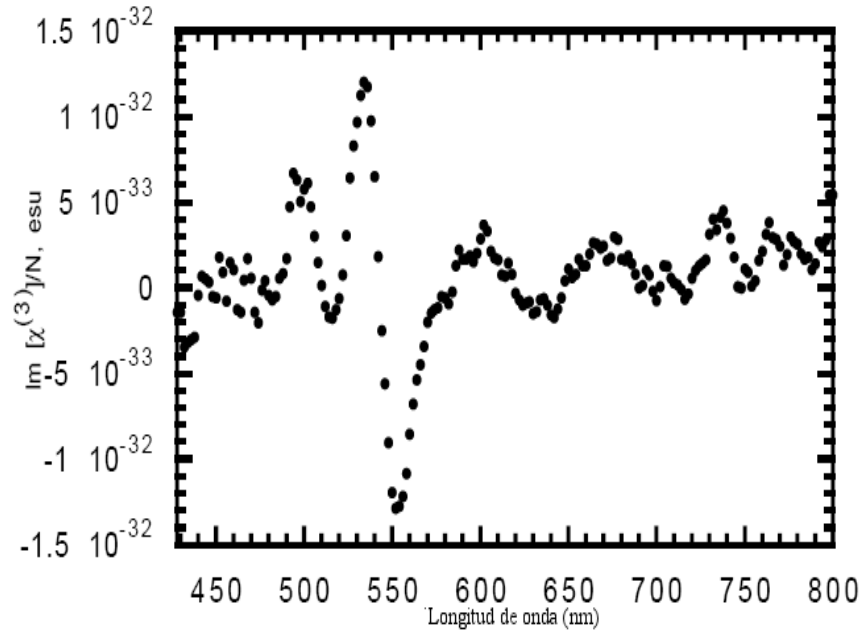


Figura V.7: Espectro obtenido por EAS de la parte imaginaria de las susceptibilidad NLO de tercer orden normalizada en densidad molecular $\text{Im}[\chi^{(3)}/N]$ del derivado de eosina.

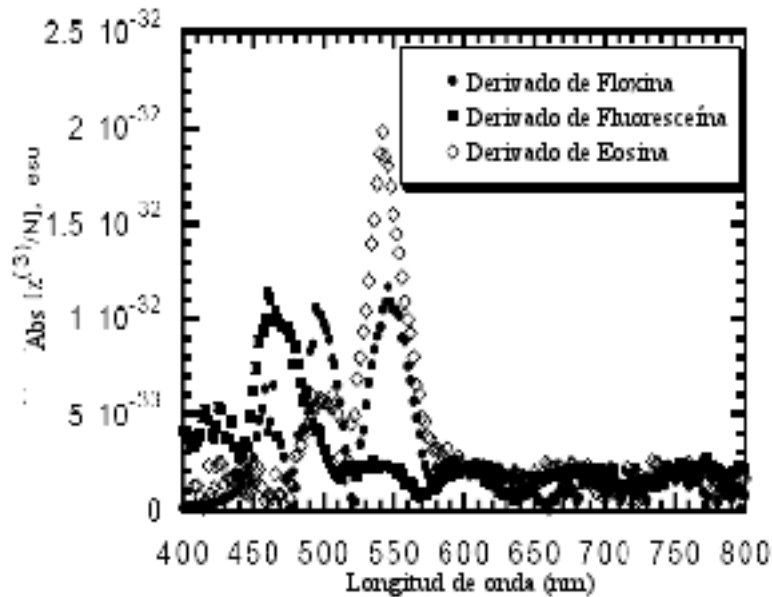


Figura V.8: Comparación del valor absoluto de la susceptibilidad NLO de tercer orden normalizada en densidad molecular $\text{Abs}[\chi^{(3)}/N]$ entre los tres derivados de xantenos.

Naturaleza de las transiciones electrónicas.

Para elucidar la naturaleza de las transiciones electrónicas, se realizó un ajuste del espectro de EAS a la suma ponderada de la primera y segunda derivadas en una serie de Maclaurin, tal como se describe en la sección II.6.2. De esta forma se pudieron determinar los cambios de polarizabilidad Δp y momento dipolar $\Delta\mu$ entre estados base y excitados. Un ejemplo de este ajuste se ilustra en la figura V.9.

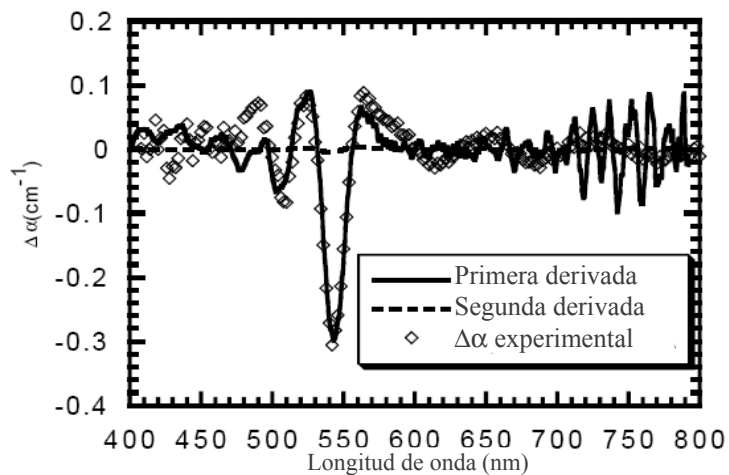


Figura V.9: Ejemplo de ajuste de derivadas por series de Maclaurin, para el espectro de $\Delta\alpha$ del derivado de eosina.

De los espectros de EAS, el más complejo es el del derivado de floxina, toda vez que no se pudo ajustar correctamente al modelo de series de Maclaurin de primera y segunda derivadas, obteniéndose coeficientes negativos que no tienen significado físico. En su lugar, se utilizó un modelo gaussiano para mejorar el ajuste de los espectros de absorción. En la figura V.10 se muestra un ejemplo de deconvolución del espectro de absorción para el derivado de floxina en funciones gaussianas. Como se trataba de un análisis de cada transición, también se decidió realizar el ajuste por funciones gaussianas para los otros derivados, fluoresceína y eosina y así poder realizar una mejor comparación. Todas las propiedades electrónicas y NLO de tercer orden se muestran en la tabla V.I para poder comparar más directamente.

Por último, en las gráficas A.I.1-6 del apéndice A.I, se ilustra la deconvolución a funciones gaussianas de los espectros de absorción lineal y el ajuste por derivadas al espectro de $\Delta\alpha$ de cada xanteno. Los parámetros de la deconvolución de cada función gaussiana se muestran en la tabla V.I.

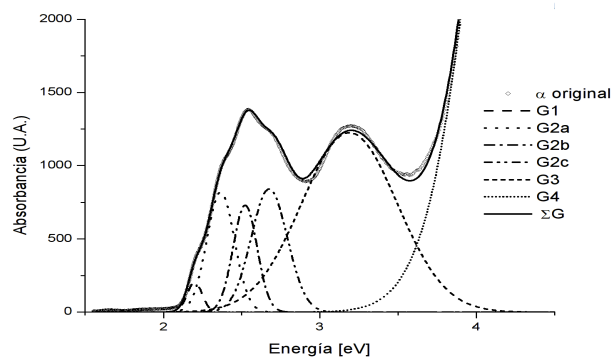
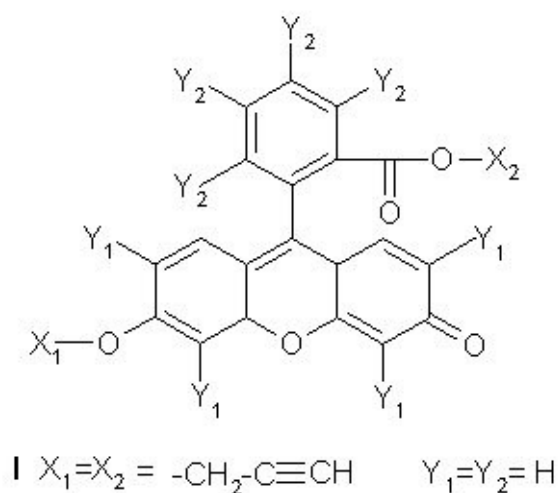


Figura V. 10: Deconvolución en funciones gaussianas del espectro de absorción del derivado de floxina.

V.I.1 Derivado de fluoresceína.



En el caso del derivado de fluoresceína, se pudo notar que el espectro de $\Delta\alpha$, calculado a partir de los datos experimentales de EAS (Gráfica A.I.7), tiende a mostrar un perfil que es la mezcla de la primera y segunda derivadas, con una mayor (aunque pequeña) tendencia hacia la forma de la primera derivada, cruzando el origen en una longitud de onda de 460 nm. Esta longitud de onda corresponde aproximadamente a donde se encuentra el máximo valor de $Abs[\chi^{(3)}/N] = 0.24 \times 10^{-32}$ esu (Gráfica A.I.9). Como comparación, el valor de la longitud de onda de la máxima absorción en el espectro de absorción lineal se localiza también alrededor de 460 nm (Gráfica A.I.1)

A partir de la descripción de Bublitz y Boxer [3], la forma de primera derivada del espectro de absorción se ve obviamente reflejada en la mayor dependencia de los

coeficientes de la primera derivada que se utilizaron para el ajuste por gaussianas, que corresponden a un cambio en la polarizabilidad (Δp). Este mayor peso en el ajuste para el coeficiente de la primera derivada resulta en una menor dependencia del coeficiente correspondiente a la segunda derivada, que corresponde a un cambio en el momento dipolar ($\Delta \mu$) y tiene una menor influencia en la suma ponderada. Para la zona de mayor energía ($E > 3$ eV; $\lambda < 400$ nm), el ajuste ponderado no tuvo mayor influencia en la forma del espectro de EAS y por lo tanto, los coeficientes se tomaron con valores nulos, tal como puede verificarse en la Gráfica A.I.2 y en la tabla V.I.

A manera de resumen de las propiedades electrónicas, se pudo verificar que el cambio máximo en la polarizabilidad entre el estado base y excitado fue negativo, dado que la polarizabilidad del estado excitado es menor que la del estado base y tiene un valor máximo de -35.83 \AA^3 , que corresponde a la gaussiana G2, a una longitud de onda de 460 nm [Gráficas A.I.1 y A.I.2]. Como se mencionó anteriormente, el cambio en la polarizabilidad representa la transición más importante para este derivado, ya que el espectro de $\Delta \alpha$ obtenido de EAS muestra una forma más cercana a la de la primera derivada, lo que conduce a una diferencia poco significativa en el momento dipolar del estado base y excitado. Esta baja dependencia en la segunda derivada, que arroja valores muy similares para el cambio en el momento dipolar ($\Delta \mu \approx 6$ D) para los tres estados descritos por las gaussianas G1, G2 y G3 [Gráfica A.I.2 y Tabla V.I], puede deberse al hecho de que el colorante no tiene sustituyentes halógenos en los anillos aromáticos, sino solamente grupos hidroxilo, carbonilo y cetona en los extremos de la molécula, lo que podría significar un cambio en el momento dipolar pequeño y además, poca tendencia a formar agregados, ya sea en disolución o en película. De esta manera, el colorante solamente se encontraría presente como monómero. Este comportamiento no agregativo se pudo también verificar al analizar el espectro de absorción lineal del colorante tanto en disolución como en película (figura V.I). En este caso, el perfil del espectro en película es muy similar al de la disolución en cloroformo, con un desplazamiento de cerca de 20 nm hacia una longitud de onda mayor en el máximo de absorción para el espectro en película. Este desplazamiento es probablemente una consecuencia de la polaridad del disolvente, que interactúa con los grupos funcionales polares del colorante: hidroxilo, carbonilo y cetona.

Tabla V.I. Propiedades electrónicas y NLO de tercer orden de derivados xantenos

Número	Compuesto	A[eV]	A[erg=esu]	B[eV ²]	B[erg ² =esu ²]	V	D[cm]	F[V/cm]
I	Fluoresceína G1	1,00E-005	1,60E-017	1,25E-005	3,20E-029	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
I	G2	5,00E-005	8,00E-017	1,10E-005	2,82E-029	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
I	G3	4,50E-005	7,20E-017	1,00E-005	2,56E-029	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
I	G4	0,00E+000	0,00E+000	0	0,00E+000	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
I	G5	0,00E+000	0,00E+000	0	0,00E+000	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
I	G6	0,00E+000	0,00E+000	0	0,00E+000	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
I	G7	0,00E+000	0,00E+000	0	0,00E+000	1,50E+002	1,50E-004	6,34E+005
II	Floxina G1	-5,00E-005	-8,00E-017	0,00E+000	0,00E+000	1,00E+002	1,80E-004	4,98E+005
II	G2a	6,00E-005	9,60E-017	1,20E-005	3,07E-029	1,00E+002	1,80E-004	4,98E+005
II	G2b	5,00E-005	8,00E-017	1,40E-005	3,58E-029	1,00E+002	1,80E-004	4,98E+005
II	G2c	4,00E-005	6,40E-017	1,60E-005	4,10E-029	1,00E+002	1,80E-004	4,98E+005
II	G3	-8,00E-005	-1,28E-016	4,00E-005	1,02E-028	1,00E+002	1,80E-004	4,98E+005
II	G4	-1,00E-003	-1,60E-015	0,00E+000	0,00E+000	1,00E+002	1,80E-004	4,98E+005
III	Eosina G1	-2,50E-006	-4,00E-018	3,00E-007	7,68E-031	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005
III	G2	-8,00E-006	-1,28E-017	4,00E-007	1,02E-030	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005
III	G3a	-2,00E-006	-3,20E-018	0,00E+000	0,00E+000	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005
III	G3b	-8,00E-006	-1,28E-017	0,00E+000	0,00E+000	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005
III	G4a	-1,00E-004	1,60E-016	0,00E+000	0,00E+000	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005
III	G4g	-1,00E-004	1,60E-016	0	0,00E+000	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005
III	G5	0,00E+000	0,00E+000	0	0,00E+000	4,50E+001	2,50E-004	1,37E+005

Número	F[V/cm]	F[esu]	$\Delta\rho$ [Å ³]	$\Delta\mu^2$ [esu]	$\Delta\mu$ [Debye]
I G1	6,34E+005	2,11E+003	-7,16	4,30E-035	6,56
I G2	6,34E+005	2,11E+003	-35,82	3,78E-035	6,15
I G3	6,34E+005	2,11E+003	-32,24	3,44E-035	5,86
I G4	6,34E+005	2,11E+003	0	0,00E+000	0
I G5	6,34E+005	2,11E+003	0	0,00E+000	0
I G6	6,34E+005	2,11E+003	0	0,00E+000	0
I G7	6,34E+005	2,11E+003	0	0,00E+000	0
II G1	4,98E+005	1,66E+003	58,11	0,00E+000	0
II G2a	4,98E+005	1,66E+003	-69,73	6,69E-035	8,18
II G2b	4,98E+005	1,66E+003	-58,11	7,81E-035	8,84
II G2c	4,98E+005	1,66E+003	-46,49	8,93E-035	9,45
II G3	4,98E+005	1,66E+003	92,97	2,23E-034	14,94
II G4	4,98E+005	1,66E+003	1162,15	0,00E+000	0
III G1	1,37E+005	4,56E+002	38,52	2,22E-035	4,71
III G2	1,37E+005	4,56E+002	123,28	2,96E-035	5,44
III G3a	1,37E+005	4,56E+002	30,82	0,00E+000	0
III G3b	1,37E+005	4,56E+002	123,28	0,00E+000	0
III G4a	1,37E+005	4,56E+002	-1540,96	0,00E+000	0
III G4b	1,37E+005	4,56E+002	-1540,96	0,00E+000	0
III G5	1,37E+005	4,56E+002	0	0,00E+000	0

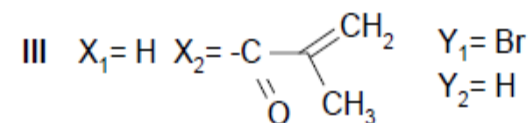
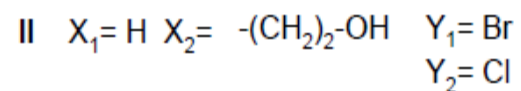
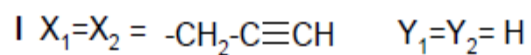
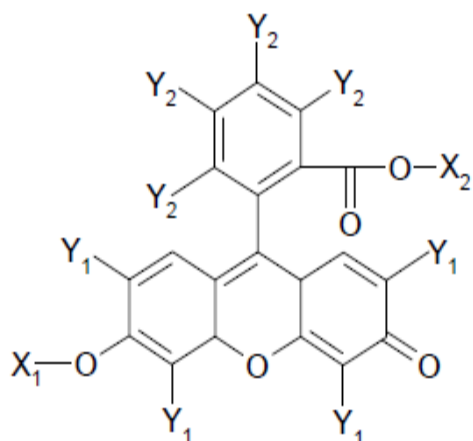
Factores de conversión

- 1 staeV = 300V
- 1 eV = 1.6x10⁻¹² erg [esu]
- 1 eV² = 2.56x10⁻²⁴ erg [esu]
- 1 Å³ = 10⁻²⁴ esu
- 1 Debye = 10⁻¹⁸ esu

Tabla V.I. Propiedades electrónicas y NLO de tercer orden de derivados xantenos (cont.)

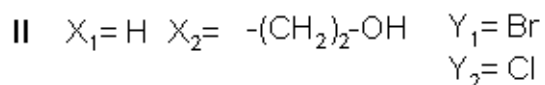
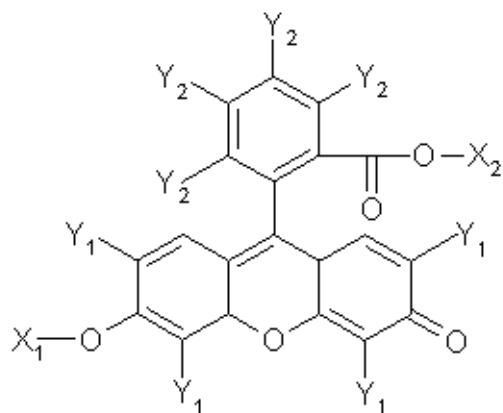
Compuesto	$\Delta\rho$ [\AA^3]	$\Delta\mu$ [Debye]	Max Abs [$\chi^{(3)}$] x 10^{12} [esu]	Max Abs [$\chi^{(3)}/N$] x 10^{32} [esu]	λ (nm)
I G1	-7,16	6,56	~0.00	~0.00	>500
I G2	-35,82	6,15	0,04	0,23	460
I G3	-32,24	5,86	0,01	0,08	425
I G4	0	0	Desconocido	Desconocido	<400
I G5	0	0	Desconocido	Desconocido	<400
I G6	0	0	Desconocido	Desconocido	<400
I G7	0	0	Desconocido	Desconocido	<400
II G1	58,11	0	0,19	0,45	<400
II G2a	-69,73	8,18	0,17	0,4	~520
II G2b	-58,11	8,84	hasta	hasta	hasta
II G2c	-46,49	9,45	0,10	0,25	~470
II G3	92,97	14,94	0,12	0,3	~400
II G4	1162,15	0	Desconocido	Desconocido	<400
III G1	38,52	4,71	0,42	0,85	542
III G2	123,28	5,44	0,12	0,25	506
III G3a	30,82	0	Desconocido	Desconocido	~450
III G3b	123,28	0	Desconocido	Desconocido	~450
III G4a	-1540,96	0	Desconocido	Desconocido	<400
III G4b	-1540,96	0	Desconocido	Desconocido	<400
III G5	0	0	Desconocido	Desconocido	<400

Factores de conversión
 1 staeV = 300V
 1 eV = 1.6×10^{-12} erg [esu]
 1 eV² = 2.56×10^{-24} erg [esu]
 1 \AA^3 = 10^{-24} esu
 1 Debye = 10^{-18} esu



Compuesto	N x 10 ¹⁹ (moléculas)
I	1,779
II	4,14
III	4,97

V.I.2 Derivado de floxina.



V.I.2.1 Análisis de derivadas

Este colorante fue el más complejo de analizar, ya que el espectro de absorción lineal en película (Figura V.2 y Gráfica A.I.3) presentó varias transiciones (hombros), que pueden identificarse como una mezcla de agregados J y H (incluidos agregados oblicuos) y monómero. Analizando cada región de la deconvolución del espectro de absorción lineal [Gráfica A.I.3] y del ajuste por derivadas del espectro de EAS [Gráfica A.I.4] se pudo describir el siguiente comportamiento:

a) En la región de baja energía (hasta 2.2 eV en la Gráfica A.I.3, que corresponde a la región del ajuste de la primera gaussiana G1, cerca de 550 nm en longitud de onda), las transiciones electrónicas más importantes corresponden a un cambio en la polarizabilidad entre el estado excitado y el estado base y el espectro de EAS consiste solamente de la primera derivada. Adicionalmente, esta es la región de la aparición de agregados J, los cuales no son muy estables en película, ya que tienden a desaparecer con el tiempo, en contraste con los resultados obtenidos del espectro de absorción lineal del mismo colorante en disolución en acetona, en los que se observa un pico de absorción grande y estrecho, lo que indica una mayor predominancia de agregados J, con el espectro con corrimiento hacia el rojo (Figura V.3)

Si las moléculas se agregan de tal manera que se cancele mutuamente el momento dipolar (es decir, si están alineadas en una forma $\rightarrow \leftarrow$), el cambio en el momento

dipolar $\Delta\mu$ debido a la excitación también se cancela mutuamente, lo que da como resultado una componente de la segunda derivada pequeña en la gaussiana G1 que se utiliza en el ajuste. De esta forma, el cambio en la polarizabilidad de la molécula es más importante para esta transición. Entonces, lo que puede afirmarse para el pico correspondiente a G1 (que se origina por la agregación) es:

- El componente de la segunda derivada es muy pequeño, debido probablemente a un alineamiento molecular "anti simétrico" en los agregados, en el que los momentos dipolares del estado excitado y el estado base se cancelan mutuamente.
- El coeficiente negativo de la primera derivada es difícil de esclarecer, ya que está relacionado a la interacción de los estados excitados y los estados base en el agregado, que pueden incluir diversos estados vibracionales.
- No existe una manera simple de estimar cuánto difiere el cambio en la polarizabilidad (Δp) del agregado con respecto al cambio en la polarizabilidad de la molécula aislada (o monómero). Posiblemente es necesario algún estudio teórico para realizar estas comparaciones.

b) Para la región de energía "intermedia", que corresponde a la presencia del colorante como monómero (de 2.3 a 2.7 eV, gaussianas G2a - G2c en la Gráfica A.I.3) se puede verificar un cambio tanto en la polarizabilidad como en el momento dipolar de la molécula. Los coeficientes tanto de la primera y segunda derivadas del ajuste por gaussianas son más o menos similares (en promedio 5×10^{-5} y 1.4×10^{-5} , respectivamente.)

Para poder determinar qué estado vibracional corresponde a cada transición, su contribución es más o menos equivalente en los tres casos, y la polarizabilidad y el momento dipolar del estado excitado son ambos mayores a los valores correspondientes del estado base.

En nuestra muestra están presentes tanto moléculas monoméricas dispersas homogéneamente y agregados de colorante dentro de la matriz polimérica. Es más plausible interpretar que estos picos ajustados con las gaussianas G2 corresponden a la parte monomérica y no a la absorción de los agregados J que está presente a mayor energía, ya que los picos de estos grupos G2 no presentaron un cambio significativo

cuando la absorción del pico G1 cambió con el tiempo, como se nota en la gráfica A.I.17 del apéndice A.I, donde se muestra la dinámica de agregación.

c) La región de alta energía (2.7-3.5 eV, es decir, la región de la gaussiana G3 en la Gráfica A.I.3), corresponde a una zona espectral mas amplia, que puede conducir a la presencia de agregados H en el intervalo de mayores energías. En este caso, el cambio en la polarizabilidad es negativo. Al tomar en cuenta la contribución del cambio en el momento dipolar para el agregado H, su valor es de alrededor del doble o dos veces y media mayor al correspondiente para la región del monómero (4×10^{-5} vs. 1.4×10^{-5} eV, en los coeficientes de la segunda derivada, respectivamente en la Tabla V.I). Por otra parte, para el cambio en la polarizabilidad, los valores de los coeficientes de la primera derivada para el agregado H son de alrededor de una y media a dos veces a los de los valores del monómero, y negativos (-8×10^{-5} vs. 5×10^{-5} , respectivamente en la Tabla V.I).

Por otra parte, la región que describe la gaussiana G3 de la Gráfica A.I.3, puede atribuirse tanto a la agregación H, como a la absorción de alta energía de un agregado oblicuo. Sin embargo, la última opción posiblemente no es aplicable para nuestro material por las siguientes razones:

- Si se tratase de la absorción de alta energía de un agregado oblicuo, el pico G3 debería presentar una evolución temporal similar al pico G1, y no es el caso, tal como se aprecia al comparar la gráfica A.I.18 con la Gráfica A.I.3 apéndice A.I.
- El cambio en el momento dipolar ($\Delta\mu$) para la absorción de alta energía de un agregado oblicuo, debería de ser significativamente menor al doble, en comparación a $\Delta\mu$ del monómero. Sin embargo, $\Delta\mu$ para la transición descrita por G3 es 2.5 veces mayor que la correspondiente $\Delta\mu$ del monómero y deberían considerarse interacciones moleculares más complejas para un estudio más profundo.

De esta forma, se puede sugerir que los agregados H, correspondientes a G3, están presentes de forma independiente a los agregados J, correspondientes a G1.

- d) En la región de más alta energía (3.5 eV y superior, correspondiente a G4 en la gráfica A.I.3 del apéndice A.I) solamente es importante el cambio en la polarizabilidad, ya que únicamente se ajustó el término del coeficiente de la primera derivada, a pesar de que se obtuvo un incremento de dos órdenes de magnitud mayor en comparación de los coeficientes de los otros agregados. Debido a las limitaciones del intervalo de energía experimental, que en el caso de EAS no va más allá de 3.5 eV, no se puede obtener información confiable de la transición correspondiente a G4 y no tiene mucho sentido hacer un intento de interpretación.

V.I.2.2 Propiedades ópticas no lineales del derivado de floxina.

En esta parte se realiza el análisis del comportamiento de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden normalizada $\chi^{(3)}/N$, comparada con los espectros de absorción lineal y considerando la agregación en cada caso.

De la misma manera que en el caso del espectro de absorción lineal, el espectro del cambio en el coeficiente de absorción $\Delta\alpha$, obtenido de los datos experimentales de EAS, muestra varios picos y “hombros”, los cuales pueden ser una combinación de la primera y segundas derivadas [Gráfica A.I.10 del apéndice A.I]. La parte imaginaria de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden normalizada, $\text{Im}[\chi^{(3)}/N]$, presenta la misma tendencia, y, como resultado, el espectro del valor absoluto $\text{Abs}[\chi^{(3)}/N]$ presenta varios picos, principalmente a longitudes de onda de 550, 500, 470 y 400 nm. [Gráficas A.I.10 y A.I.11 del apéndice A.I] Estas longitudes de onda corresponden aproximadamente a las regiones del ajuste por deconvolución de gaussianas [Gráfica A.I.3] y pueden relacionarse entre sí de la siguiente manera:

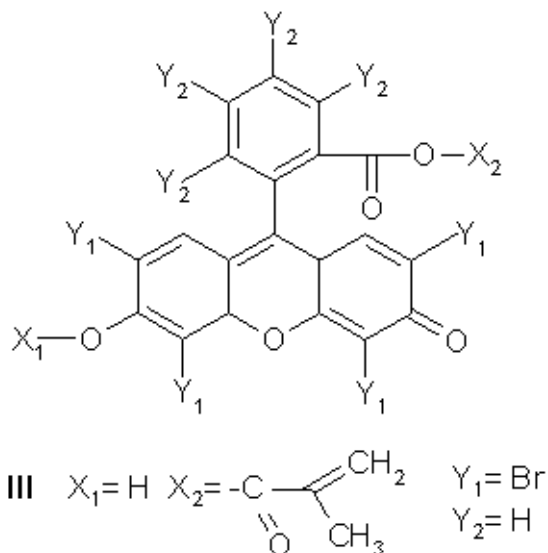
- Presencia de agregados J: G1 (región hasta 2.2 eV / 550 nm, $\text{Max Abs}[\chi^{(3)}/N] = 0.45 \times 10^{-32}$ esu);
 - Presencia de monómero: G2a, b & c (región 2.3-2.7 eV, alrededor de 500 nm, $\text{Max Abs}[\chi^{(3)}/N] = \sim 0.40 \times 10^{-32}$ esu);
 - Presencia de agregados H: G3 (2.7-3 eV, alrededor de 400 nm, $\text{Max Abs}[\chi^{(3)}/N] = \sim 0.30 \times 10^{-32}$ esu);
- Zona de alta energía: G4 (región superior a 3.5 eV, por debajo de 350 nm, $\text{Max Abs}[\chi^{(3)}/N] =$ desconocido.)

A pesar de que los valores de $\text{Max Abs}[\chi^{(3)}/N]$ son aproximadamente iguales entre cada región del espectro, y que no tienen una diferencia significativa entre uno y otro, la aparición de agregados J puede inducir un incremento en $\chi^{(3)}/N$, tal como se describe en otros estudios [4-7], donde existe un aumento significativo en el valor de $\chi^{(3)}/N$ cuando existe una gran "concentración" de agregados J de diferentes moléculas. Sin embargo, en estos estudios solamente se toma en cuenta la aparición casi exclusiva de agregados J y no de la presencia de una "mezcla" de agregados J (que tienden a desaparecer con el tiempo), agregados H y monómero en una misma muestra, como es el caso de nuestra molécula.

Si es el caso, aún cuando los agregados J tienden a desaparecer con el tiempo a temperatura ambiente y sin calentamiento, tal como se pudo verificar en la Gráfica A.I.18, se podría esperar que la agregación pueda controlarse, y de esta manera poder incrementar el valor de $\chi^{(3)}/N$ en la región de absorción de baja energía (hasta 2.2 eV, 550 nm), mediante ciclos de calentamiento-enfriamiento de la muestra a temperaturas cercanas a T_g de la matriz (PMMA en este caso), o incluso mantener la temperatura fija para alcanzar un estado "metaestable" de agregados J.

Si tomamos ahora en cuenta la estructura molecular del colorante, la sustitución de los grupos halógenos en diferentes posiciones del sistema aromático: bromuro en el anillo principal de estructura tipo antraceno, y cloruro en el anillo aromático superior, pueden propiciar una distribución no homogénea de la densidad electrónica en la molécula. Esta situación puede provocar un cambio no centrosimétrico tanto en la polarizabilidad como en el momento dipolar y puede provocar asimismo la aparición de agregados H y J, junto con una especie de enlaces de puente de hidrógeno, introducidos por los grupos -OH en los extremos del colorante que interacciones con la matriz de PMMA. En el caso de los agregados J, las moléculas se agregan de tal manera que sus momentos dipolares se cancelan mutuamente (esto es, alineadas de la siguiente forma: $\rightarrow \leftarrow$) y, como resultado, el cambio de polarizabilidad de la molécula es más importante para esta transición. Para el caso de los agregados H, no se puede determinar con exactitud alguna tendencia particular para $\Delta\mu$ o $\Delta\rho$.

V.I.3 Derivado de eosina.



Para este colorante, el espectro de absorción en película es muy similar al correspondiente de una disolución diluida de cloroformo, tal como se puso observar en la figura V.2. Después de calentar por largo tiempo a temperaturas cercanas a la T_g de la matriz de PMMA, se obtuvo un espectro de estado estable y se observó una tendencia a formar agregados J después de pasadas 5 horas de calentamiento, con una pequeña cantidad de agregados H y monómero, como se puede apreciar en el espectro de absorción lineal de la citada en la figura V.2 y, más detalladamente en el espectro de la dinámica de agregación de la gráfica A.I.17 del apéndice A.I. En ambos espectros se observa un pico de absorción muy definido, correspondiente a los agregados J, con un máximo de absorción a una longitud de onda de alrededor de 540 nm. Este pico de absorción es más evidente y estable que el correspondiente pico de absorción del derivado de floxina. Debido a que se trata de un compuesto con dobles enlaces, al calentarse por 5 h a $80^\circ C$ pudo haber polimerizado térmicamente, y por esa razón, el espectro de absorción cambia notablemente.

El espectro de $\Delta\alpha$, obtenido a partir de EAS (Gráfica A.I.13 del Apéndice A.I), muestra un perfil más marcado de segunda derivada, lo que puede representar un cambio más significativo en el momento dipolar y un valor de $\chi^{(3)}/N$ mayor en la región del espectro donde aparecen los agregados J (Gráfica A.I.14 del Apéndice A.I). De esta forma, tomando en cuenta el ajuste por derivadas del espectro de absorción lineal (Gráfica A.I.6 del Apéndice A.I) y comparándolo con el espectro de $\Delta\alpha$, obtenido a

partir del espectro de EAS (Gráfica A.I.13 del Apéndice A.I) los coeficientes de la segunda derivada para las gaussianas G1 y G2 tuvieron el mayor peso para el derivado de eosina (aunque de un valor muy pequeño: $3-4 \times 10^{-7}$). Este hecho representa una pequeña contradicción con los argumentos enunciados en el párrafo anterior (un perfil más marcado en la segunda derivada supondría un cambio mayor en el momento dipolar) y en realidad el cambio en la polarizabilidad es mayor que el correspondiente en el momento dipolar para este compuesto. Para este caso, ya que existe una cantidad mínima de agregados H y poca cantidad de monómero, es posible que el coeficiente de la primera y segunda derivadas se fijen en un valor de cero para las gaussianas correspondientes a los agregados H (G4 - G6), o a un valor muy bajo, y se verificó que para el ajuste el cambio era mínimo. Por otra parte, en la región de aparición del monómero (correspondientes a G3a y G3b), los coeficientes de la segunda derivada se fijaron en cero y la única transición importante para esta región corresponde a un cambio en la polarizabilidad. Se pudo observar que el coeficiente para la primera derivada de G1 (agregado J) tiene casi el mismo valor que G3a (monómero): -2.5×10^{-6} y -2×10^{-6} , respectivamente. Por otra parte, de forma similar, los correspondientes coeficientes para la primera derivada de G2 (agregado J) tiene el mismo valor que G3b (monómero): -8×10^{-6} . Este resultado nos hace pensar que el agregado J de G1 corresponde a un agregado del monómero G3a y el agregado J de G2 corresponde a un agregado del monómero G3b. En los agregados tiene peso el componente del cambio en la polarizabilidad con influencia del cambio en el momento dipolar. En el monómero, la única transición importante es el cambio en la polarizabilidad.

Analizando las propiedades NLO, el valor máximo de $\text{Abs}[\chi^{(3)}/N]$ se encuentra a la misma longitud de onda (540 nm) donde se verifica la aparición de agregados J [Gráfica A.I.13 del Apéndice A.I]. Este valor máximo es de alrededor del doble que el correspondiente para el derivado de floxina y 3.5 veces que el del derivado de fluoresceína: $[0.85 \times 10^{-32}$ esu para eosina, 0.45×10^{-32} esu para floxina y 0.24×10^{-32} esu para fluoresceína, aun cuando éste último no presente agregados J]. La sustitución de grupos bromuro en los extremo de los anillos principales tipo antraceno del colorante, induce una densidad electrónica más “localizada” en la estructura principal, y un arreglo diferente por interacciones posibles con la matriz polimérica, lo que causa un predominio de agregados J. La posible geometría de esta agregación J

es la de “cabeza-cola” ($\rightarrow\rightarrow$), lo que podría explicar el desplazamiento batocrómico hacia el rojo, a mayor longitud de onda en el espectro de absorción lineal [8,9].

V.I.4 Resumen y comparación entre derivados de xantenos.

El derivado de floresceína aparece principalmente como monómero en película y el espectro de $\Delta\alpha$, obtenido a partir de EAS, representa en su perfil la combinación lineal de la primera y segunda derivadas del espectro de absorción lineal (Gráfica A.I.7 del Apéndice A.I). En este caso, el cambio en la polarizabilidad representa la transición más importante, debido probablemente al hecho que el colorante no tiene sustitución de ningún halógeno en los anillos aromáticos, sino solamente contiene grupos funcionales hidroxilo, carbonilo y cetona en los extremos de la molécula. Esta sustitución supondría un cambio poco significativo en el momento dipolar, que provoca una pobre tendencia a formar agregados, ya sea en disolución o en película, tal como se puede observar en la Figura V.I. El valor máximo de $Abs[\chi^{(3)}/N] = 0.24 \times 10^{-32}$ esu se encuentra a la misma longitud de onda de máxima absorción lineal (460 nm).

El derivado de floxina representó el compuesto más difícil de analizar, ya que el espectro de absorción lineal mostró varios “hombros” o transiciones, lo cual puede identificarse como una combinación de agregados J y H (que pueden incluir agregados oblicuos), junto con monómero [Figura V.3 y Gráficas A.I.3 y A.I.21 del Apéndice A.I]. Se necesitó un ajuste con mayor número de gaussianas para el ajuste de derivadas de espectro de absorción lineal al espectro de EAS, que era más complejo que el de los otros colorantes, conteniendo asimismo varios picos y hombros (Gráfica A.I.3 del Apéndice A.I). En este caso, la deconvolución en seis funciones gaussianas del espectro de absorción lineal se verificó exitosa. La primera y segunda derivadas de estas funciones se ajustaron satisfactoriamente al espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS [Gráfica A.I.4 del Apéndice A.I]. Las regiones de energía baja e intermedia (de 2 a 3 eV), corresponden a las regiones donde se presentan los agregados J y H y monómero, mientras que el ajuste no fue tan exacto para la región de alta energía (mayor a 3 eV). Los agregados J se identificaron en la región de baja energía y propiciaron un pequeño aumento del valor de $Abs[\chi^{(3)}/N]$ (Gráfica A.I.12 del Apéndice A.I), a pesar de no ser tan estables y presentar una tendencia a desaparecer con el tiempo a temperatura ambiente y sin calentamiento, tal como se pudo observar en la

Gráfica A.I.21 del Apéndice A.I. El hecho de que estos agregados J aparecieran solamente después del calentamiento, nos hace pensar en un posible control de la agregación, y por consiguiente, en un control del valor máximo de $Abs[\chi^{(3)}/N]$, al calentar la muestra hasta temperaturas cercanas a T_g de la matriz polimérica (PMMA en este caso) después de que el material se haya relajado y los agregados J hayan desaparecido. Otra posibilidad consiste en fijar la temperatura para lograr un sistema metaestable de agregados J y tener así un valor alto de $Abs[\chi^{(3)}/N]$ y constante. La sustitución con grupos funcionales cloruro y bromuro en los anillos aromáticos de este colorante provoca una densidad electrónica distribuida de forma poco homogénea dentro de la molécula. Este hecho puede inducir un cambio no centrosimétrico en la polarizabilidad y en el momento dipolar, que asimismo provoque la aparición de los agregados J y H y un espectro de EAS bastante complejo. Existe la posibilidad de que se presenten interacciones del tipo puente de hidrógeno, introducidas por los grupos -OH de los extremos del colorante con la matriz de PMMA. En el caso de los agregados J, se piensa que las moléculas se agregan de tal manera que sus momentos dipolares se cancelan mutuamente ($\rightarrow \leftarrow$) y, como resultado, el cambio de polarizabilidad de la molécula es más importante para esta transición. Para el caso de los agregados H, no se puede determinar con exactitud alguna tendencia particular para $\Delta\mu$ o $\Delta\rho$.

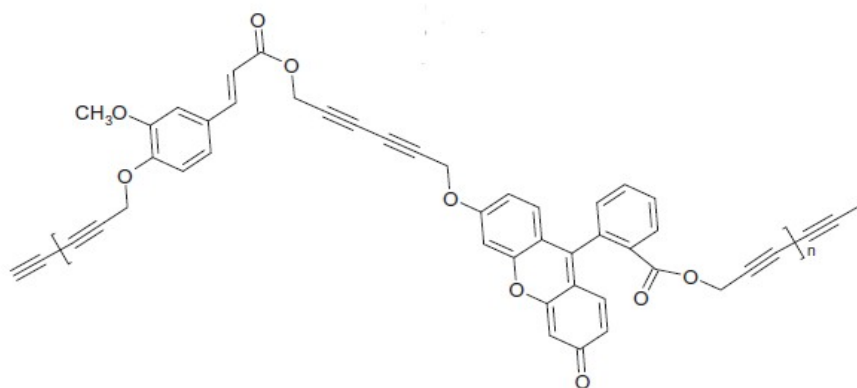
El derivado de eosina forma agregados J estables después de calentar las películas a temperaturas cercanas a T_g de la matriz polimérica, con la aparición de pequeñas cantidades de agregados H y monómero (figura V.2 y Gráfica A.I.20 del Apéndice A.I). El pico de absorción de los agregados J en este derivado de eosina es más evidente y estable que el del derivado de floxina. El espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS también muestra un perfil de segunda derivada más marcado (Gráfica A.I.13 del Apéndice A.I), y representa una mayor dependencia del cambio en el momento dipolar de la molécula y un valor de $\chi^{(3)}/N$ mayor en la región de aparición de los agregados J. Aunque la primera condición propiamente no se alcanza, el valor máximo de $Abs[\chi^{(3)}/N]$ (Gráfica A.I.15 del Apéndice A.I) aparece a la misma longitud de onda de la aparición de los agregados J (540 nm) y tiene un valor de alrededor del doble del correspondiente $Abs[\chi^{(3)}/N]$ del derivado de floxina. Los grupos funcionales bromuro en los extremos de este colorante inducen una densidad electrónica más localizada en la estructura principal y un arreglo en la matriz polimérica que propicia la formación de agregados J.

En general, se pudo verificar que si el componente de la primera derivada es el dominante, lo que sugiere un mayor cambio en la polarizabilidad entre el estado base y excitado de la molécula, se induce una mayor respuesta óptica no lineal de tercer orden, probablemente debida a una longitud de conjugación mayor, como se pudo verificar para el derivado de eosina. La presencia de cloro tiene una influencia importante en el cambio en el momento dipolar entre el estado base y excitado de la molécula, induciendo probablemente una mayor distribución de carga en el anillo aromático que contiene estos sustituyentes, lo que resulta en cierta asimetría en la molécula, como se pudo verificar en los espectros de absorción lineal y de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS más complejos para el derivado de floxina.

Por último, en la tabla V.I se presentan todas las propiedades de los ajustes de la deconvolución de cada gaussiana en los espectros de absorción lineal y de EAS (Gráficas A.I.1 a A.I.6 del Apéndice A.I) y sus respectivos valores de $Abs[\chi^{(3)}/N]$ (Gráficas A.I.9, A.I.12 y A.I.15 del Apéndice A.I) a las longitudes de onda correspondientes a cada transición, para comparación más directa.

V.II Copolímero con fluoresceína y cinamato.

Para este material, cuya estructura química se muestra en el Esquema 2, se ilustra el espectro de absorción lineal del polímero sobre un sustrato de cuarzo en la figura V.11, que se utilizó para las mediciones de elipsometría, ya que el modelo de ajuste en sustrato de vidrio con ITO es demasiado complejo. En la figura V.12 se muestra el espectro del cambio en el coeficiente de absorción obtenido por EAS para un voltaje aplicado de 28 V en una muestra con un espesor de 643 nm.



Esquema 2: Estructura química del copolímero de fluoresceína y cinamato.

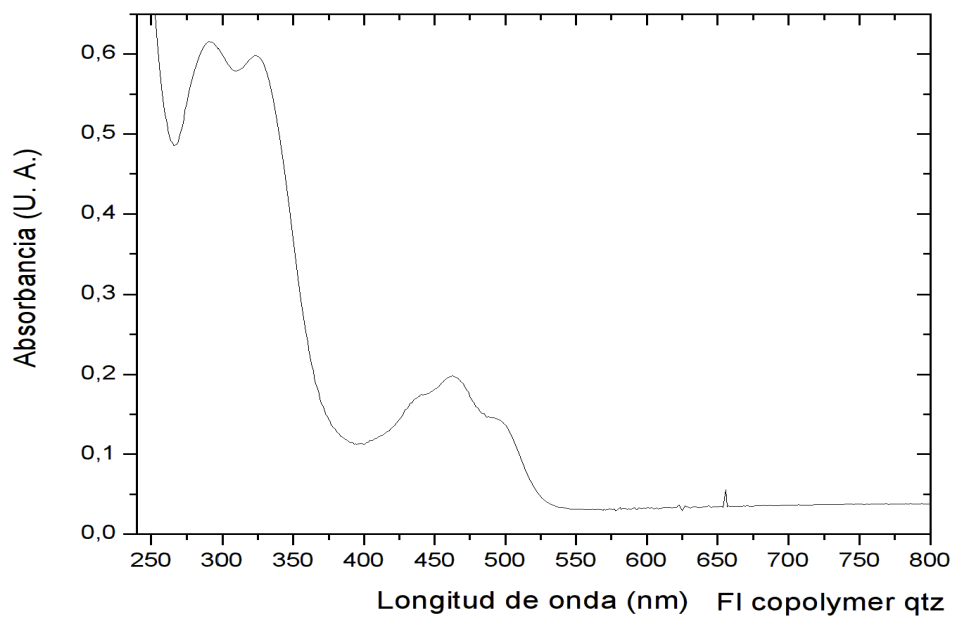


Figura V.11: Espectro de absorción lineal del copolímero de fluoresceína y cinamato sobre un sustrato de cuarzo.

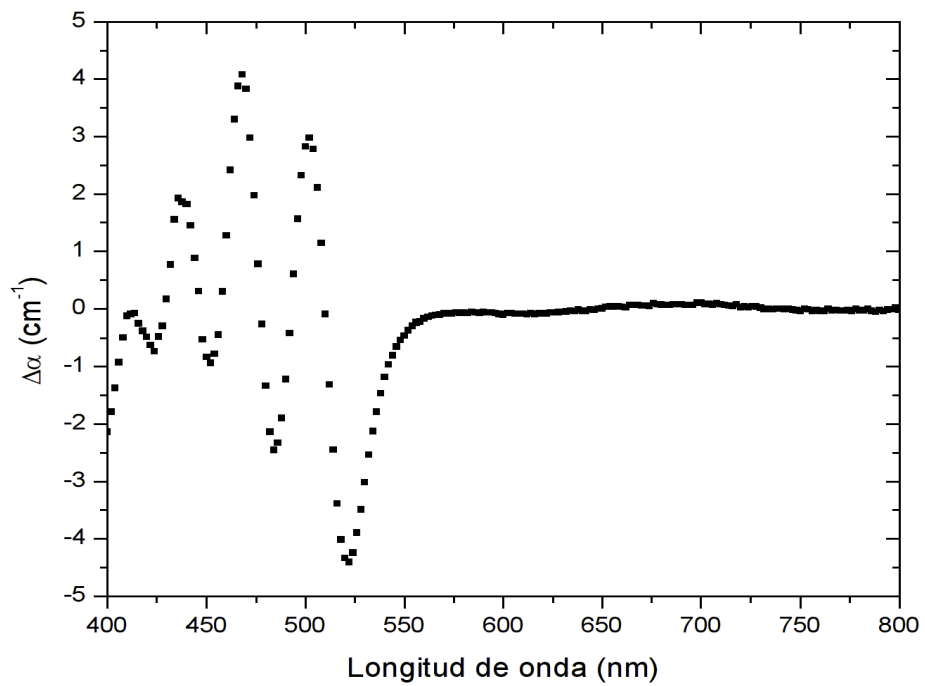


Figura V.12: Cambio en el coeficiente de absorción $\Delta\alpha$, obtenido por EAS, de una película de copolímero de fluoresceína y cinamato sobre un sustrato de vidrio con ITO, para un voltaje aplicado de 28 V.

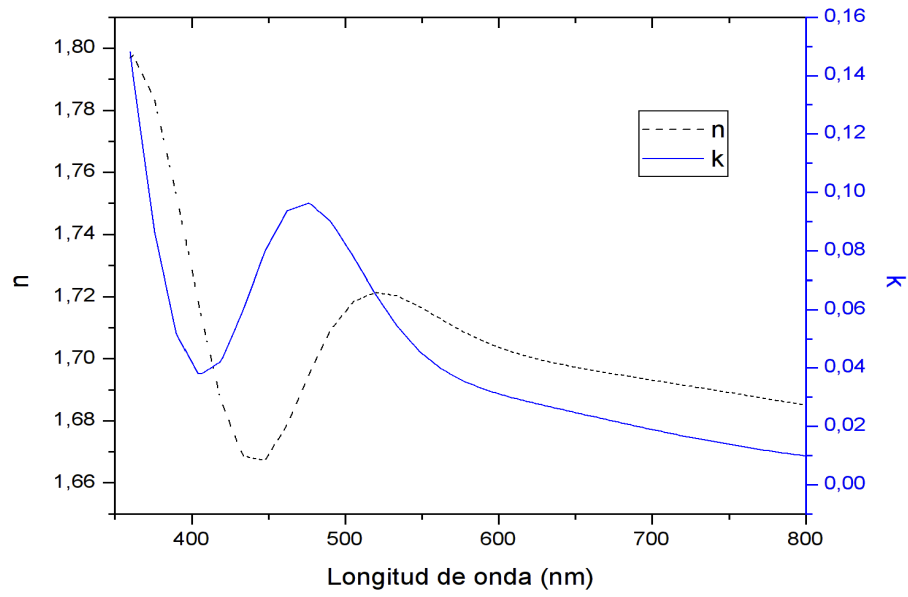


Figura V.13: Propiedades ópticas del copolímero de fluoresceína y cinamato obtenidas por elipsometría.

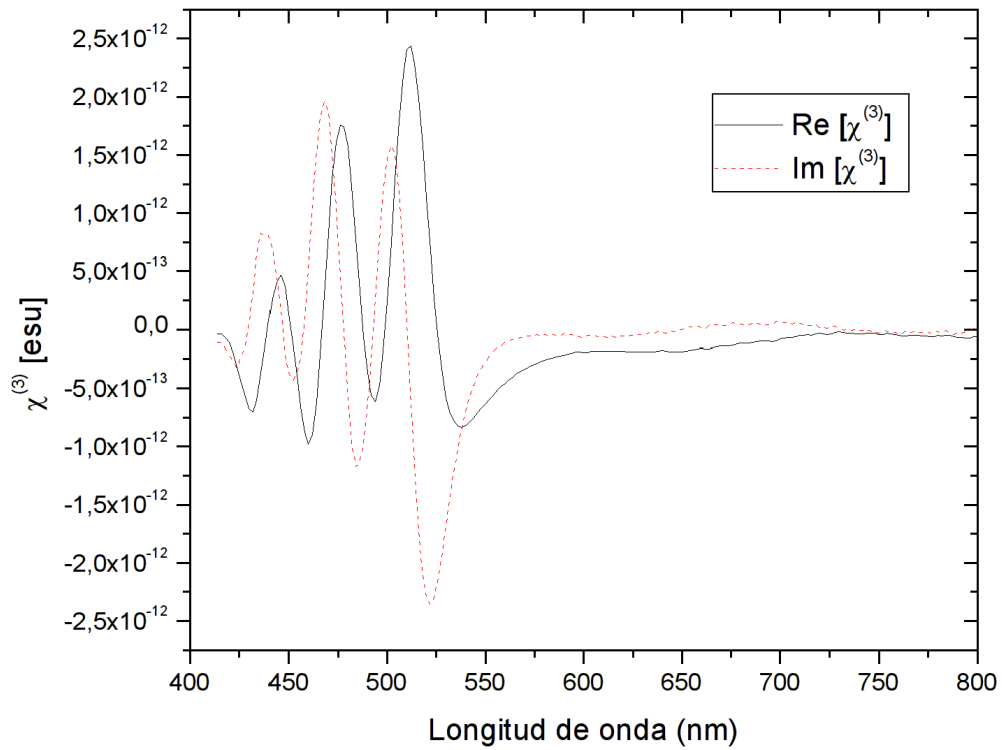


Figura V.14: Parte real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ para el copolímero con fluoresceína y cinamato obtenidas por EAS.

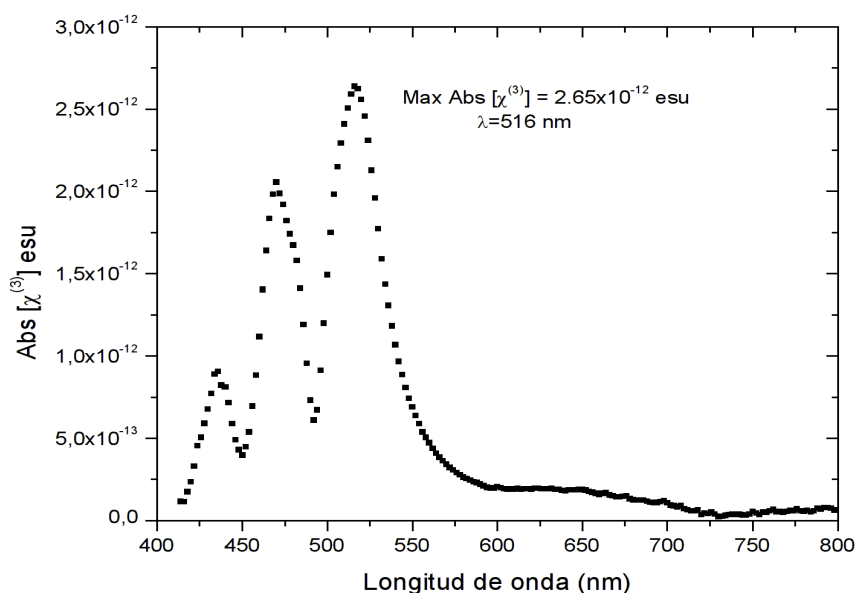


Figura V.15: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ para el copolímero con fluoresceína y cinamato obtenido por EAS.

En las figuras V.13 a V.15 se muestran, en orden, las propiedades ópticas determinadas por elipsometría, la parte real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ y el valor absoluto de $\chi^{(3)}$, respectivamente, para el copolímero con fluoresceína y cinamato.

Se pudo observar que el material muestra varios picos de absorción y se considera que el colorante dipropargilfluoresceína existe como agregado H dentro de toda la cadena, por la forma del espectro de absorción y longitudes de onda de absorción máxima, tal como se observa para el espectro de la figura V.11. También se observa una tendencia mayor a la forma de primera derivada en el espectro de $\Delta\alpha$, obtenido por EAS, que indica la formación de agregados H y una mayor influencia del cambio de polarizabilidad en las transiciones, tal como se muestra en la figura V.12, aunque se verifican diversas transiciones, correspondientes a cada pico de absorción.

Se obtuvo un valor máximo de $\text{Im} [\chi^{(3)}] = 2.5 \times 10^{-12}$ esu, el cual resulta en cerca de dos órdenes de magnitud mayor en comparación de los valores de $\text{Im} [\chi^{(3)}]$ (0.04×10^{-12} esu) para el derivado de fluoresceína disperso en PMMA. Este resultado es de esperarse, ya que la concentración del colorante en el polímero es de 45% p/p, mientras que la concentración de los colorantes dispersos en PMMA no va más allá de 5% p/p. Por lo tanto, la concentración del cromóforo es un factor importante para el valor de $\chi^{(3)}$. Debido a que la estructura del cromóforo no contiene protones de fenol ni

grupos fenolato, no existe una disociación a estructuras iónicas y, por lo tanto, se determina la contribución electrónica de $\chi^{(3)}$ solamente.

V.III Polímeros con colorante RD-19

V.III.1 Medición de parámetros de orientación con espectroscopía UV.

Un primer factor a considerar para estos materiales es la disminución de la absorbancia debida a la orientación de los cromóforos por descarga corona [10,11]. Se pueden conocer fácilmente los parámetros de orientación de una muestra orientada utilizando el siguiente modelo [12]:

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

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, que se obtienen por espectrofotometría UV-visible. En algunas películas, se realiza simultáneamente la orientación por descarga corona y la irradiación con luz UV con el propósito de reticular fotoquímicamente los polímeros, ya que contienen grupos diacetilenos en la cadena principal, susceptibles de entrecruzamiento, tal como se describió en la Sección IV.2. Se verificó la reticulación al intentar disolver la película una vez entrecruzada, utilizando NMP o DMF (disolventes en los que es soluble el polímero sin reticular), resultando imposible remover el polímero del sustrato, a diferencia de las películas que no se sometieron a ese tratamiento [13-15]. Al igual que en las muestras orientadas, se utilizó espectrofotometría UV-visible en las películas entrecruzadas para verificar cambios de absorción después de orientar y reticular.

Las figuras V.16 a V.19 muestran el espectro de absorción para las muestras de cada isómero antes de orientar, después de orientar y después de orientar y reticular simultáneamente con luz UV con una intensidad de 5.8 mW/cm² durante 3 minutos durante la isoterma de orientación con el campo eléctrico aplicado durante la descarga corona.

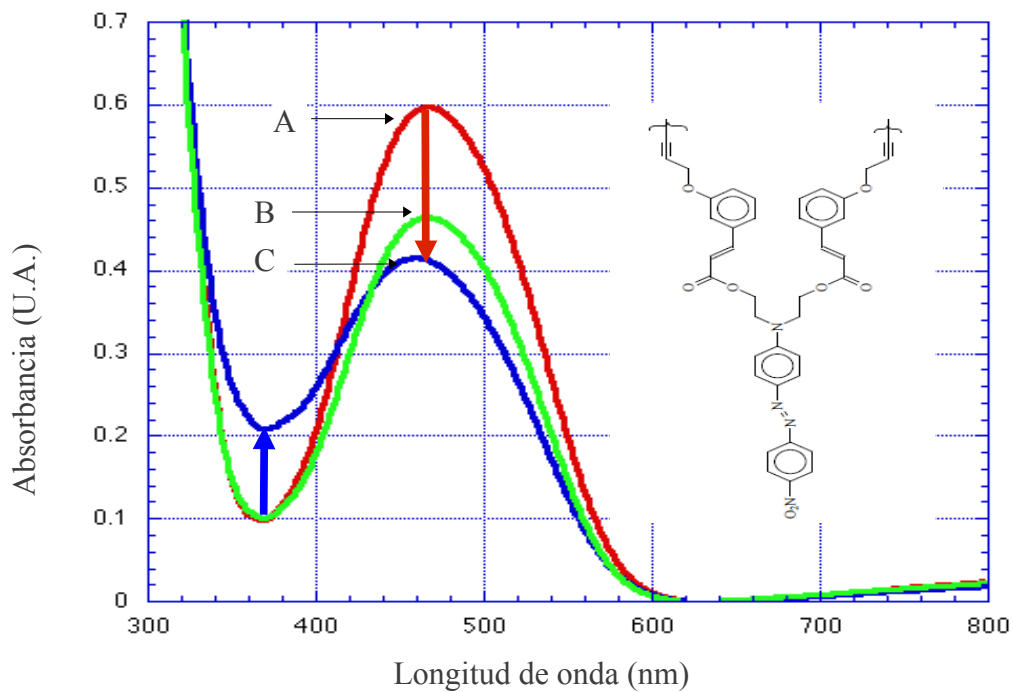


Figura V.16 Espectro de absorción del isómero m-cinamato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada. La flecha descendente indica reorientación de cromóforos debida a la descarga corona [$\phi = 1 - (0.41/0.6) = 0.28$]. La flecha ascendente sugiere fotoisomerización trans-cis.

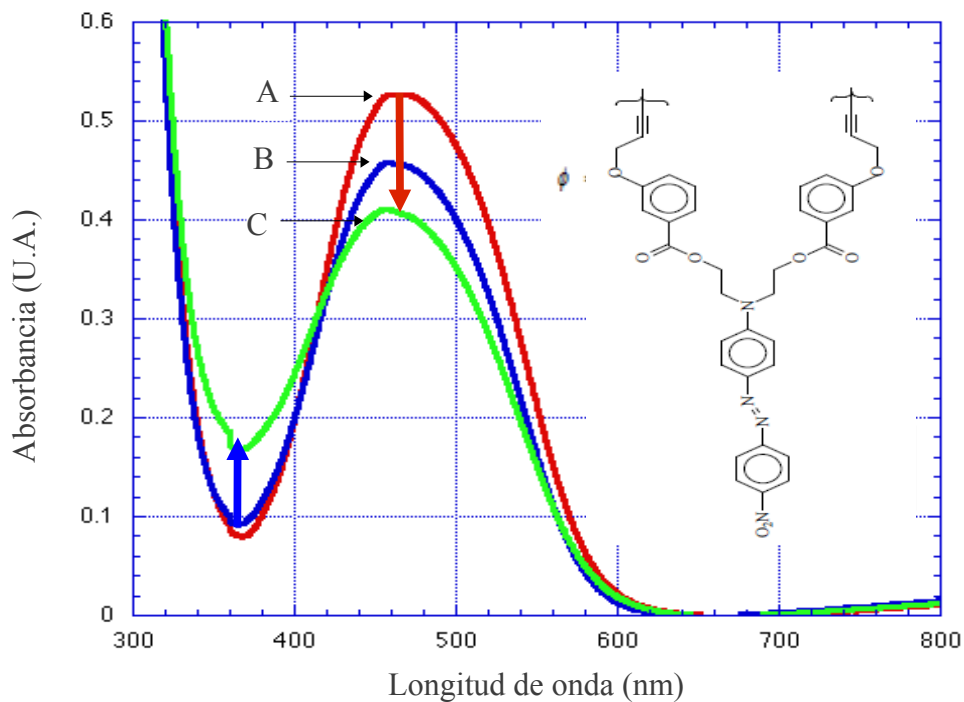


Figura V.17 Espectro de absorción del isómero m-benzoato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada. La flecha descendente indica reorientación de cromóforos debida a la descarga corona [$\phi = 1 - (0.41/0.54) = 0.22$]. La flecha ascendente sugiere fotoisomerización trans-cis.

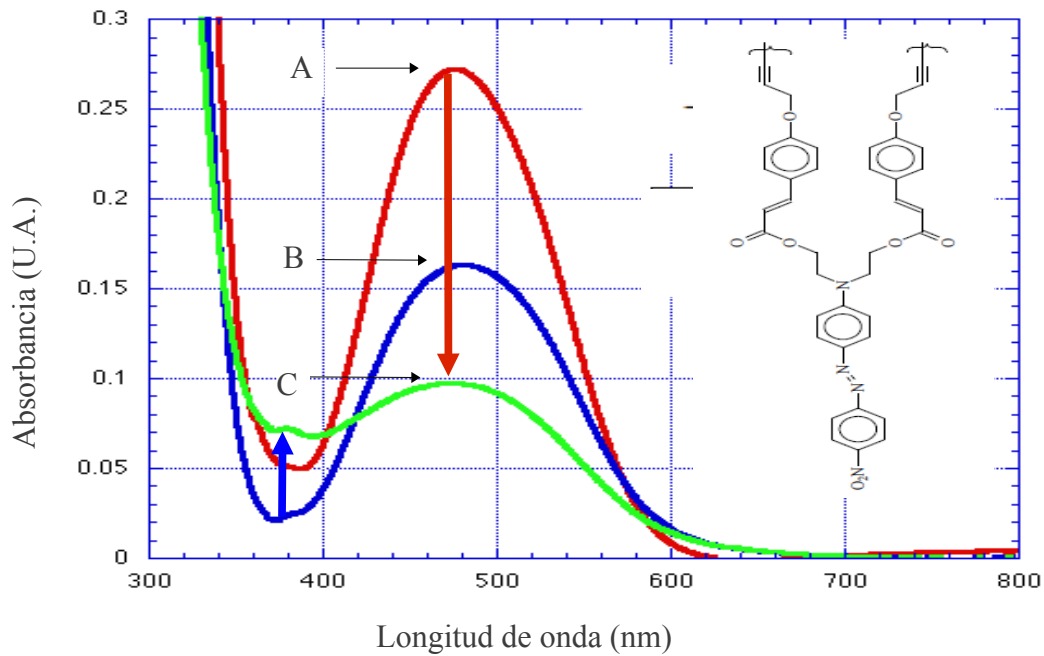


Figura V.18: Espectro de absorción del isómero p-cinamato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada. La flecha descendente indica reorientación de cromóforos debida a la descarga corona [$\phi = 1 - (0.16/0.27) = 0.41$]. La flecha ascendente sugiere fotoisomerización trans-cis.

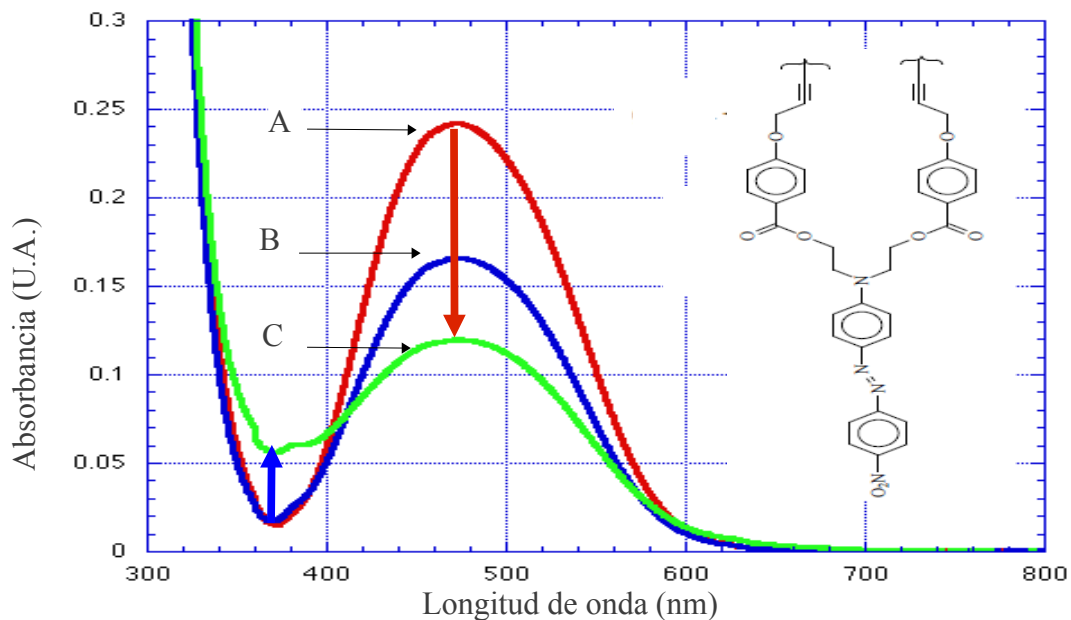


Figura V.19: Espectro de absorción del isómero p-benzoato orientado y reticulado. A: Muestra sin orientar; B: Muestra sólo orientada; C: Muestra orientada y entrecruzada. La flecha descendente indica reorientación de cromóforos debida a la descarga corona [$\phi = 1 - (0.24/0.17) = 0.29$]. La flecha ascendente sugiere fotoisomerización trans-cis.

En todos los espectros se pudo observar un desplazamiento hipsocrómico a longitudes de onda cercanas a 450 nm, tanto para las muestras sólo orientadas como para las muestras entrecruzadas, en comparación de la absorción de las muestras sin orientar. En la región de longitud de onda de 370 nm se observa un desplazamiento hipercrómico para las muestras entrecruzadas, pero no para las muestras sólo orientadas.

La disminución de la absorción se puede entender por la reorientación de los cromóforos con la descarga corona. Para explicarlo se utilizarán los diagramas de las figuras V.20 y V.21. En el caso del diagrama de la figura V.20, las coordenadas **x, y, z** corresponden a las coordenadas moleculares. El ángulo θ mide la inclinación del momento dipolar del estado base del cromóforo (y del cromóforo mismo) con respecto a la dirección del campo eléctrico estático DC que se utiliza para la orientación por descarga corona E_0 , normal al plano de la película **XY** (dirección **Z** en coordenadas del laboratorio).

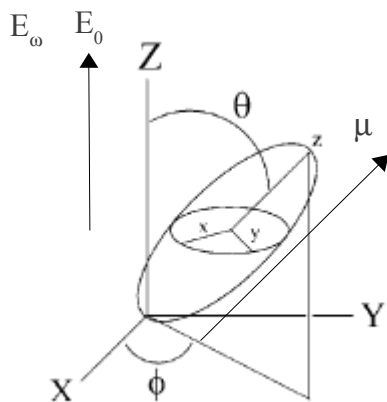


Figura V.20. Coordenadas de laboratorio (X, Y, Z) y coordenadas moleculares (x, y, z) de un cromóforo en una película. El momento dipolar de la molécula (μ) es paralelo al eje molecular z. El campo eléctrico de la descarga corona E_0 y el campo óptico de la luz incidente E_ω se propagan a lo largo de la dirección Z, perpendicular al plano de la película XY. Adaptada de [16].

Se puede definir una energía orientacional del cromóforo **W**, utilizando las coordenadas del sistema que se acaban de definir, $\mathbf{W} = -\mu E_0 \cos\theta$ [17]. Cuando se aplica la descarga corona, existe una interacción del campo eléctrico E_0 , aplicado a lo largo del eje **Z**, con el momento dipolar permanente del cromóforo μ , el cual rota para alinearse en la dirección de E_0 , por lo que el ángulo θ disminuye. Así, la simetría macroscópica del sistema molecular se rompe, dando lugar a una función de distribución orientacional de Maxwell-Boltzmann $f(\Omega) \propto \exp(-W/kT)$ [11,18,19], donde **k** es la constante de Boltzmann y **T** es la temperatura del proceso de orientación. Esta función incluye términos térmicos y eléctricos, que son las variables

que se modifican durante el proceso de la descarga corona e indica la distribución estadística de dirección de la orientación.

Si ahora se considera que se hace incidir luz sobre la película para medir su absorción, el campo óptico E_{ω} en la figura V.20 puede propagarse en dirección paralela al campo eléctrico estático de la descarga corona E_0 . De esta forma, la proyección del momento dipolar molecular en el plano de la película XY provoca la absorción. Como el ángulo θ disminuye como consecuencia de la orientación, también disminuye la absorción de la luz incidente propagándose en dirección normal a la película, y la función $f(\Omega)$ tiende a aumentar hacia la misma dirección. Cuando la orientación del cromóforo es completamente paralela a la dirección del campo de la descarga ($\theta=0^\circ$, o en otras palabras cuando se igualan las coordenadas moleculares y macroscópicas $x=X, y=Y, z=Z$), la absorción de la luz será mínima, la orientación máxima y se tendrá un estado de orientación "ideal" con la función de distribución $f(\Omega)$ alcanzando también un valor máximo hacia esa dirección, ya que $\cos(0^\circ)=1$. De forma contraria, cuando el cromóforo se encuentra orientado aleatoriamente, la función de distribución tiende a disminuir. El caso límite se alcanza cuando el cromóforo está orientado de forma totalmente paralela al plano XY de la película y totalmente perpendicular al campo eléctrico y óptico ($\theta=90^\circ$, las coordenadas moleculares y macroscópicas son ortogonales entre sí). En este caso, la proyección del momento dipolar molecular en el plano de la película XY , que provoca la absorción, alcanza un máximo. Al mismo tiempo, la función de distribución $f(\Omega)$ hacia la dirección de propagación del campo eléctrico y óptico llega a un valor mínimo de 1, ya que $\cos(90^\circ)=0$.

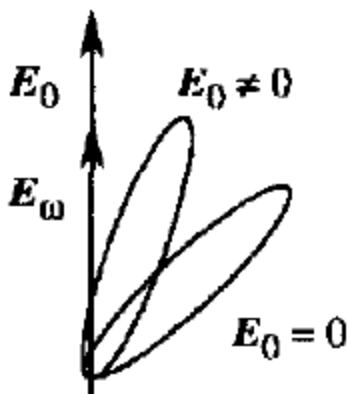


Figura V.21. Dibujo simplificado del cromóforo interactuando con el campo eléctrico estático de la descarga corona E_0 y el campo óptico de la luz E_{ω} , que se utiliza para determinar la absorción. Adaptada de [10].

La figura V.21 ilustra de una forma similar la descripción anterior, pero considerando el efecto de valores diferentes de la magnitud del campo eléctrico estático de la

descarga corona. Cuando no se aplica el campo eléctrico estático de la descarga corona ($E_0=0$), el cromóforo tiene un arreglo estadístico aleatorio (favorecido en cualquier dirección) y, en conjunto, la absorción de la luz será mayor, ya que la proyección del momento dipolar molecular en el plano de la película **XY** será también mayor. Si posteriormente se aplica el campo eléctrico estático de la descarga corona ($E_0 \neq 0$), el cromóforo tiende a orientarse en dirección del campo y la proyección del momento dipolar molecular en el plano de la película **XY** será menor y como consecuencia la absorción disminuirá [10,12,20].

Además de la orientación por la descarga corona, también puede presentarse una subsecuente disminución en la absorción como consecuencia de fotodegradación (photobleaching) cuando se induce el entrecruzamiento por irradiación con luz UV [16,21]. En este caso, la luz UV provoca la excitación del oxígeno del aire, que originalmente se encuentra en estado triplete, al estado singulete excitado, que es muy reactivo y estable. El oxígeno singulete ataca con facilidad al cromóforo, destruyéndolo, y se observa un desplazamiento hipsocrómico en el espectro de absorción como resultado. La degradación del cromóforo hace que disminuyan en consecuencia las susceptibilidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ tal como se discute más adelante.

La fotoisomerización trans-cis al parecer es inevitable, aunque los mecanismos no son claros, ya que normalmente esta isomerización es reversible [22]. En nuestro caso no pudo observarse esta reversibilidad, ya que una vez entrecruzada la película con luz UV, el desplazamiento hiperocrómico en la región de longitud de onda cercana a 370 nm no desaparecía a tiempos largos.

Para intentar explicar esta irreversibilidad, aunque es un poco arriesgado, puede encontrarse una analogía con los mecanismos fotomecánicos de flexión [23] y de formación de relieves en forma de franjas sobre la superficie de películas de polímeros que contienen cromóforos azo como grupos funcionales colgantes en una cadena lineal [24,25]. En ambos casos, se induce la fotoisomerización trans-cis del grupo azo para provocar los citados efectos fotomecánicos. En el caso de la flexión, la contracción de la superficie sólo se logra a temperaturas mayores a T_g del polímero e irradiando luz de longitud de onda de 360 nm para lograr la fotoisomerización (y el efecto fotomecánico) durante 90 segundos, siendo reversible si se irradia de nuevo con luz de $\lambda=450$ nm. Para la formación de relieves sobre la superficie de la película,

el patrón se fabrica irradiando durante pocos segundos con luz polarizada de un láser de argón ($\lambda=488$ nm) de forma no homogénea. Estos patrones resultan reversibles y los cromóforos retornan a su estado original si el tiempo de irradiación con el láser es corto. Sin embargo, el patrón de franjas puede hacerse irreversible si el tiempo de irradiación es bastante más largo (algunos minutos) y si se fija la fotoisomerización trans-cis, con el subsecuente efecto fotomecánico, al irradiar simultáneamente con luz UV a 80°C para inducir un entrecruzamiento fotoquímico [26].

Los autores pudieron verificar que las franjas entrecruzadas con luz UV no desaparecían aún calentando el material por tiempos largos a temperaturas superiores a T_g , en contraste con películas en las que no se utilizó el entrecruzamiento fotoquímico. En nuestro caso, las condiciones en que se realiza la reticulación fotoquímica con luz UV, son similares a las que se utilizan para inducir y fijar los efectos fotomecánicos, por lo que puede sugerirse que la fotoisomerización cis-trans que se observa en todos los espectros de absorción, puede también fijarse como consecuencia de la irradiación con luz UV para entrecruzar las películas con el cromóforo RD-19.

V.III.2 Propiedades NLO de segundo y tercer orden

Como primer paso debe asegurarse la funcionalidad con el voltaje de las mediciones de EAS. En la figura V.22 se ilustra la variación de la señal de EAS como función del voltaje externo aplicado en una muestra del isómero m-benzoato sin orientar, para la determinación de $\chi^{(2)}$. Se invirtió la polaridad de los electrodos para verificar la reproducibilidad y pudo observarse que la señal es simétrica.

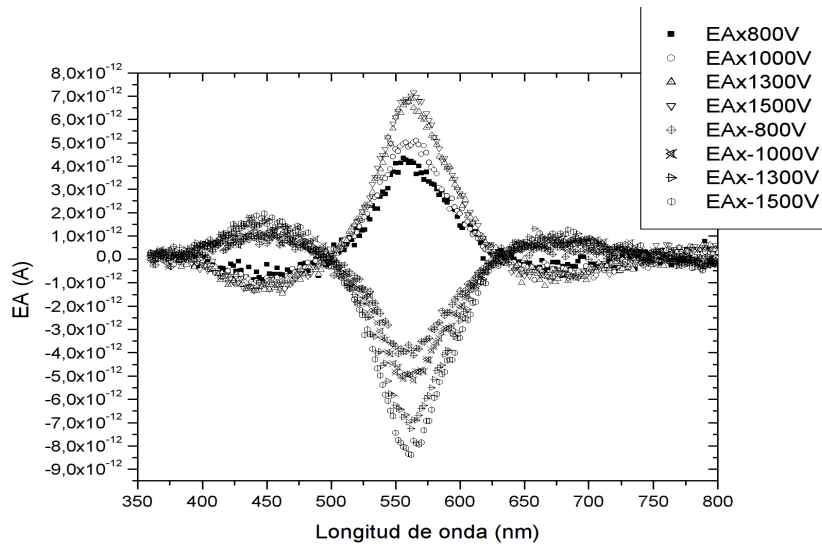


Figura V.22. Espectro de EAS para diferentes voltajes aplicados en una muestra de m-benzoato sin orientar.

Con el fin de conocer si realmente se está determinando $\chi^{(2)}$, en la figura V.23 se muestra la verificación de la funcionalidad lineal de la señal máxima de EAS con el voltaje externo aplicado, para de la muestra de m-benzoato sin orientar de la Figura V.22. En este y los demás isómeros se pudo establecer sin duda la funcionalidad lineal, con lo que se aseguraba la medición de $\chi^{(2)}$.

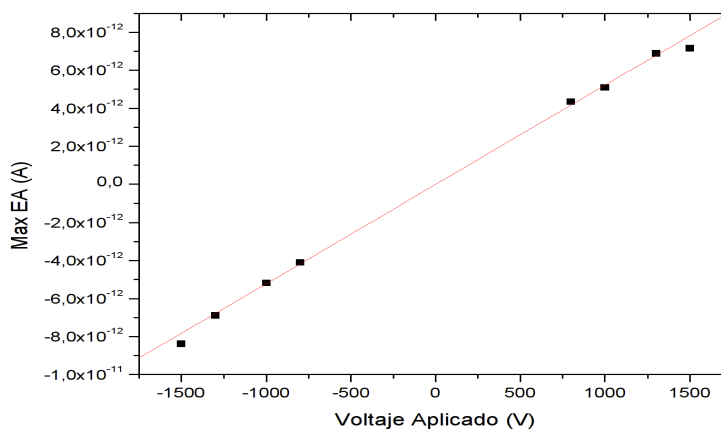


Figura V.23: Verificación de la funcionalidad lineal de la señal de EAS con el voltaje aplicado, para obtener $\chi^{(2)}$, de la muestra m-benzoato sin orientar de la figura V.22.

Para la determinación de $\chi^{(3)}$, la verificación de la funcionalidad de la señal de EAS con el voltaje externo aplicado debe ser cuadrática. Con el propósito de asegurar la medición de $\chi^{(3)}$, se presenta en la Figura V.24 el espectro de EAS de una muestra de

p-benzoato reticulada y en la Figura V.25 la verificación de la funcionalidad cuadrática con el voltaje aplicado.

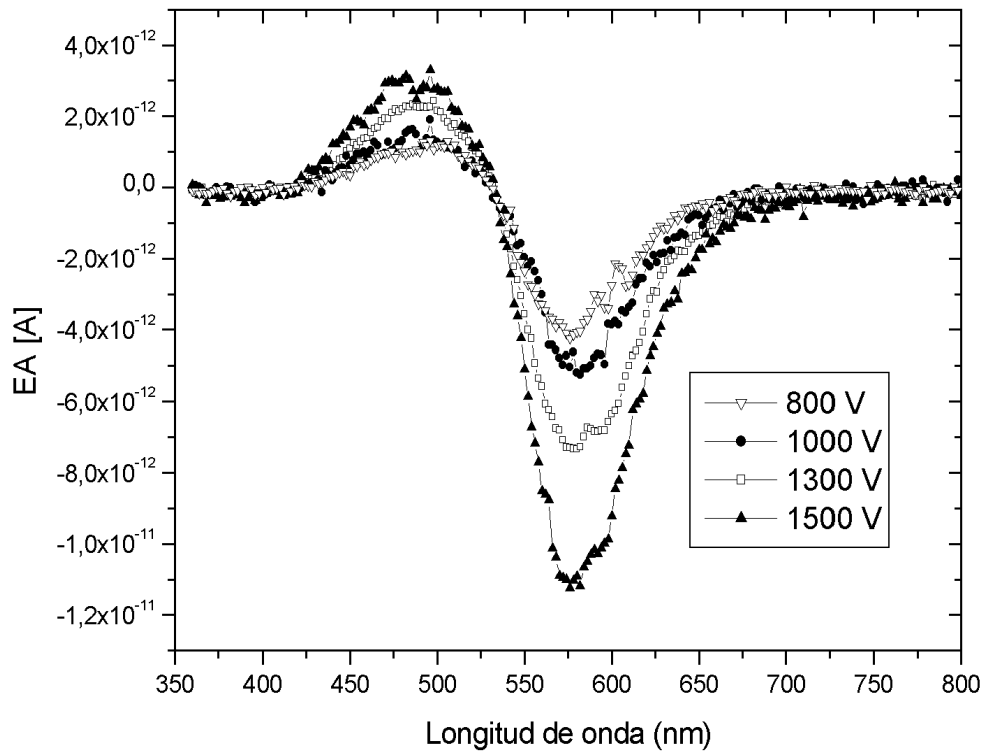


Figura V.24. Espectro de EAS para diferentes voltajes aplicados en una muestra de p-benzoato orientada y entrecruzada.

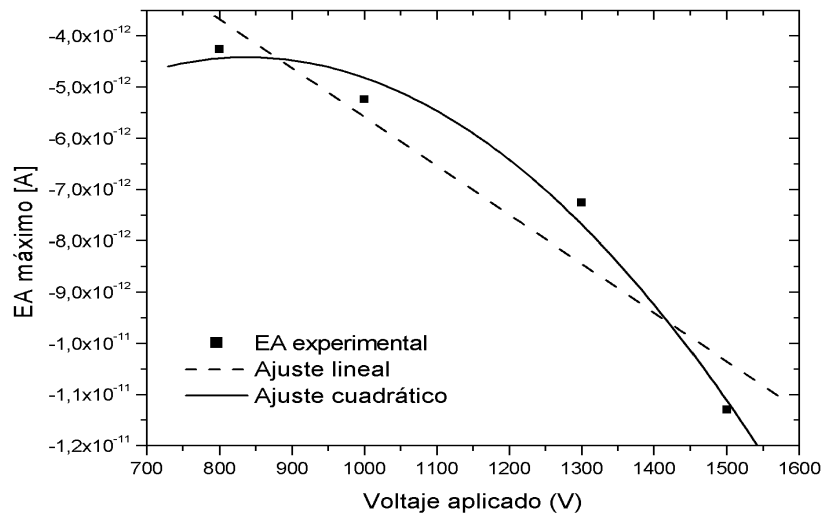


Figura V.25. Verificación de la funcionalidad cuadrática de la respuesta EAS con diferentes voltajes aplicados en una muestra de p-benzoato orientada y entrecruzada.

En la Figura V.24 no se muestran los valores de EAS a voltajes “negativos” (es decir, cambiando la polaridad de los electrodos), ya que la mayoría de las muestras se inutilizaron después de las primeras mediciones de $\chi^{(3)}$ y/o $\chi^{(3)}$ por someterse a campos eléctricos intensos durante largos períodos de tiempo.

Pudo observarse que las muestras sin orientación presentan cierta respuesta no lineal de segundo orden “intrínseca”, es decir, se favorece cierto arreglo no centrosimétrico desde la fabricación de la película, sin la necesidad de orientar con la descarga corona. Esta respuesta “intrínseca” disminuye con la relajación por calentamiento, como es de esperarse y se ilustra en la figura V.26 para el derivado m-benzoato.

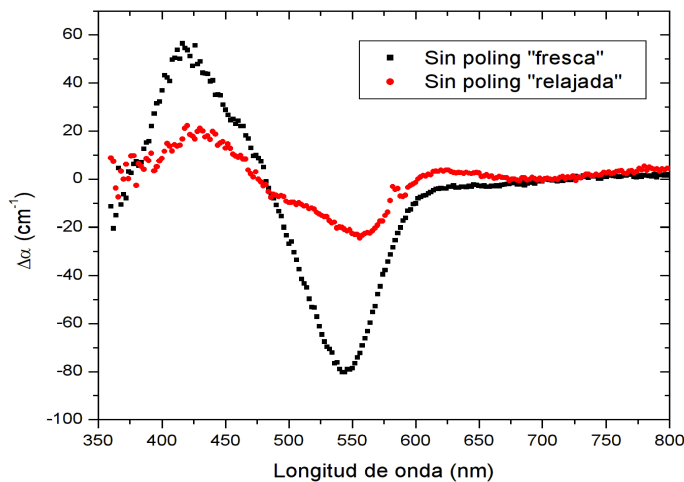


Figura V.26: Espectro de $\Delta\alpha$ de primer orden del isómero m-benzoato sin orientación para una muestra “fresca” (recién fabricada) y posteriormente relajada con calentamiento.

La relajación se evita con la reticulación del polímero, como se ilustra para diferentes muestras orientadas y entrecruzadas del derivado m-cinamato en la figura V.27.

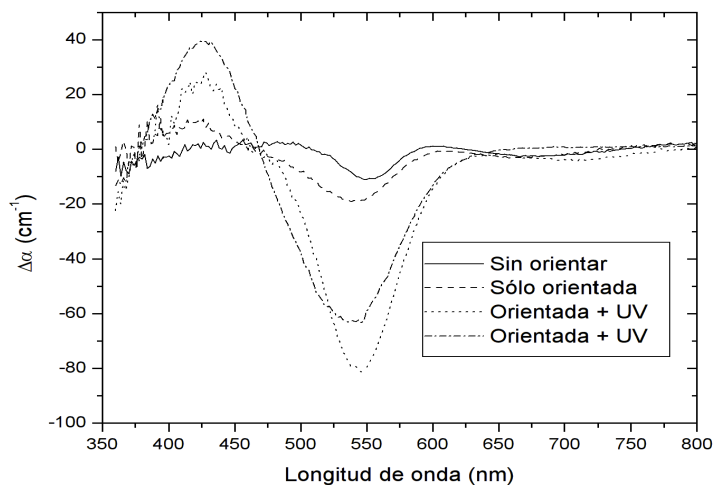


Figura V.27: Espectro de $\Delta\alpha$ de primer orden del isómero m-benzoato para diferentes condiciones de procesamiento de las muestras.

Este comportamiento resulta interesante, ya que el diseño molecular de los materiales favorece el orden inicial de los cromóforos macroscópicamente, como consecuencia del giro del plato al fabricar la película por spin-coating. Así, se facilitaría el posterior proceso de orientación por la descarga corona, ya que los materiales cuentan con un acomodo preferencial previo hacia el eje del campo eléctrico de la descarga. A su vez, se haría más sencilla la reticulación para fijar las susceptibilidades.

Aunque pueda pensarse que la orientación intrínseca no represente un factor importante, se ha observado que algunos cromóforos no se pueden orientar con la descarga corona o por poling in-situ acoplado con SHG/Franjas de Maker, por factores como efectos estéricos en el colorante [27-29]. Otros materiales tampoco pueden entrecruzarse por la sustitución en la cadena principal, aún cuando se trate del mismo cromóforo RD-19 [30]. Como consecuencia de esta dificultad en la orientación y/o entrecruzamiento, las susceptibilidades $\chi^{(2)}$ y/o $\chi^{(3)}$ de esos materiales no podrían modificarse ni se podría inducir un aumento una vez fabricada la muestra.

Las propiedades NLO de segundo y tercer orden se enumeran en la tabla V.2. Sólo se muestran los valores máximos de la parte imaginaria de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$, ya que es el parámetro que se obtiene de las mediciones experimentales de EAS, para poder hacer una comparación entre los materiales. Los espectros de $\Delta\alpha$ y de las partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ y los correspondientes valores absolutos de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ se pueden consultar en el Apéndice A.II.

Tabla V.2 Propiedades NLO de los polímeros con RD-19

Material	Condiciones		Par. Orden	Propiedades NLO	
MC	Orientado	Entrecruzado	ϕ	Max Im $\chi^{(2)}$ x10 ⁷ esu	Max Im $\chi^{(3)}$ x10 ¹⁰ esu
Sin orientar	X	X	0	-0,12	-25
Sólo orientado	O	X	0,26	-3,5	---
Orientado entrecruzado	O	O	0,28	-11,5	-9

MB	Orientado	Entrecruzado	ϕ	Max Im $\chi^{(2)}$ x10 ⁷ esu	Max Im $\chi^{(3)}$ x10 ¹⁰ esu
Sin orientar (fresco)	X	X	0	-14	---
Sin orientar (relajado)	X	X	0	-8,5	-25
Sólo orientado	O	X	0,22	-28	-25
Orientado entrecruzado	O	O	0,13	-2,3	---

PB	Orientado	Entrecruzado	ϕ	Max Im $\chi^{(2)}$ x10 ⁷ esu	Max Im $\chi^{(3)}$ x10 ¹⁰ esu
Sin orientar	X	X	0	-1,4	21
Sólo orientado	O	X	0,13	-3,5	---
Orientado entrecruzado	O	O	0,23	-2,7	28
Orientado entrecruzado	O	O	0,13	-2,6	36

PC	Orientado	Entrecruzado	ϕ	Max Im $\chi^{(2)}$ x10 ⁷ esu	Max Im $\chi^{(3)}$ x10 ¹⁰ esu
Sin orientar	X	X	0	-0,02	-0,3
Sólo orientado	O	X	0,42	-8	-0,8
Orientado entrecruzado	O	O	0,72	0,05	--

El aumento en $\chi^{(2)}$ pudo verificarse en todos los materiales al orientar con descarga corona, en comparación con las muestras no orientadas y relajadas después de fabricadas, aunque no pudo establecerse una tendencia en la sustitución en la cadena principal (meta o para) o en el grupo funcional (cinamato o benzoato).

El isómero m-benzoato sólo orientado mostró el mayor valor de $\text{Im}[\chi^{(2)}] = -2.8 \times 10^{-6}$ esu, aunque no posea el mayor parámetro de orden (0.14). En contraste, para la muestra sólo orientada del isómero con mayor parámetro de orden (0.42), p-cinamato, el mayor valor de $\text{Im}[\chi^{(2)}] = -8 \times 10^{-7}$ esu, resulta alrededor de 3.5 veces menor que el del m-benzoato.

En las muestras entrecruzadas tampoco pudo observarse una tendencia favorable, aunque se verificó que el valor de $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ disminuye en algunos casos considerablemente, hasta en un orden de magnitud, con respecto a la muestra sólo orientada (isómeros m-benzoato y p-cinamato) y en otros casos aumenta al triple (m-cinamato) o se mantiene aproximadamente igual (p-benzoato). Estas discrepancias en los valores de $\chi^{(2)}$ pueden deberse a la posible fotodegradación inducida por la

irradiación con luz UV para entrecruzar, ya que al destruirse, disminuye la densidad del cromóforo y en consecuencia también disminuye la susceptibilidad NLO.

Si se quisiera hacer un intento de establecer una tendencia, puede decirse que el material más “estable” en sus propiedades NLO de segundo orden es el isómero p-benzoato, ya que en los valores de $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ no existen grandes diferencias entre las muestras sin orientar, muestras sólo orientadas y muestras entrecruzadas. El material que “mejora” sus propiedades una vez reticulado es el isómero m-cinamato, ya que aumenta el valor de $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ cerca de un orden de magnitud con cada proceso. El isómero que tiene mejores propiedades “intrínsecas”, esto es, sin orientar, es el m-benzoato, las cuales aumentan por lo menos dos veces una vez orientado, pero disminuyen cerca de un orden de magnitud si se entrecruza. Por otra parte, el material que “empeora” con el entrecruzamiento es el p-cinamato. Tales diferencias pueden deberse a varios factores: rigidez de la cadena principal, peso molecular del polímero, degradación del colorante por acción de la luz UV, etc., tal como se discute en un trabajo previo [12].

Puede sugerirse que la sustitución meta- en la cadena principal de los polímeros afecta al volumen libre, siendo mayor que en los polímeros con sustitución para-, lo que influye en la facilidad de orientación. Pudo observarse que tanto el isómero m-cinamato como el m-benzoato poseían orientación intrínseca alta y mejoraron sus susceptibilidades NLO una vez orientados y/o entrecruzados. De forma contraria, la sustitución para- podría hacer más difícil la orientación al encontrarse un mayor empaquetamiento de los cromóforos y menor volumen libre. En el mejor de los casos, este empaquetamiento provoca que las susceptibilidades NLO resulten aproximadamente constantes para el isómero p-benzoato, y que disminuyan para el isómero p-cinamato una vez que las películas de ambos materiales se han orientado y/o entrecruzado. Estas afirmaciones podrían contradecir los resultados de trabajos previos [13,15,31,32], pero no son concluyentes, ya que también debe considerarse el efecto de la fotodegradación para poder establecer una relación completa.

Para las propiedades NLO de tercer orden, los valores de $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ tampoco resultan consistentes ni se puede establecer una tendencia concreta en la sustitución en la cadena principal (meta o para) o en el grupo funcional (cinamato o benzoato). En el caso de las muestras sin orientar en los isómeros meta-cinamato y meta-benzoato, se obtuvieron valores de $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ equivalentes. Al orientar y entrecruzar, en el meta-

cinamato $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ disminuye a una tercera parte y en el meta-benzoato no se verificó ningún cambio. Para el isómero para-benzoato no se observa ninguna diferencia importante entre $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ de las muestras y tampoco para el p-cinamato. En varios casos no se pudo determinar $\chi^{(3)}$, ya que la muestra se inutilizaba debido a que se sometía por períodos prolongados de tiempo a campos eléctricos intensos en las mediciones de EAS, provocando el rompimiento de la superficie de la película y un corto circuito del diodo. De esta forma, los resultados de las propiedades NLO de tercer orden no son concluyentes al no estar completos.

V.III.3 Comparación de resultados con otras técnicas experimentales.

Ahora se comparan las propiedades NLO de segundo y tercer orden obtenidas con técnicas láser para los mismos materiales, o de algunos materiales estudiados en el mismo grupo de investigación con estructura química similar en la cadena principal, aunque con diferentes cromóforos.

V.II.3.1 Propiedades NLO de segundo orden

En el caso del polímero PB-RD 19, se obtuvieron los siguientes valores del tensor d_{ijk} , correspondientes a la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ por SHG/Franjas de Maker [31].

$$d_{31}=32 \text{ pm/V} \quad d_{33}=224 \text{ pm/V} \quad \lambda=635 \text{ nm (SHG-Franjas de Maker)}$$

Si se convierte a unidades electrostáticas [Factor de conversión $N_{(\text{pm/V})}(2.387 \times 10^{-9}) = N_{\text{esu}}$; 1 esu= 1cm²/sC]:

$$d_{31}=7.638 \times 10^{-8} \text{ esu} \quad d_{33}= 5.347 \times 10^{-7} \text{ esu} \quad (\text{SHG-Franjas de Maker})$$

El valor absoluto máximo de $\chi^{(2)}$ para una muestra solo orientada [Gráfica A.II.47 del apéndice A.II] del mismo polímero, pero obtenido por EAS en este estudio, puede servir de comparación, aunque este medido a una longitud de onda diferente.

$$\text{Abs}[\chi^{(2)}]= 3.5 \times 10^{-7} \text{ esu} \quad \lambda=556 \text{ nm} \quad (\text{EAS, este estudio})$$

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

- En la presente configuración de la medición por EAS, el componente obtenido es $\chi^{(2)}_{113}$ (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.
- Los efectos de dispersión y resonancia pueden contribuir de forma diferente entre las diferentes técnicas de caracterización.
- Los factores de campo local pueden también influir de manera diferente al cambiar la configuración de la medición.

V.II.3.1 Propiedades NLO de tercer orden

Ahora se comparan valores de $\chi^{(3)}$ de materiales similares, en los que cambia el grupo cromóforo, sintetizados en el grupo de investigación. Por Z-scan, se han obtenido valores de 8×10^{-10} esu ($\lambda=1064$ nm) para polímeros del tipo cinamato en la cadena principal, funcionalizado con un cromóforo del tipo azo con tres anillos aromáticos [27].

Para polímeros que contienen un cromóforo del tipo tolano, los valores de $\chi^{(3)}$ por DFWM han resultado de 1×10^{-10} esu ($\lambda=532$ nm) [33].

En nuestro caso, los valores absolutos más pequeños de $\chi^{(3)}$ determinados con EAS resultaron de 0.3×10^{-10} esu para el isómero p-cinamato sin orientar, mientras que el mayor valor absoluto de $\chi^{(3)}$ corresponde a 3.6×10^{-9} esu para el isómero p-benzoato entrecruzado. Estos valores se encuentran dentro del mismo orden de los determinados con técnicas láser, aunque no se pueden comparar directamente, ya que, en el caso de Z-scan pueden existir al mismo tiempo factores térmicos y/o de resonancia (absorción de dos fotones), mientras que con DFWM también pueden existir factores de resonancia.

De esta manera, puede considerarse que los valores de la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ de los polímeros con RD-19, determinados por EAS, son aceptables para materiales orgánicos, y se encuentran en el mismo orden de magnitud de los poli(tiofenos) [aproximadamente $0.1-60 \times 10^{-10}$ esu] o de los poli(para-fenil-vinilenos) [aproximadamente $0.2-20 \times 10^{-10}$ esu]. Aún así, deben tomarse con cierta reserva los valores de las muestras entrecruzadas, debido a la posible fotodegradación de la muestra. Además, se debe tener en cuenta que no se pudo establecer una tendencia confiable, ya que se indujo la destrucción de la muestra al hacer las mediciones de EAS, y algunos valores no se pudieron determinar.

Resumen y comparación

A continuación se muestra una tabla comparativa de las diferentes técnicas experimentales y algunos factores que se consideran en cada una, para tener un mejor panorama de los factores que pueden intervenir en cada caso. En la sección II.6 se describen con mayor detalle todas las técnicas experimentales y en el Apéndice A.III se encuentra el desarrollo teórico de NLO.

Tabla V.3 Resumen de comparación entre técnicas experimentales

Técnica	Susceptibilidad determinada	Factores adicionales	Ventajas	Desventajas
SHG/THG/ Franjas de Maker	$\chi^{(2)}$ y/o $\chi^{(3)}$ al medir los segundos y terceros armónicos en un patrón de franjas.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se utiliza un material de referencia en cada medición. 2. Se realiza la orientación in-situ (al mismo tiempo de la medición). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sólo mide contribuciones electrónicas (y vibracionales) y no efectos térmicos u orientacionales. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No es una técnica espectral. 2. Puede incluir contribuciones del aire y de interfases. 3. Pueden existir factores de resonancia o fenómenos en cascada.
Z-scan	$\chi^{(3)}$ a partir de cambios en el índice de refracción no lineal.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se utiliza un material de referencia. 2. Existen efectos de resonancia de dos fotones que pueden restarse. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Configuración simple; 2. Se puede conocer el signo y magnitud de $\chi^{(3)}$; 3. Se puede conocer de forma independiente el índice de refracción no lineal y la absorción no lineal. 4. Se puede conocer la anisotropía de la susceptibilidad al rotar la muestra 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No es una técnica espectral; 2. La alta energía de la luz láser puede degradar la muestra. 3. Pueden existir efectos térmicos, orientacionales, de resonancia o fenómenos en cascada, que aumenten $\chi^{(3)}$
DFWM	$\chi^{(3)}$ a partir de la generación de una onda degenerada como resultado de la polarización no lineal de tercer orden.	Se utiliza un material de referencia.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se puede conocer el módulo de $\chi^{(3)}$ y contribuciones electrónicas, dinámicas y temporales. 2. Se pueden conocer varias componentes cambiando la polarización de la luz incidente. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No es una técnica espectral. 2. Pueden existir efectos de resonancia que aumenten $\chi^{(3)}$

Tabla V.3 (continuación)

Técnica	Susceptibilidad determinada	Factores adicionales	Ventajas	Desventajas
EAS	$\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ a partir de cambios en el coeficiente de absorción, que involucra a su vez cambios en el índice de refracción complejo.	La referencia es la muestra misma.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Propiedades espectrales. 2. Se pueden medir $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ en el mismo dispositivo. 3. Pueden determinarse la naturaleza de transiciones electrónicas. 3. No utiliza láser. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. En películas delgadas ($d < 1 \mu\text{m}$) se puede inducir la destrucción de la muestra. 2. En películas gruesas y/o muy concentradas, no se puede detectar EAS por saturación del espectro de absorción.

Considerando los factores anteriores y sabiendo que resulta difícil hacer una comparación directa de las susceptibilidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ medidas por diferentes técnicas, con estos resultados puede considerarse a la técnica EAS como favorable para la medición de propiedades NLO de segundo orden y tercer orden de las muestras sólo orientadas, ya que se obtienen valores de susceptibilidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ de orden similar a las determinadas con técnicas láser, más no resulta muy confiable para las muestras entrecruzadas, por factores como fotodegradación por la luz UV que se usa para la reticulación. En el caso de las susceptibilidades $\chi^{(3)}$ determinadas por EAS de los polímeros con RD-19, los valores son de orden similar a los determinados para algunos polímeros conjugados.

Inicialmente se pensaba que EAS podría ser útil para determinar el efecto del entrecruzamiento en las propiedades NLO de estos materiales, pero se verificó que al tratarse de muestras muy delgadas, se inducía una degradación de la muestra al someterla por largos períodos de tiempo a campos eléctricos altos, lo que afecta a la reproducibilidad y estabilidad de las mediciones. En algunos casos, si la muestra en un principio se utilizó para determinar $\chi^{(2)}$, queda inutilizable para determinaciones de $\chi^{(3)}$. Para estos materiales, el espesor debió fijarse a valores menores a $1 \mu\text{m}$, ya que el polímero, al contener una alta densidad de cromóforos, provoca que la absorción lineal sature la escala de absorbancia del espectrofotómetro en películas muy gruesas, a la vez que no se detecta ningún cambio en el espectro de absorción por EAS. Una alternativa para evitar la destrucción de la muestra es utilizar una capa aislante de PVA o PMMA, aunque no se estudió a detalle esta opción en este trabajo.

La condición de fabricación de la muestra es otro factor importante para tomar en cuenta. Un estudio reciente se enfoca en el uso de EAS para la medición de $\chi^{(3)}$ de

películas de poli(tiofenos) fabricadas por depósito “drop-casting” en atmósfera inerte y anhidra [34]. Esta técnica de fabricación es bastante diferente al depósito por giro, ya que la disolución se coloca sobre el sustrato y se deja secar por un tiempo largo, sin forzar la evaporación del disolvente. En el caso de las muestras fabricadas por “drop-casting”, se observó un valor de $\chi^{(3)}$ de 2.2×10^{-9} esu. En contraste, en una muestra fabricada por depósito por giro en atmósfera ambiente y en disolventes convencionales, se obtuvo un valor de $\chi^{(3)}$ de 5.5×10^{-10} esu. Estas diferencias se pueden explicar conociendo que en las muestras preparadas por “drop-casting” se obtiene una estructura molecular más empacada y ordenada, por el tiempo tan largo que se necesita para evaporar el disolvente (en ocasiones varios días), lo que aumenta el valor de $\chi^{(3)}$. En comparación, la estructura que resulta del depósito por giro, tiende a ser más aleatoria, tomando la dirección de la rotación del plato y donde se fuerza la evaporación del disolvente.

Por último, posiblemente sea necesario y se recomienda un estudio de la dinámica de orientación y entrecruzamiento con EAS, comparando al mismo tiempo con otra técnica experimental, tal como THG/SHG/Franjas de Maker o Z-scan, como se describe en estudios de materiales con cadena principal que contiene diacetilenos, pero con colorantes distintos a RD-19 [27,28,30].

Referencias de este capítulo:

- [1] I. López Arbeloa, *Dyes and Pigments* **4**, 213-220 (1983).
- [2] I. López-Arbeloa, *Thermochimica Acta* **60**, 219-224 (1983).
- [3] G. U. Bublitz and S. G. Boxer, *Annual Review of Physical Chemistry* **48**, 213-42 (1997).
- [4] H. Murakami, R. Morita, T. Watanabe, K. Asai, I. Honma, H. Zhou, M. Yamashita, K. Ishigure, and H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5838-5841 (2000).
- [5] S. Matsumoto, T. Kobayashi, T. Aoyama, and T. Wada, *Chemical Communications* 1910-1 (2003).
- [6] T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Tanaka, H. Kunugita, K. Ema, T. Aoyama, and T. Wada, *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* **7**, 1726-31 (2005).
- [7] T. Kobayashi, S. Matsumoto, T. Aoyama, and T. Wada, *Thin Solid Films* **509**, 145-148 (2006).
- [8] E. G. McRae and M. Kasha, in *Physical Processes in Radiation Biology*, edited by L. Augenstein, B. Rosenberg, and S. F. Mason (Academic Press, New York, 1963), pp. 17-42.
- [9] M. Kasha, *Radiation Research* **20**, 55-70 (1963).
- [10] F. Ghebbemichael, M. G. Kuzyk, and H. S. Lackritz, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1147-1201 (1997).

- [11] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 733-741 (1989).
- [12] Z. Qin, C. Fang, Q. Pan, Q. Gu, X. Wu, and J. Yu, *Optics and Lasers in Engineering* **41**, 139-145 (2004).
- [13] S. Hernández and T. Ogawa, *Polymer Bulletin* **47**, 127-134 (2001).
- [14] H. Miura and T. Ogawa, *Polymer Bulletin* **49**, 103-110 (2002).
- [15] A. Perez-Martínez, G. Gómez-Sosa, and T. Ogawa, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **42**, 1561-1572 (2005).
- [16] W. Schnabel, *Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007), p. 398.
- [17] K. Yamaoka and E. Charney, *Journal of the American Chemical Society* **94**, 8963-8974 (1972).
- [18] J. W. Wu, *Journal of the Optical Society of America B* **8**, 142 (1991).
- [19] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, *Journal of the Optical Society of America B* **4**, 968 (1987).
- [20] F. Ghebremichael, M. G. Kuzyk, K. D. Singer, and J. H. Andrews, *Journal of the Optical Society of America B* **15**, 2294 (1998).
- [21] M. Nakanishi, O. Sugihara, N. Okamoto, and K. Hirota, *Applied Optics* **37**, 1068-73 (1998).
- [22] J. a. Delaire and K. Nakatani, *Chemical Reviews* **100**, 1817-1846 (2000).
- [23] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, and A. Kanazawa, *Advanced Materials* **15**, 201-205 (2003).
- [24] P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Applied Physics Letters* **66**, 136 (1995).
- [25] A. Natansohn and P. Rochon, *Chemical Reviews* **102**, 4139-75 (2002).
- [26] H. Takase, A. Natansohn, and P. Rochon, *Polymer* **44**, 7345-7351 (2003).
- [27] A. Ortega, A. L. Perez-Martinez, T. Ogawa, F. Smith, A. Walser, and R. Dorsinville, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **18**, 161 (2009).
- [28] A. L. Pérez-Martínez, T. Ogawa, T. Aoyama, and T. Wada, *Optical Materials* **31**, 912-918 (2009).
- [29] T. Aoyama, T. Wada, M. F. Beristain, and T. Ogawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **446**, 55-60 (2006).
- [30] L. Armenta-Villegas, A. L. Perez-Martinez, R. E. Navarro, and T. Ogawa, *Designed Monomers & Polymers* **12**, 533-541 (2009).
- [31] S. Hernández, H. Miura, M. F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, and S. Miyata, *Macromolecular Symposia* **192**, 123-134 (2003).
- [32] S. Hernández, M. F. Beristain, and T. Ogawa, *Designed Monomers & Polymers* **5**, 125-139 (2002).
- [33] L. Fomina, A. García, S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev, and T. Ogawa, *Polymer Journal* **29**, 626-629 (1997).
- [34] T. Kobayashi, T. Endo, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 072601 (2011).

VI. Conclusiones

La técnica EAS se comprobó útil para medir las susceptibilidades NLO de segundo y tercer orden de todos los materiales, y los valores obtenidos, aunque no pueden compararse directamente, resultan del mismo orden de magnitud a los determinados por otras técnicas experimentales que utilizan láser.

Se pudo comprobar con EAS que al aumentar la concentración de colorantes en la cadena principal (hasta 60 % p/p), en el copolímero de fluoresceína con cinamato, aumenta el valor de susceptibilidades NLO de tercer orden hasta en dos órdenes de magnitud, en comparación a los de los colorantes dispersos en PMMA (1 y 5% p/p). Este resultado muestra la gran importancia de la concentración del cromóforo para mejorar $\chi^{(3)}$ y de la necesidad de con grupos funcionales que mejoren la procesabilidad.

Para los polímeros con RD-19 se pudo comprobar con EAS el aumento de las susceptibilidades NLO de segundo y tercer orden con la orientación por descarga corona y al fijar sus propiedades por medio de reticulación fotoquímica. Estos polímeros presentan cierta respuesta no lineal de segundo orden “intrínseca” para las muestras sin orientar, que disminuye con la relajación por calentamiento y se evita una vez reticulado el polímero, aunque es posible que pueda presentarse una disminución en la absorción debida a fotodegradación con el entrecruzamiento por luz UV, y una fotoisomerización trans-cis inevitable, donde los mecanismos no son claros.

El espesor de las películas de polímeros con RD-19 resultó un parámetro esencial, ya que debió fijarse en valores mucho menores a $1\mu\text{m}$, para evitar saturaciones en el espectro de UV-visible. Una desventaja de los espesores tan bajos es la degradación de la muestra por el desgaste continuo producido por los campos eléctricos altos a los que se somete por el campo eléctrico externo con EAS. Este factor resulta en la imposibilidad de realizar varias determinaciones de susceptibilidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$. Una alternativa para evitar la destrucción, es utilizar una capa aislante de PVA o PMMA, aunque no se estudió a detalle esta opción en este trabajo.

Recomendaciones y propuestas para trabajos en el futuro.

Para las mediciones con EAS, se recomienda el uso de una capa aislante de PVA o PMMA en películas con espesores menores a $1\ \mu\text{m}$, para evitar la degradación de la muestra por el desgaste continuo producido por los campos eléctricos altos.

Como se ha comprobado con otros estudios, sería conveniente comparar con EAS las susceptibilidades NLO de segundo y tercer orden de muestras preparadas por diferentes técnicas de fabricación, ya que se ha observado que este factor influye de forma importante en las propiedades macroscópicas.

Para cancelar el posible efecto de fotodegradación en el entrecruzamiento por luz UV, se recomienda utilizar una corriente de un gas inerte sobre la muestra, como argón, al mismo tiempo en que se realiza la orientación y la reticulación. Se han realizado algunos intentos en el grupo de investigación, pero sin resultados concluyentes.

Se recomienda un estudio de la dinámica de orientación y entrecruzamiento de polímeros con RD-19 con EAS, comparando simultáneamente con otra técnica experimental, tal como THG/Franjas de Maker o Z-scan, como se describe en estudios de materiales con cadena principal que contiene diacetilenos, pero con colorantes distintos al RD-19.

Apéndice A.I Espectros de derivados de xantenos

Índice Apéndice A.I Derivados de xantenos.

Derivado de fluoresceína:

Gráfica A.I.1. Deconvolución del espectro de absorción lineal del derivado de fluoresceína en funciones gaussianas.

Gráfica A.I.2. Ajuste del espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS a las derivadas de la combinación lineal de funciones gaussianas del espectro de absorción lineal del derivado de fluoresceína.

Gráfica A.I.7. Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS del derivado de fluoresceína.

Gráfica A.I.8. Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de fluoresceína.

Gráfica A.I.9. Valor absoluto de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de fluoresceína

Gráfica A.I.16. Propiedades ópticas del derivado de fluoresceína (índice de refracción **n** y coeficiente de extinción **k**) obtenidas por elipsometría espectroscópica sobre sustratos de vidrio.

Gráfica A.I.19. Dinámica de agregación del derivado de fluoresceína disperso en película de PMMA 1% p/p sobre sustrato de vidrio, con calentamiento a 80°C.

Derivado de floxina:

Gráfica A.I.3. Deconvolución del espectro de absorción lineal del derivado de floxina en funciones gaussianas.

Gráfica A.I.4. Ajuste del espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS a las derivadas de la combinación lineal de funciones gaussianas del espectro de absorción lineal del derivado de floxina.

Gráfica A.I.10. Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS del derivado de floxina.

Gráfica A.I.11. Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de floxina.

Gráfica A.I.12. Valor absoluto de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de floxina.

Gráfica A.I.17. Propiedades ópticas el derivado de floxina (índice de refracción **n** y coeficiente de extinción **k**) obtenidas por elipsometría espectroscópica sobre sustratos de vidrio.

Gráfica A.I.20. Dinámica de agregación del derivado de floxina disperso en película de PMMA 5% p/p sobre sustrato de vidrio, con calentamiento a 80°C.

Derivado de eosina:

Gráfica A.I.5. Deconvolución del espectro de absorción lineal del derivado de eosina en funciones gaussianas.

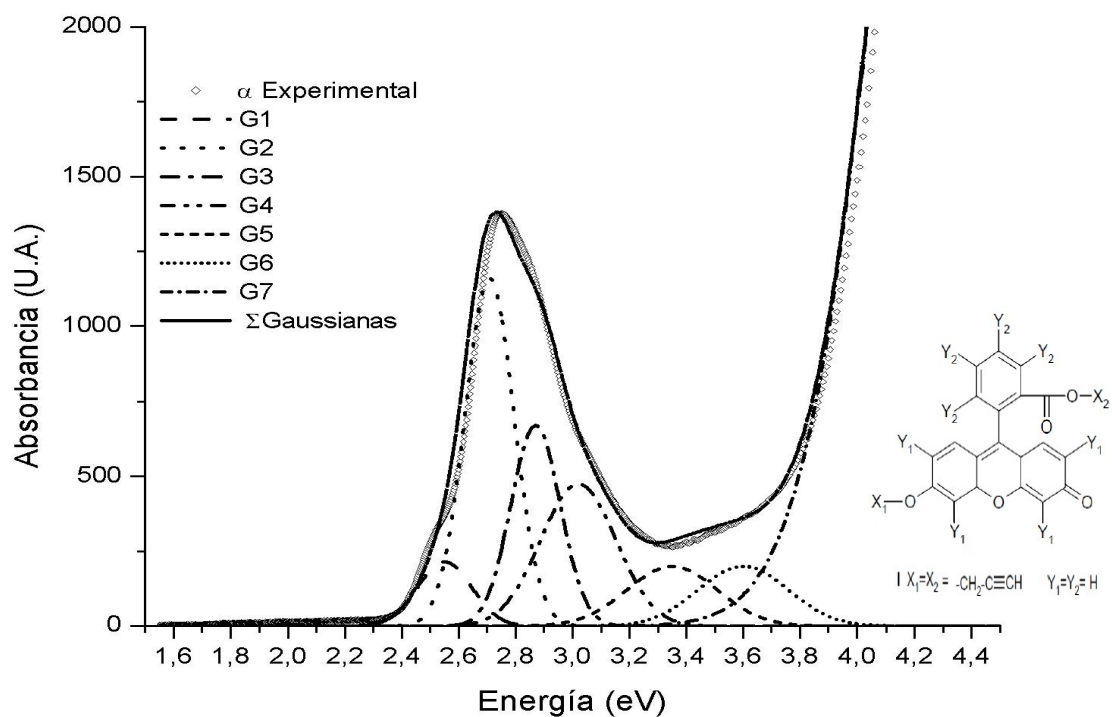
Gráfica A.I.6. Ajuste del espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS a las derivadas de la combinación lineal de funciones gaussianas del espectro de absorción lineal del derivado de eosina.

Gráfica A.I.14. Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de eosina.

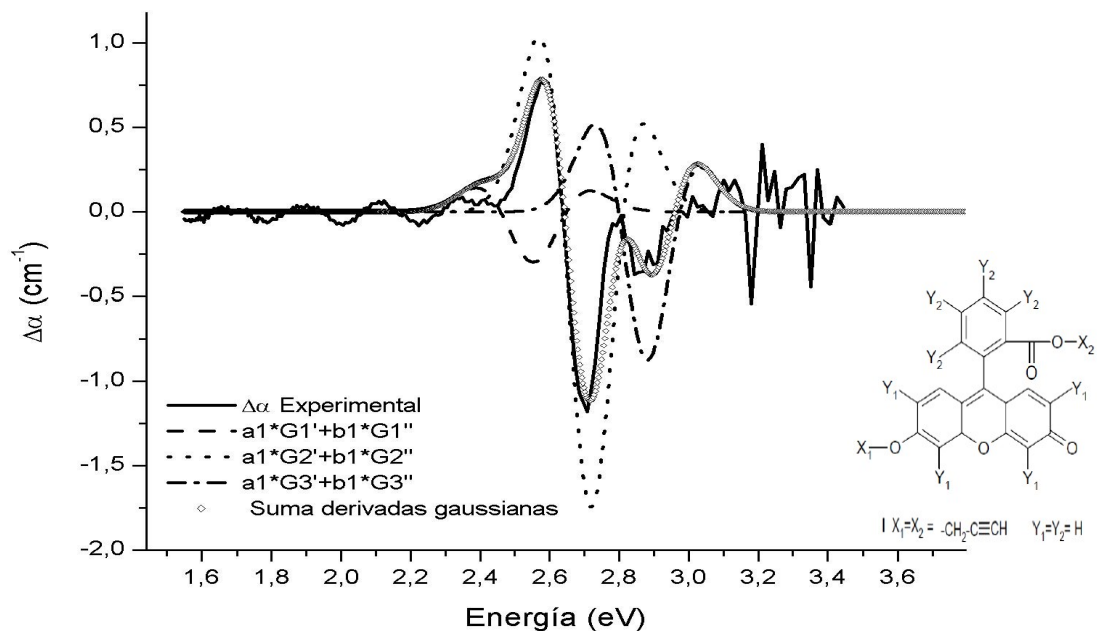
Gráfica A.I.15. Valor absoluto de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de eosina

Gráfica A.I.18. Propiedades ópticas del derivado de eosina (índice de refracción **n** y coeficiente de extinción **k**) obtenidas por elipsometría espectroscópica sobre sustratos de vidrio.

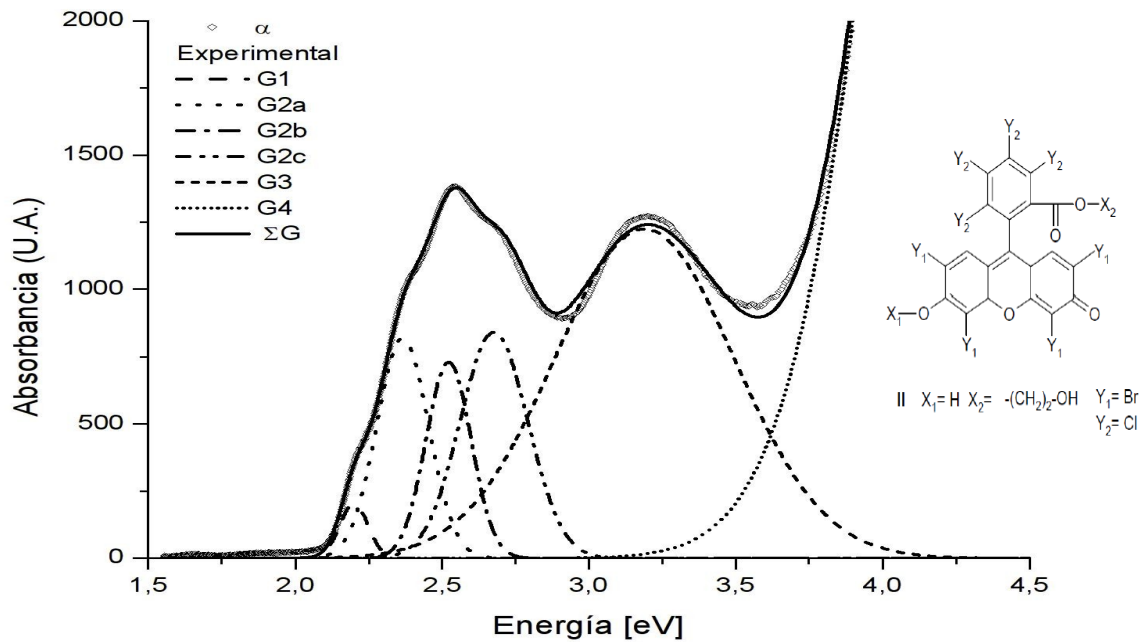
Gráfica A.I.21. Dinámica de agregación del derivado de eosina disperso en película de PMMA 5% p/p sobre sustrato de vidrio, con calentamiento a 80°C.



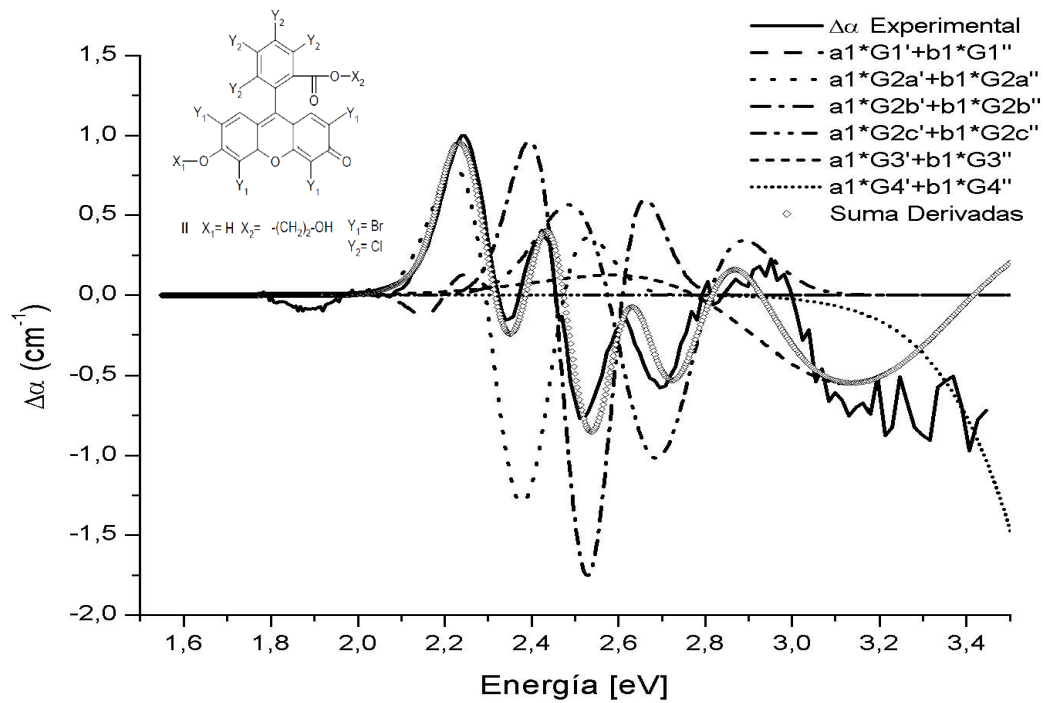
Gráfica A.I.1. Deconvolución del espectro de absorción lineal del derivado de fluoresceína en funciones gaussianas.



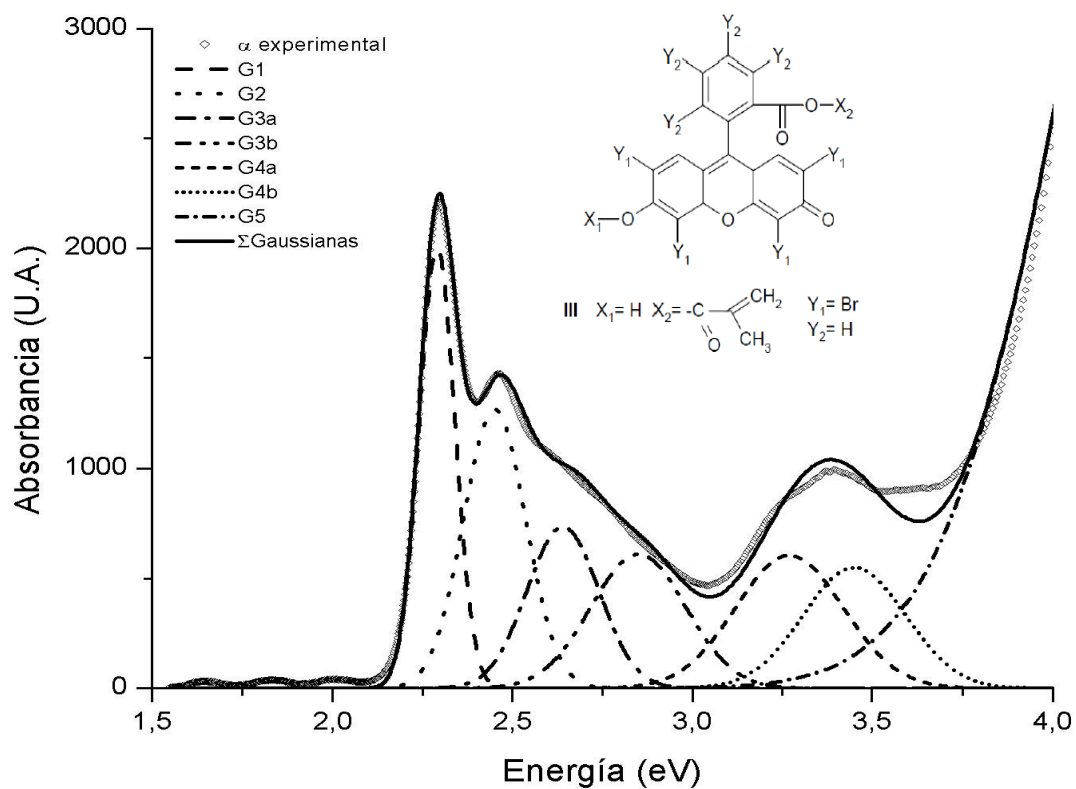
Gráfica A.I.2. Ajuste del espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS a las derivadas de la combinación lineal de funciones gaussianas del espectro de absorción lineal del derivado de fluoresceína.



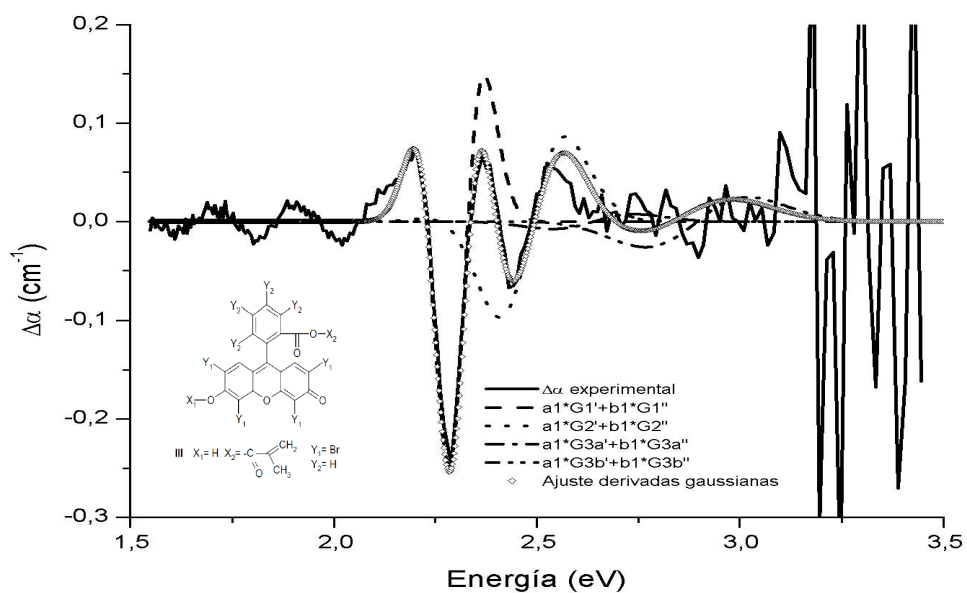
Gráfica A.I.3. Deconvolución del espectro de absorción lineal del derivado de floxina en funciones gaussianas.



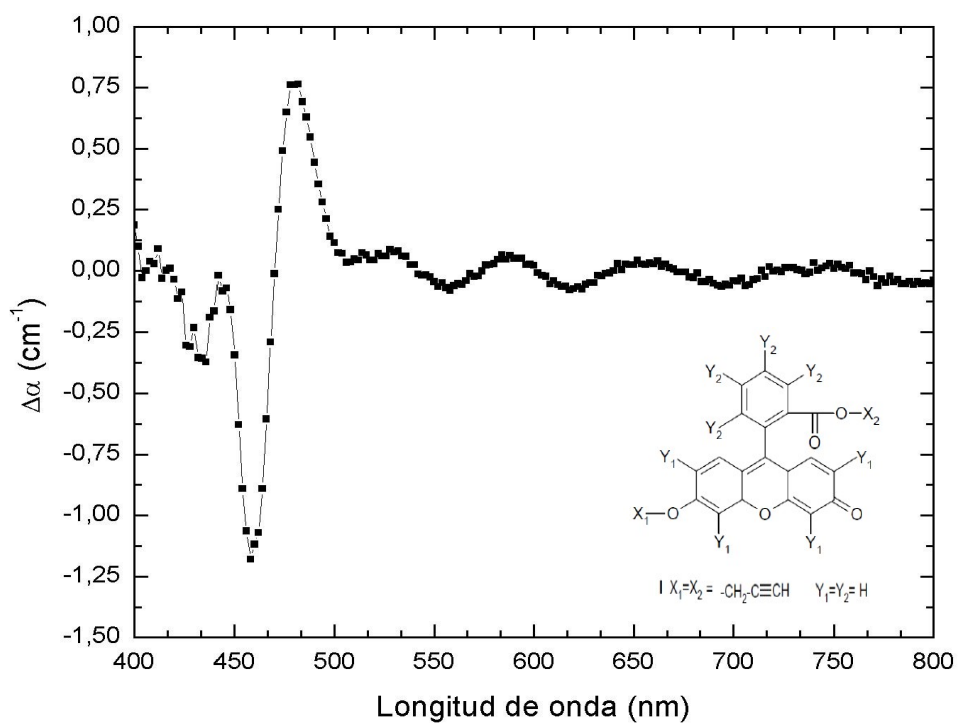
Gráfica A.I.4. Ajuste del espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS a las derivadas de la combinación lineal de funciones gaussianas del espectro de absorción lineal del derivado de floxina.



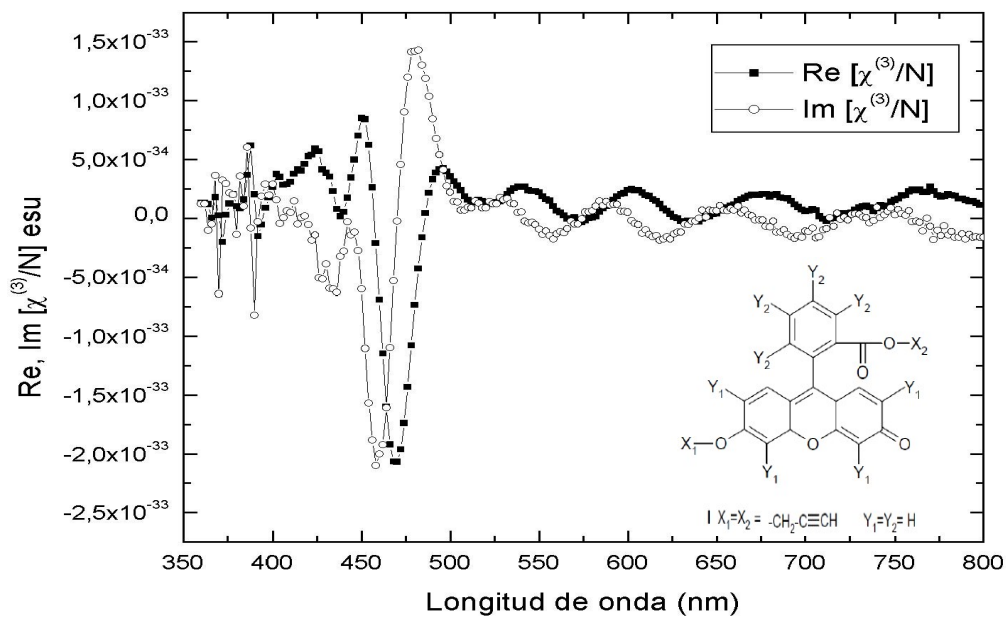
Gráfica A.I.5. Deconvolución del espectro de absorción lineal del derivado de eosina en funciones gaussianas.



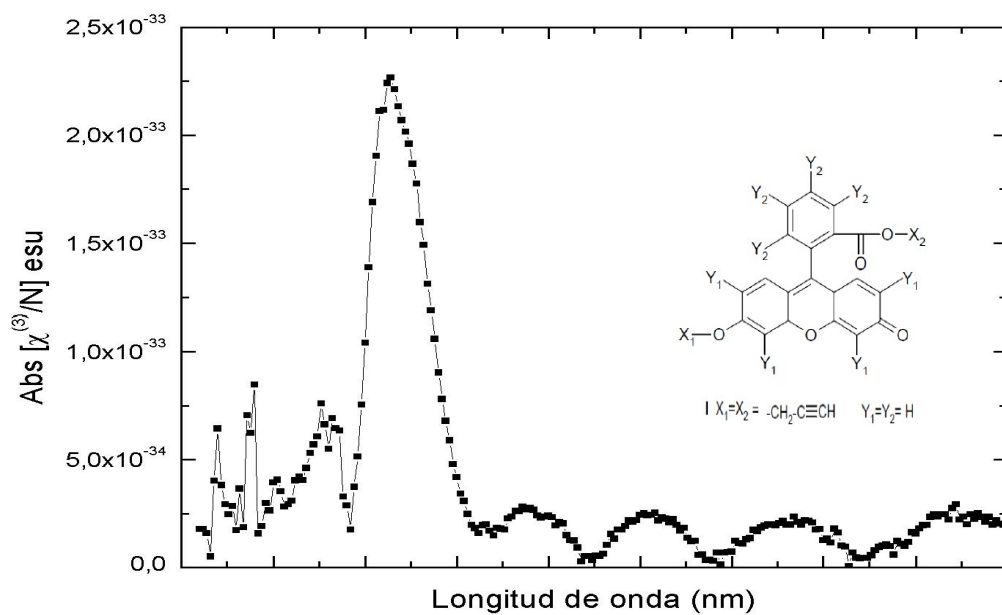
Gráfica A.I.6. Ajuste del espectro de $\Delta\alpha$ obtenido por EAS a las derivadas de la combinación lineal de funciones gaussianas del espectro de absorción lineal del derivado de eosina.



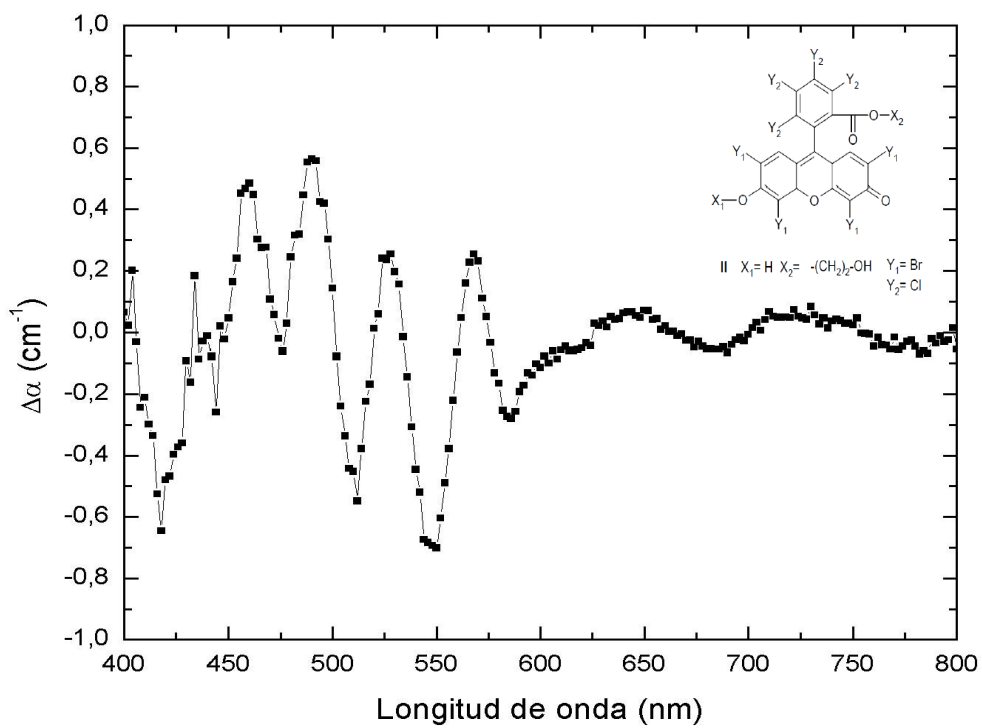
Gráfica A.I.7. Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS del derivado de fluoresceína.



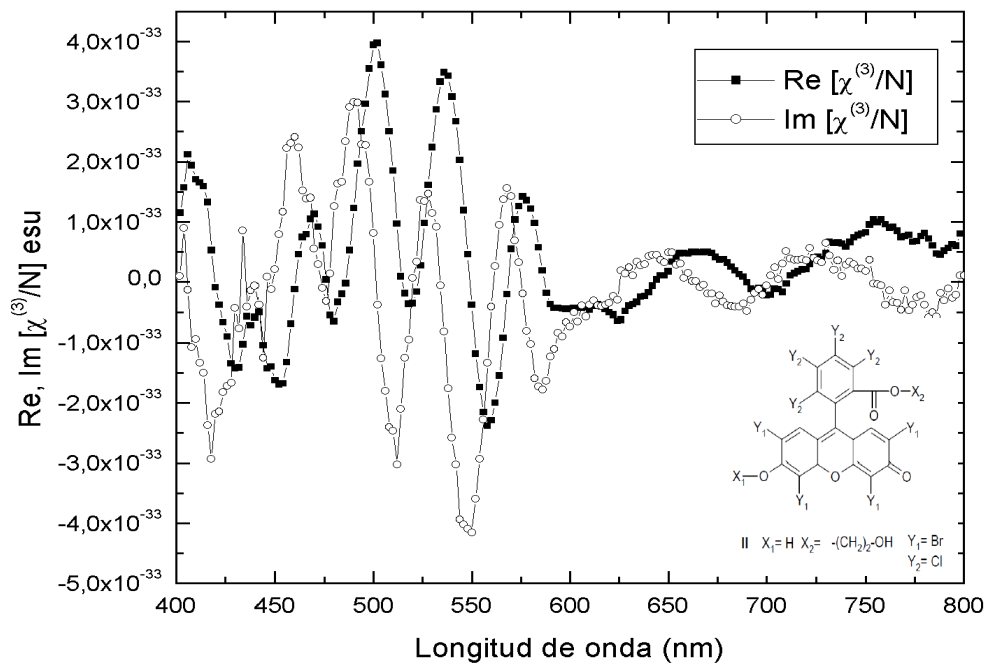
Gráfica A.I.8. Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de fluoresceína.



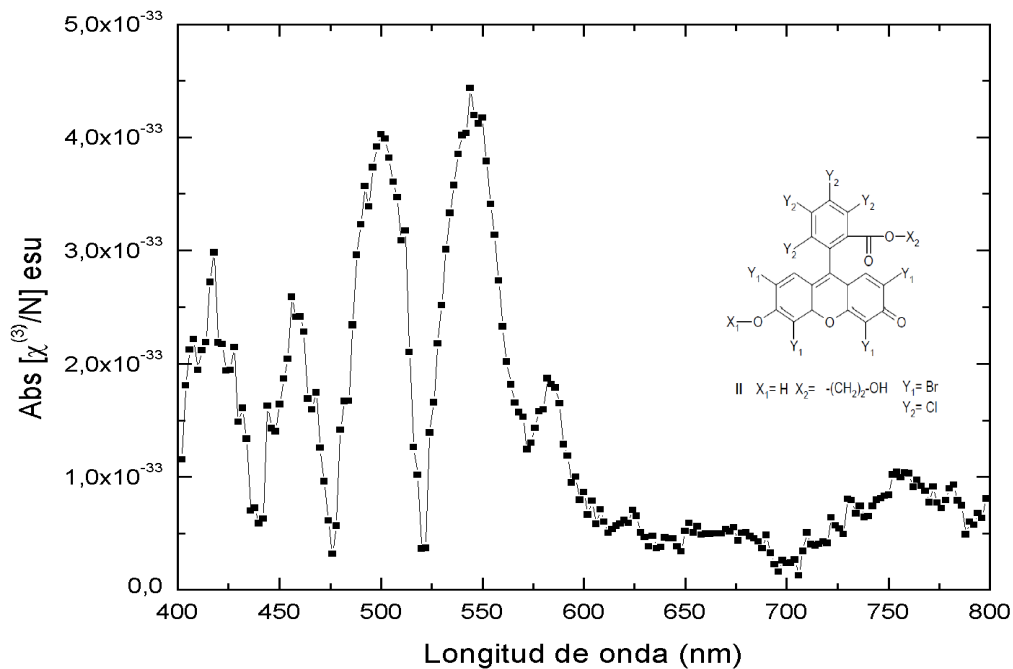
Gráfica A.I.9. Valor absoluto de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de fluoresceína



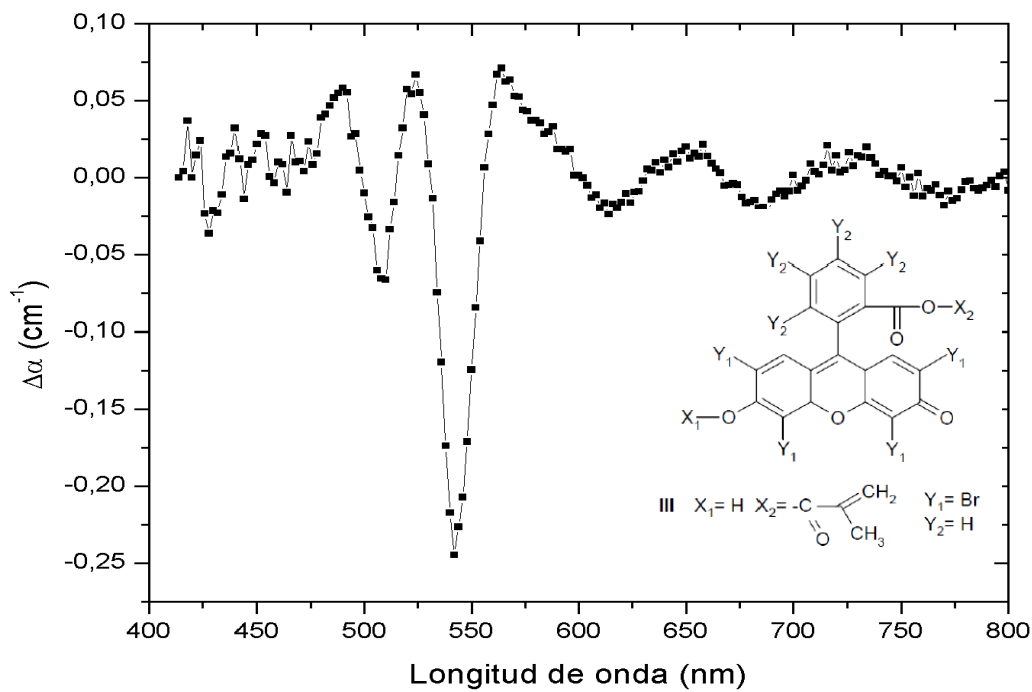
Gráfica A.I.10. Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS del derivado de floxina.



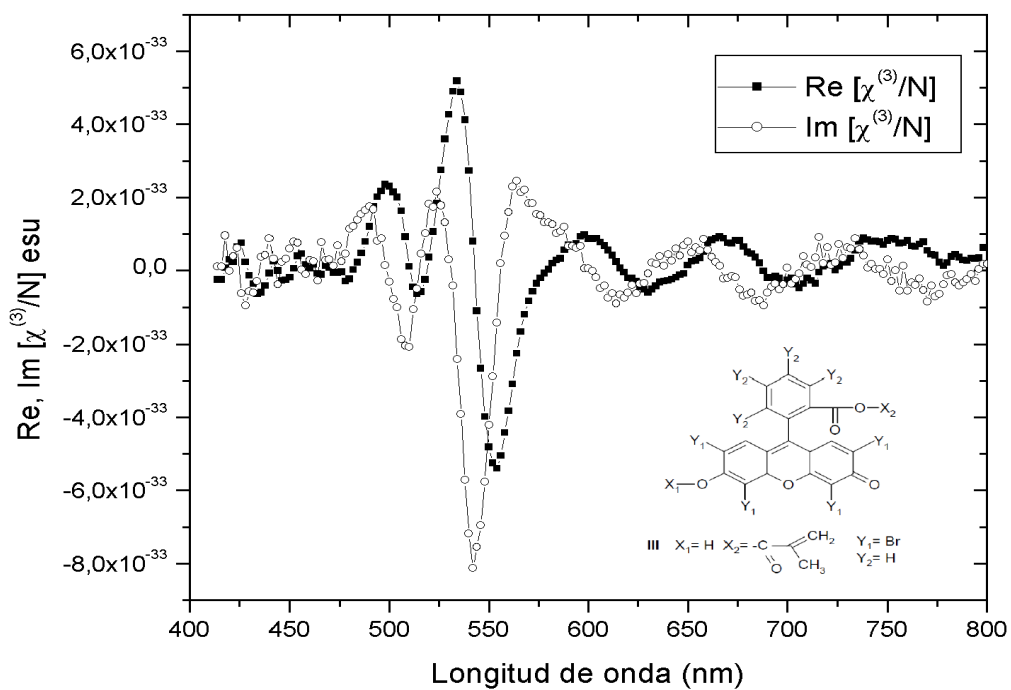
Gráfica A.I.11. Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de floxina.



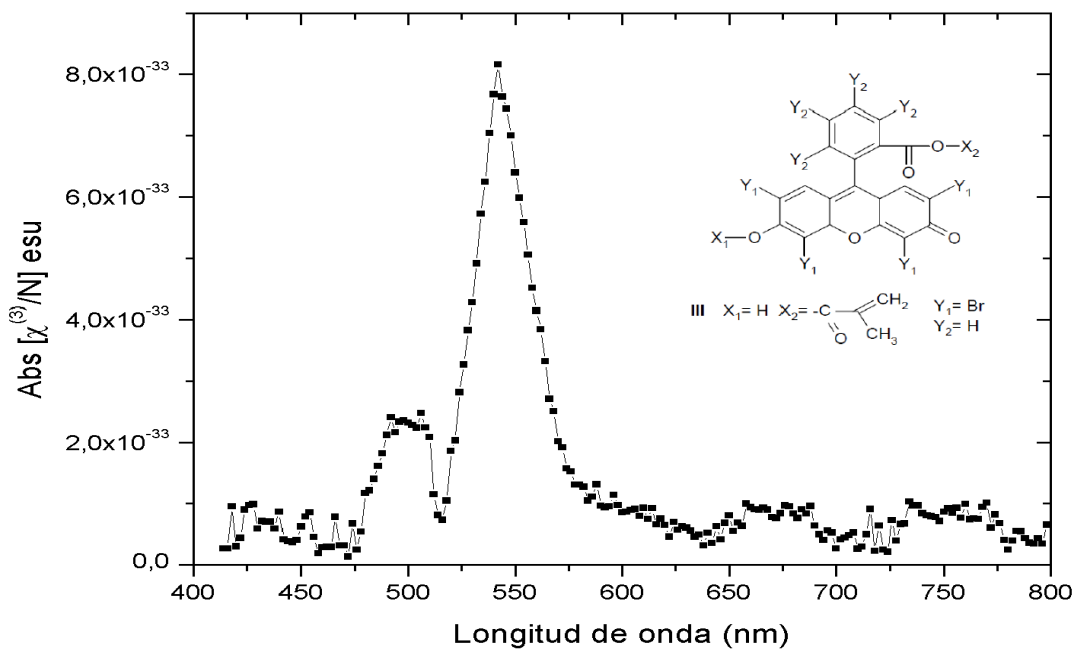
Gráfica A.I.12. Valor absoluto de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de floxina.



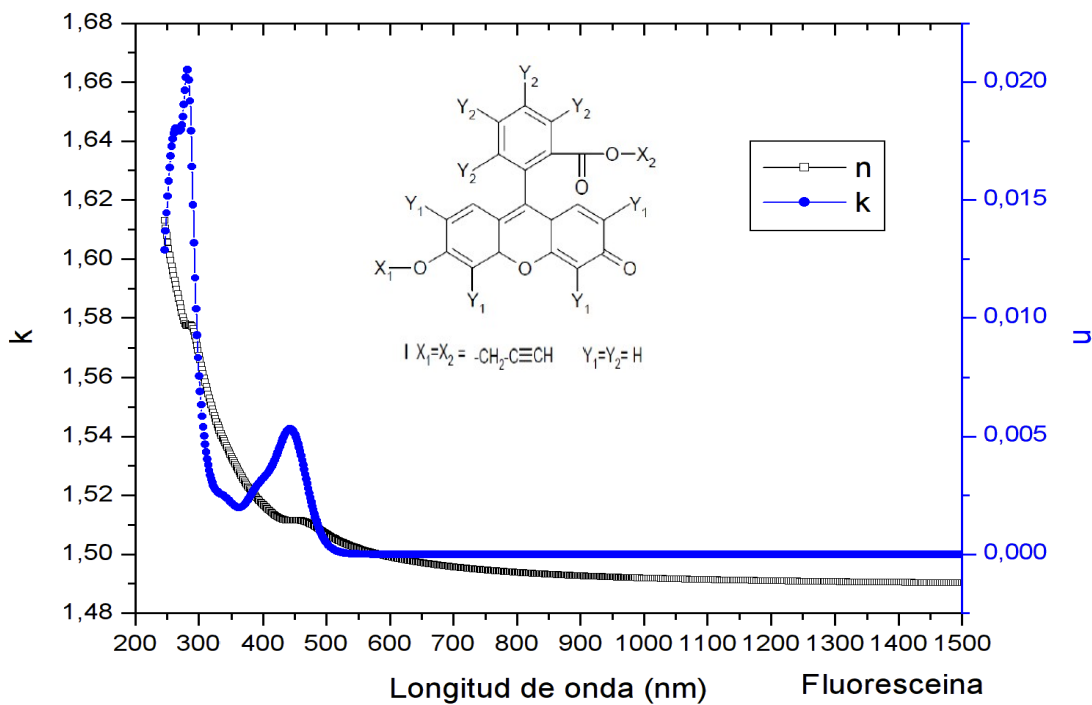
Gráfica A.I.13. Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS del derivado de eosina.



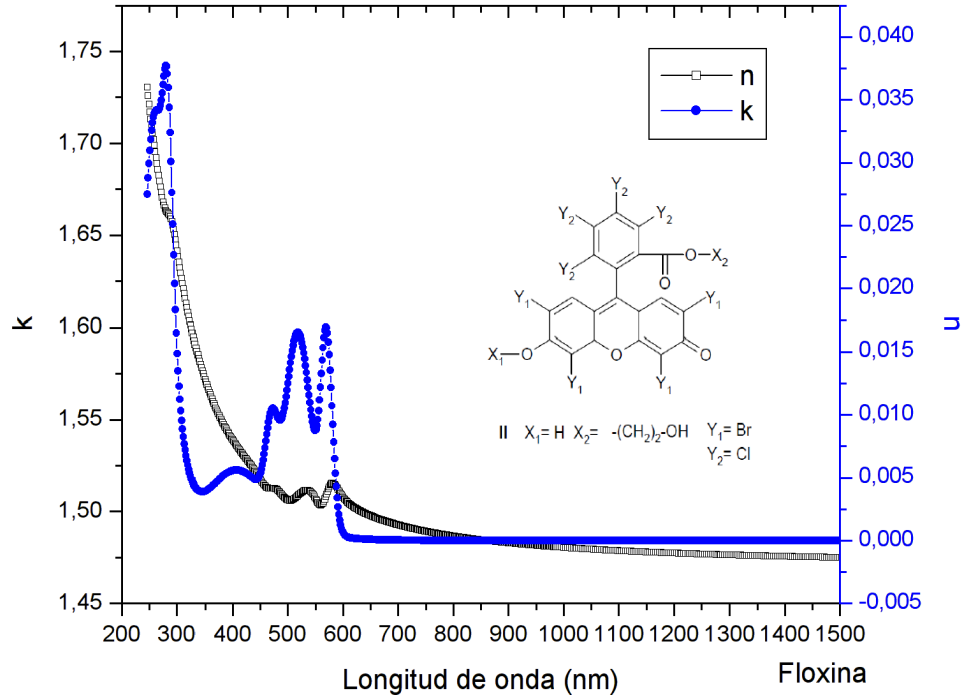
Gráfica A.I.14. Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de eosina.



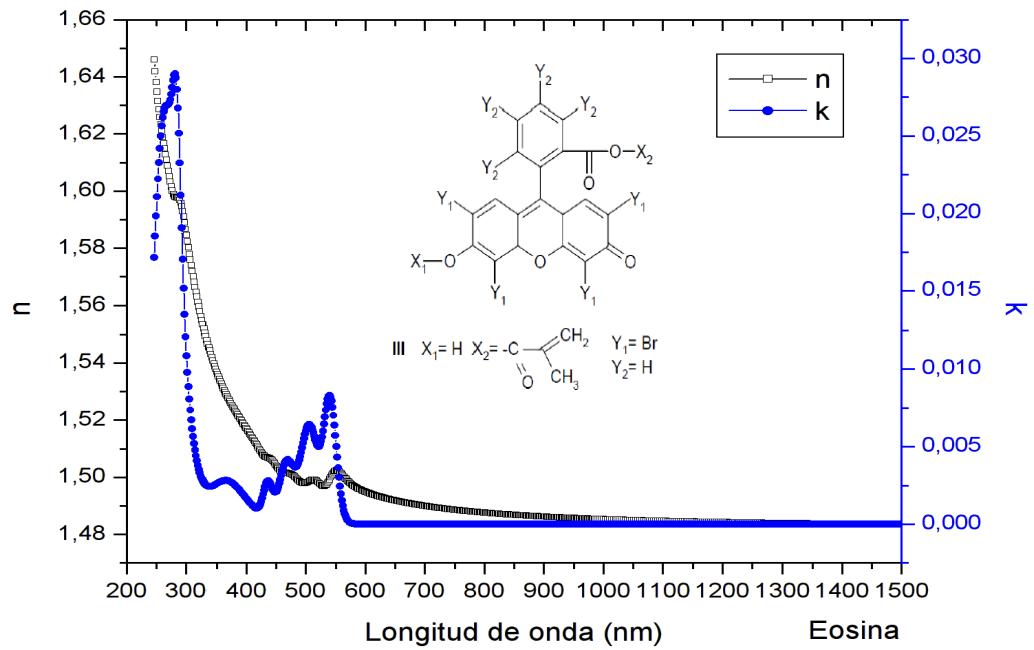
Gráfica A.I.15. Valor absoluto de $\chi^{(3)}/N$ del derivado de eosina



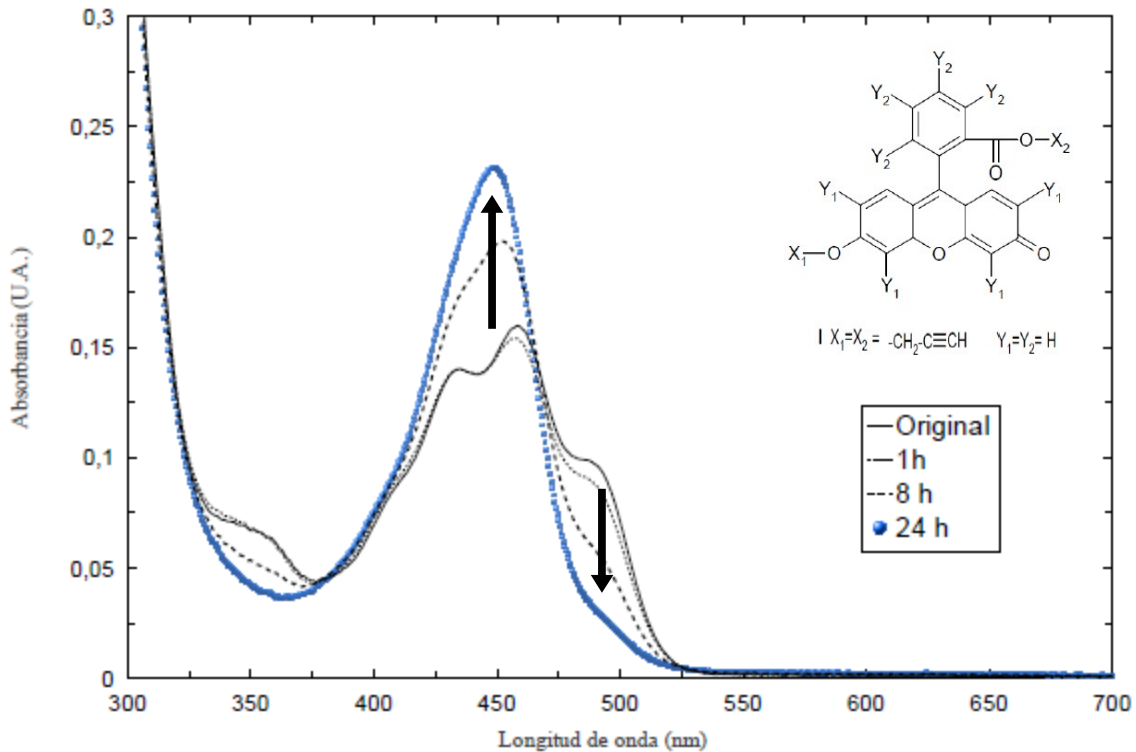
Gráfica A.I.16. Propiedades ópticas del derivado de fluoresceína (índice de refracción n y coeficiente de extinción k) obtenidas por elipsometría espectral sobre sustratos de vidrio.



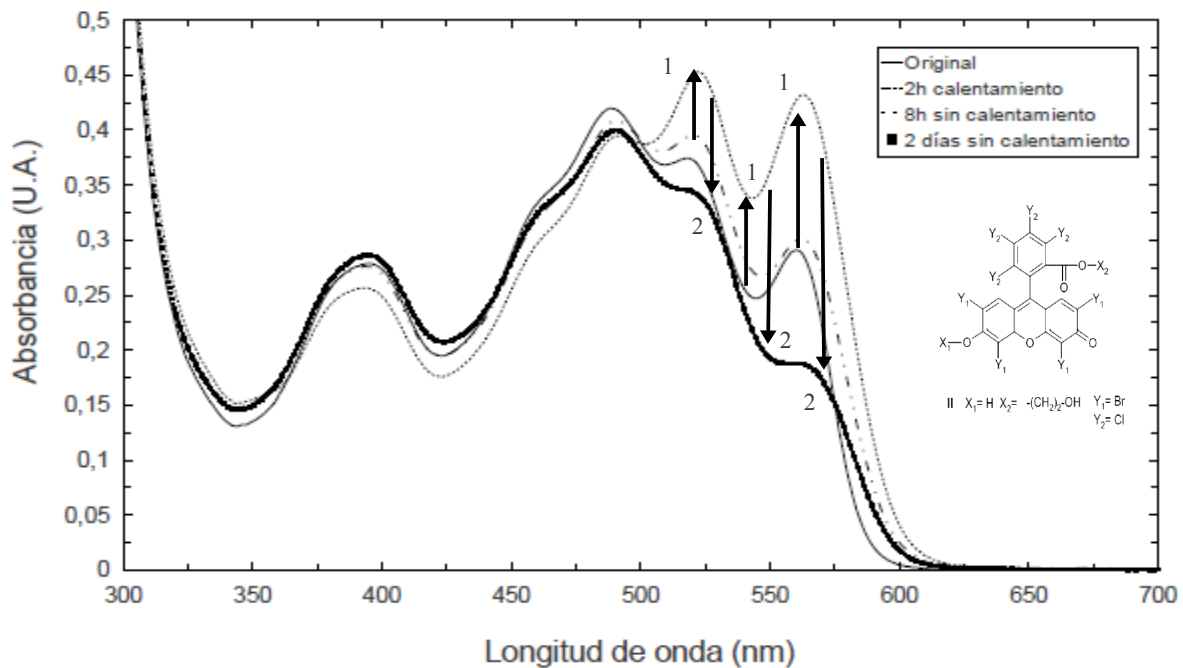
Gráfica A.I.17. Propiedades ópticas el derivado de floxina (índice de refracción n y coeficiente de extinción k) obtenidas por elipsometría espectroscópica sobre sustratos de vidrio.



Gráfica A.I.18. Propiedades ópticas del derivado de eosina (índice de refracción n y coeficiente de extinción k) obtenidas por elipsometría espectroscópica sobre sustratos de vidrio.

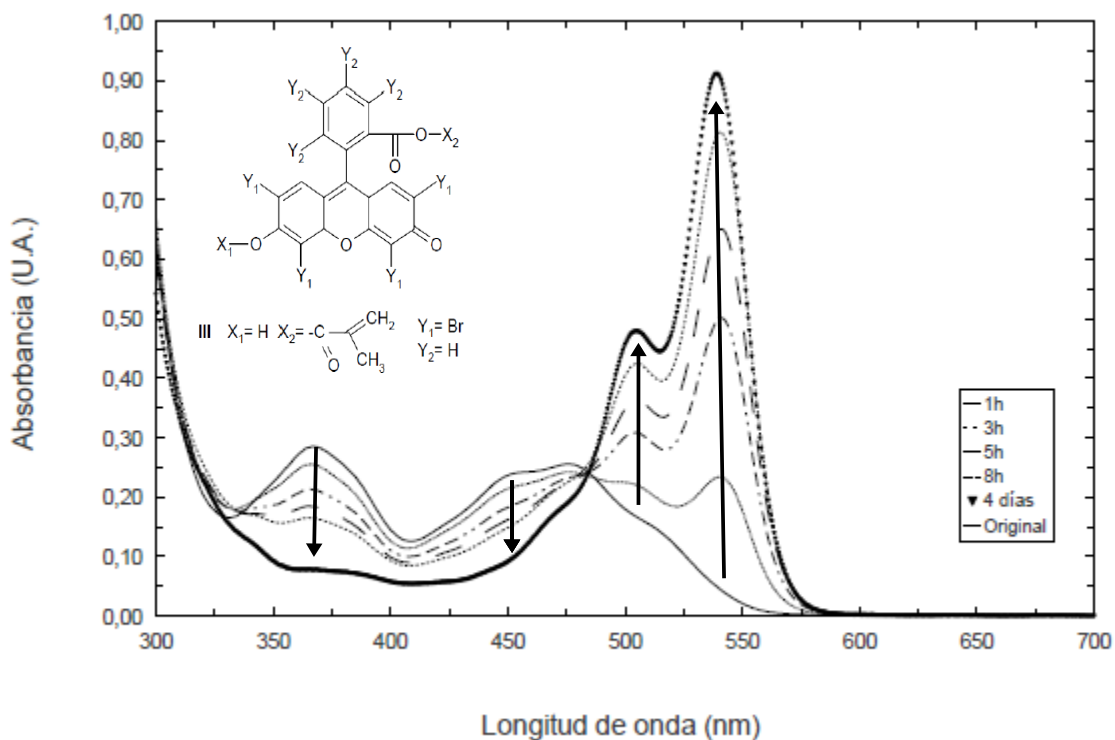


Gráfica A.I.19. Dinámica de agregación del derivado de fluoresceína disperso en película de PMMA 1% p/p sobre sustrato de vidrio, con calentamiento a 80°C. La flecha descendente ilustra un desplazamiento hipsocrómico y la flecha ascendente un desplazamiento hipercrómico, ambos estables al suspender el calentamiento.



Gráfica A.I.20. Dinámica de agregación del derivado de floxina disperso en película de PMMA 5% p/p sobre sustrato de vidrio, con calentamiento a 80°C. La flechas ascendentes "1" ilustran un primer desplazamiento hipercrómico como resultado del calentamiento. Laa

flecha descendentes “2” ilustran un posterior desplazamiento hipsocrómico estable al suspender el calentamiento.



Gráfica A.I.21. Dinámica de agregación del derivado de eosina disperso en película de PMMA 5% p/p sobre sustrato de vidrio, con calentamiento a 80°C. Las flechas ascendente ilustran un desplazamiento hipercrómico muy marcado alrededor de una longitud de onda de 550 nm y de 500 nm, como resultado del calentamiento. Las flecha descendentes ilustran desplazamientos hipsocrómicos. Todos los desplazamientos son estables al suspender el calentamiento.

Apéndice A.II Espectros de polímeros con RD-19

Índice Apéndice II: Polímeros con colorante RD-19

A. Derivado m-benzoato

Derivado m-benzoato, muestra sin orientar ni entrecruzar:

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.1 Espectro de absorción para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.

Gráfica A.II.2 Espectro de $\Delta\alpha$ para la muestra de m-benzoato sin orientar.

Gráfica A.II.3 Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar.

Gráfica A.II.4 Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar.

Gráfica A.II.5 Espectro de $\Delta\alpha$ para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.

Gráfica A.II.6 Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.

Gráfica A.II.7 Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.

Derivado m-benzoato, muestra sólo orientada:

Gráfica A.II.8: Espectro de absorción del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada a 120 °C/hr, 30 min en isoterma de 115 °C, 6.0 kV.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.9: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.10: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.

Gráfica: A.II.11 Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.12: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.13: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.14: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.

Derivado m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.15: Espectro de absorción del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada a 120 °C/hr, 30 min en isoterma de 115 °C, Descarga corona de 7.0 kV; Distancia de la punta la película: 1.2 cm. Tiempo irradiación: 3 min.

Gráfica A.II.16: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.17: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada

Gráfica A.II.18: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

B. Derivado m-cinamato

Derivado m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar:

Gráfica A.II.19: Espectro de absorción del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.20: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Gráfica A.II.21: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Gráfica A.II.22: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.23: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Gráfica A.II.24: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Gráfica A.II.25: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Derivado m-cinamato, muestra sólo orientada:

Gráfica A.II.26: Espectro de absorción del isómero m-cinamato, muestra orientada a 60 °C/hr, 20 min en isoterma de 135 °C, Descarga corona de 6.5 kV; Distancia de la punta a la película: 1.2 cm

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.27: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero m-cinamato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.28: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.29: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sólo orientada.

Derivado m-cinamato, muestra orientada y entrecruzada:

Gráfica A.II.30: Espectro de absorción del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada a 120 °C/hr, 30 min en isoterma de 115 °C, Descarga corona de 7.0 kV; Distancia de la punta a la película: 1.2 cm. Tiempo de irradiación: 3 min.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.31: Espectro de D_a obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.32: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.33: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra orientada y entrecruzada.

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.34: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.35: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.36: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra orientada y entrecruzada.

Derivado p-benzoato, muestra sin orientar ni entrecruzar:

Gráfica A.II.37: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra sin orientar ni entrecruzar.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.38: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.

Gráfica A.II.39: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.

Gráfica A.II.40: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.41: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.

Gráfica A.II.42: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.

Gráfica A.II.43: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.

C. Derivado p-benzoato**Derivado p-benzoato, muestra sólo orientada:**

Gráfica A.II.44: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra orientada a 90 °C/hr, 30 min isoterma a 123 °C, descarga corona de 7.5 kV, Distancia de la punta 1.0 cm.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.45: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.46: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sólo orientada.

Gráfica A.II.47: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sólo orientada.

Derivado p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada:

Gráfica A.II.48: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra orientada a 90 °C/hr, 30 min isoterma a 123 °C, Descarga corona de 6.0 kV, Distancia de la punta 1.0 cm. Irradiación UV por 4 min a las mismas condiciones.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.49: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y

entrecruzada.

Gráfica A.II.50: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.51: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.52: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.53: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

Gráfica A.II.54: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.

Derivado p-benzoato, muestra "B" orientada y entrecruzada :

Gráfica A.II.55: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra B orientada a 90 °C/hr, 30 min isoterma a 123 °C, Descarga corona de 6.5 kV, Distancia de la punta 1.0 cm. Irradiación UV por 4 min a las mismas condiciones.

Propiedades NLO de segundo orden:

Gráfica A.II.56: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.

Gráfica A.II.57: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra muestra orientada y entrecruzada B.

Gráfica A.II.58: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.

Propiedades NLO de tercer orden:

Gráfica A.II.59: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.

Gráfica A.II.60: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra muestra orientada y entrecruzada B.

Gráfica A.II.61: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.

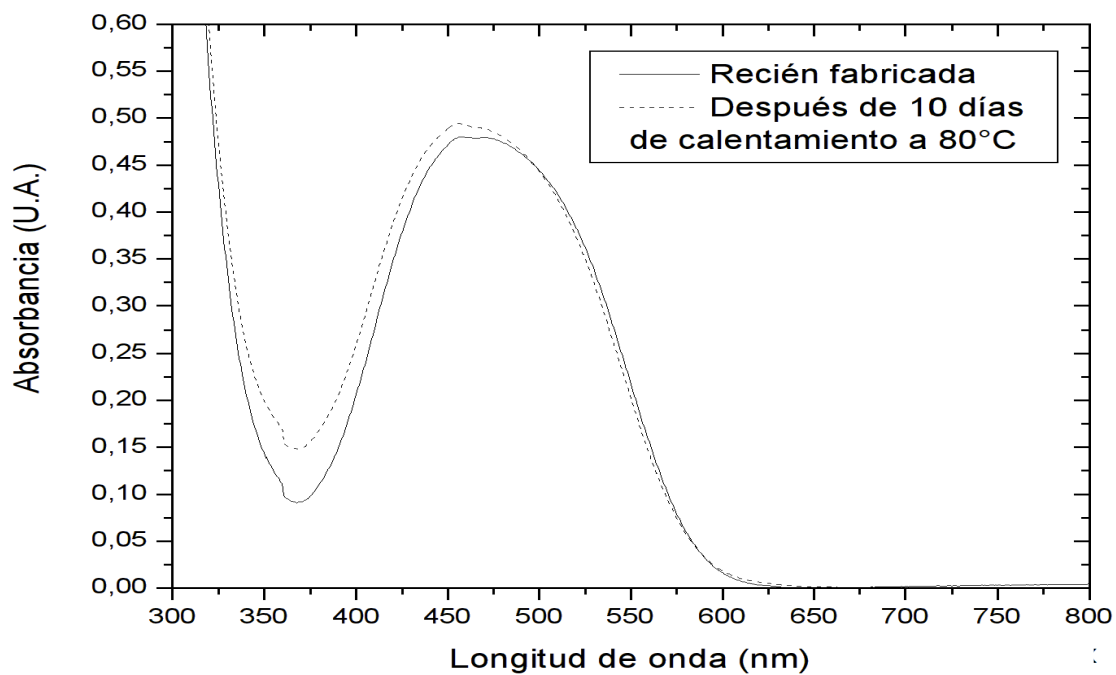
D. Propiedades ópticas obtenidas por elipsometría

Gráfica A.II.62: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isómero m-benzoato.

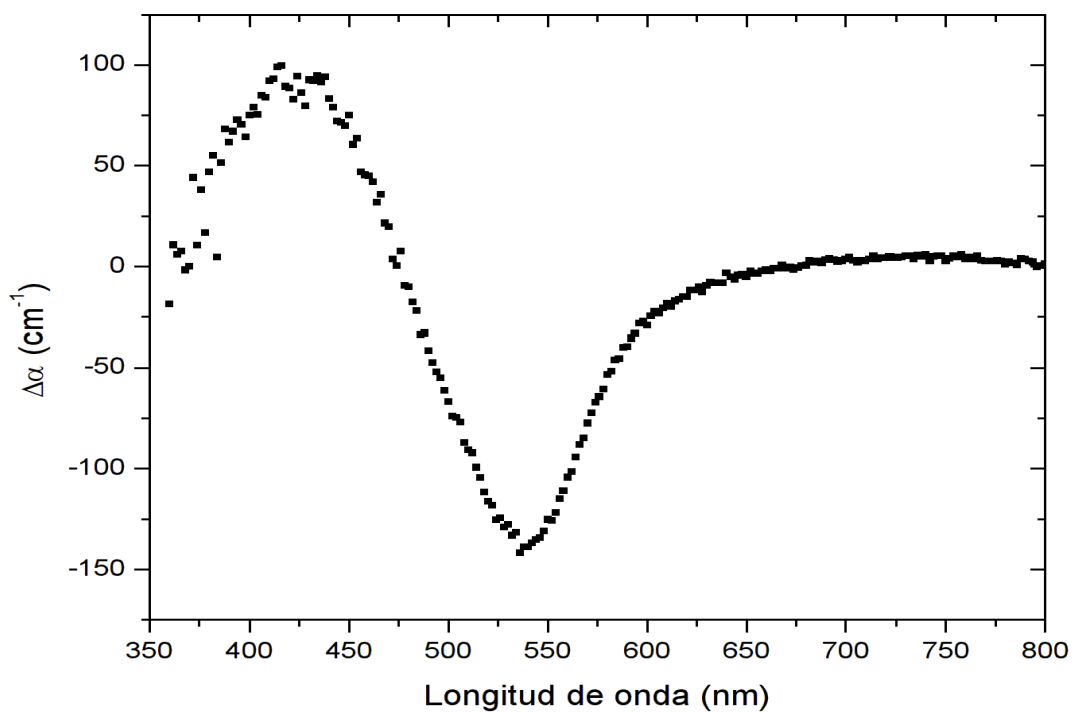
Gráfica A.II.63: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isómero p-benzoato.

Gráfica A.II.64: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isómero m-cinamato.

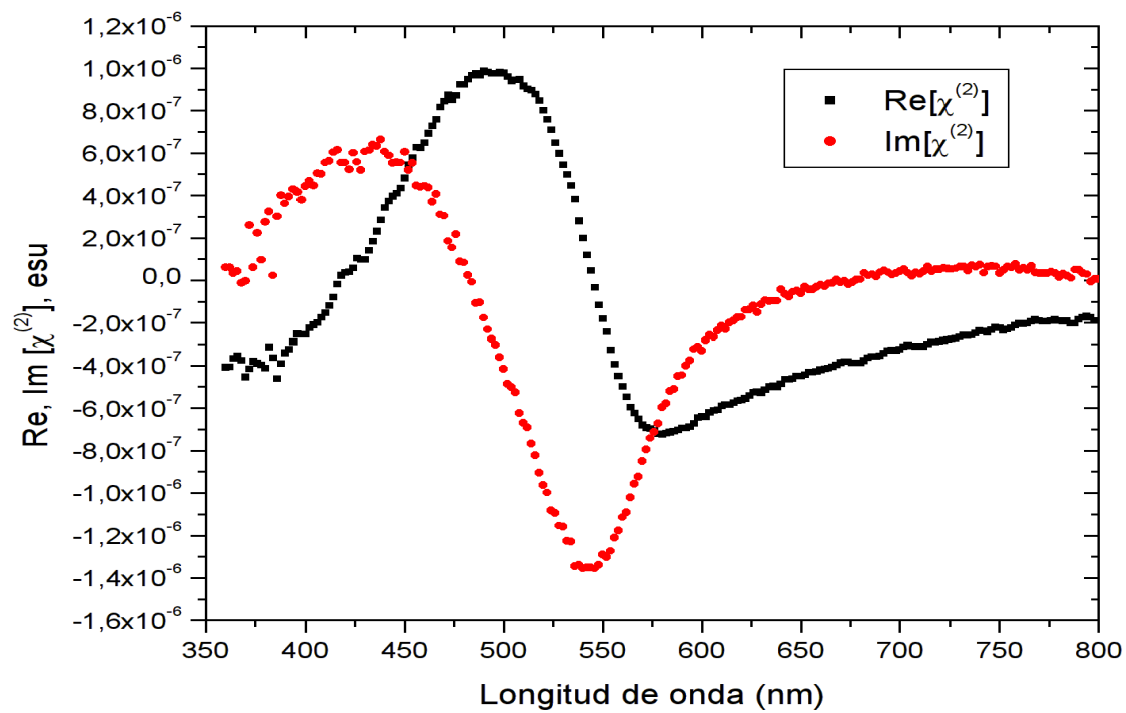
Gráfica A.II.65: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isómero p-cinamato.



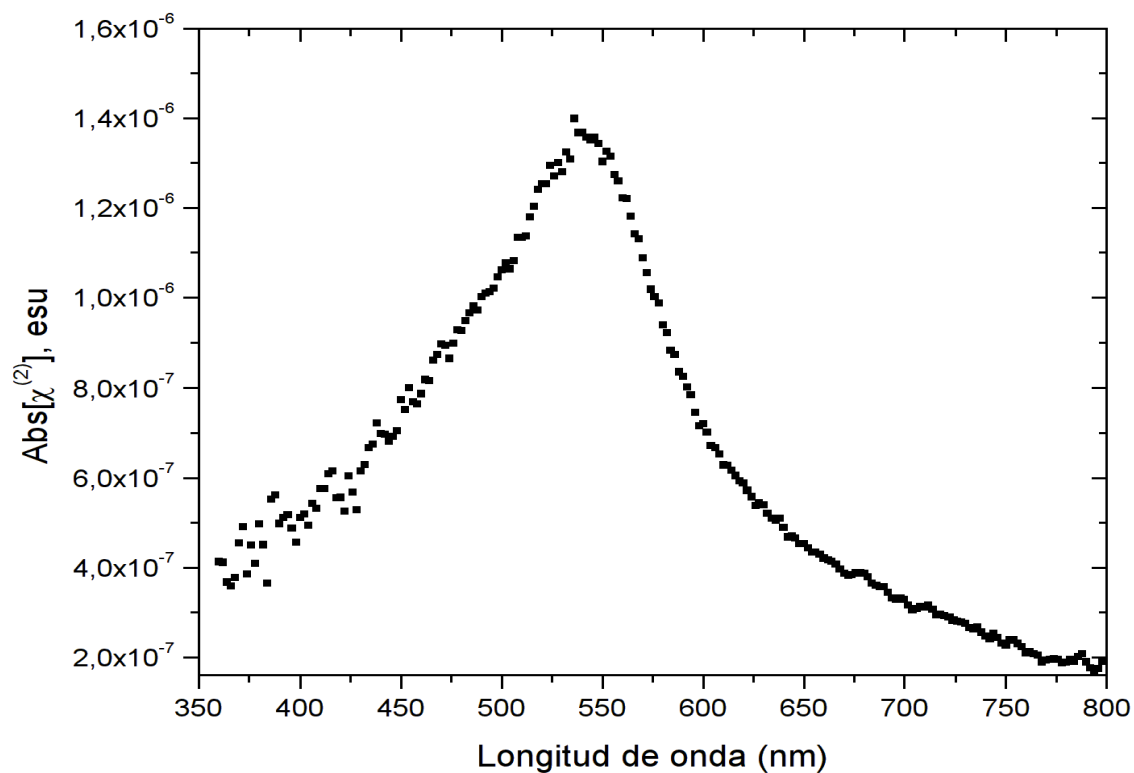
Gráfica A.II.1 Espectro de absorción para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.



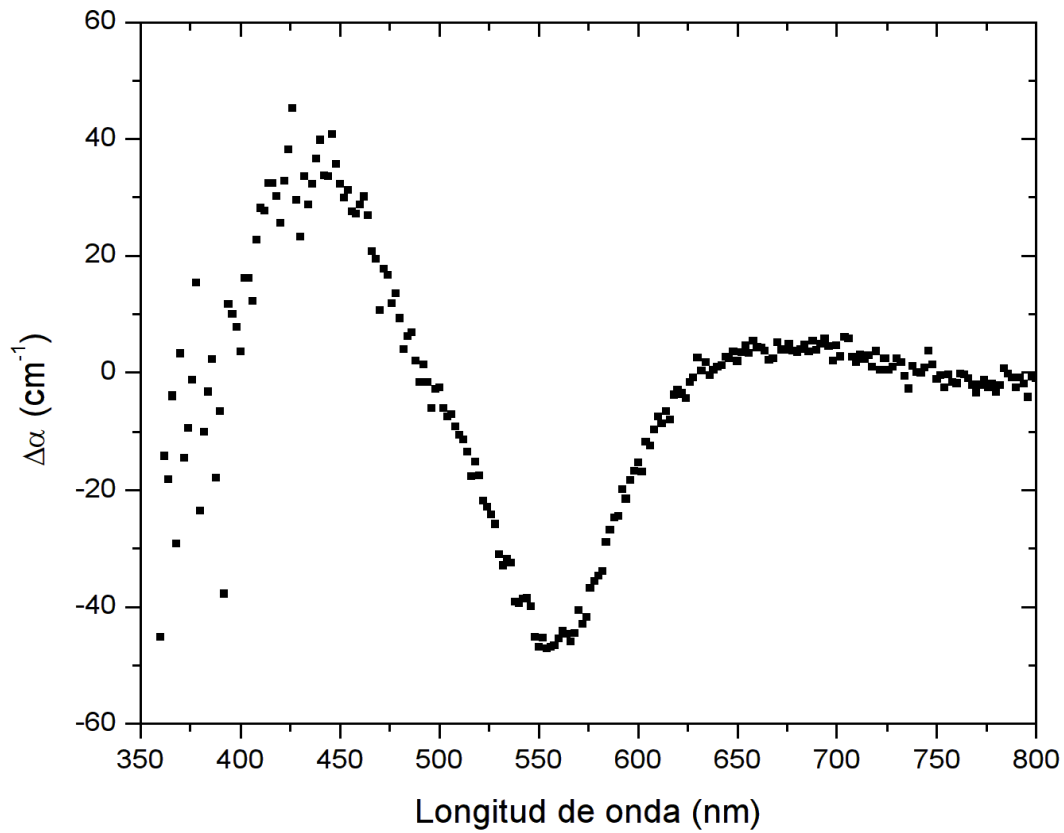
Gráfica A.II.2 Espectro de $\Delta\alpha$ para la muestra de m-benzoato sin orientar.



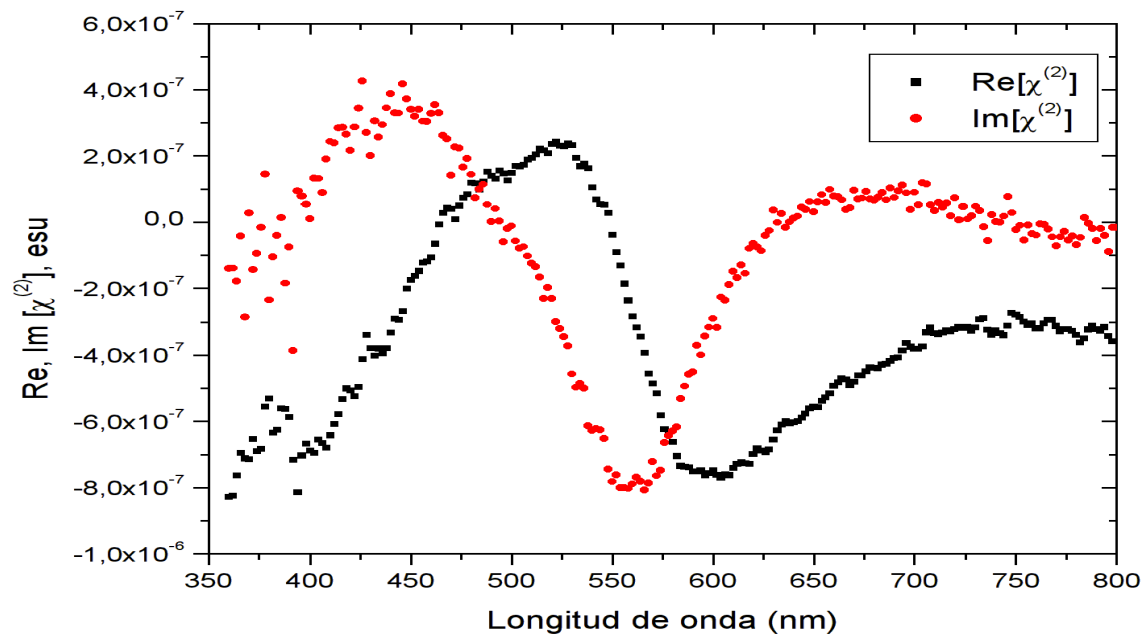
Gráfica A.II.3 Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar.



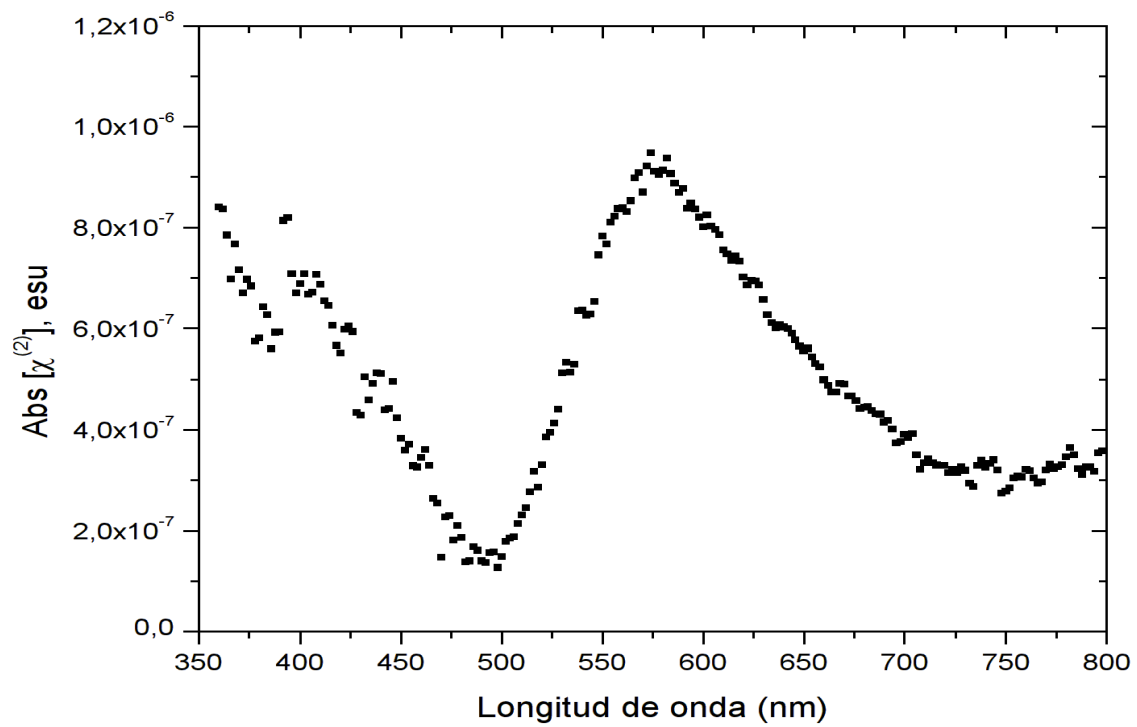
Gráfica A.II.4 Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar.



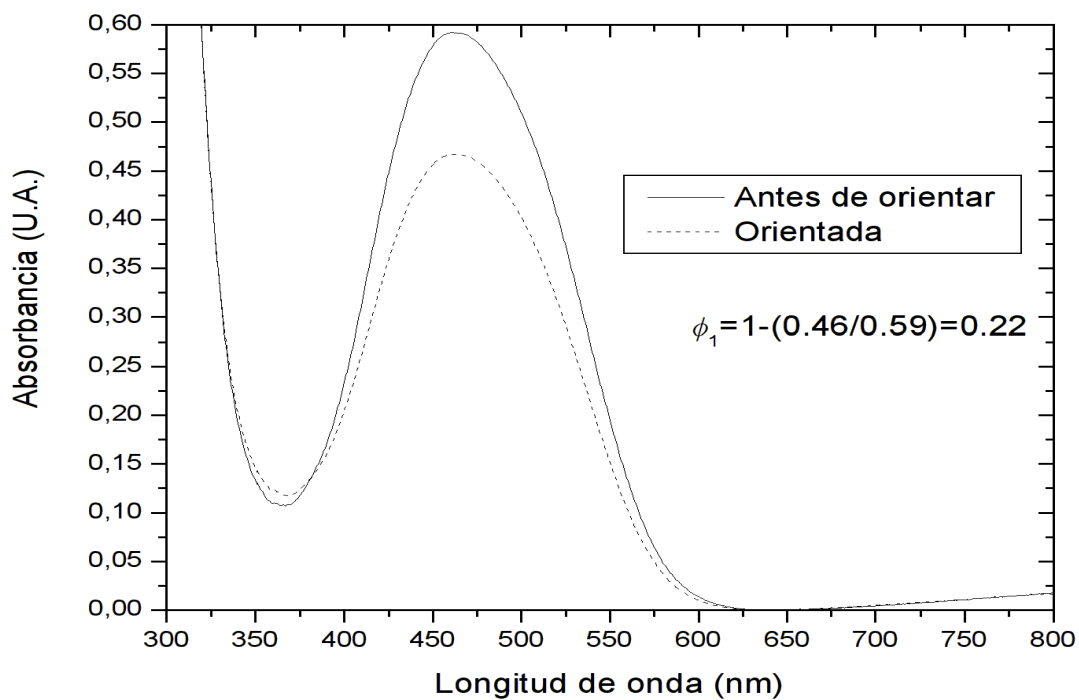
Gráfica A.II.5 Espectro de $\Delta\alpha$ para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.



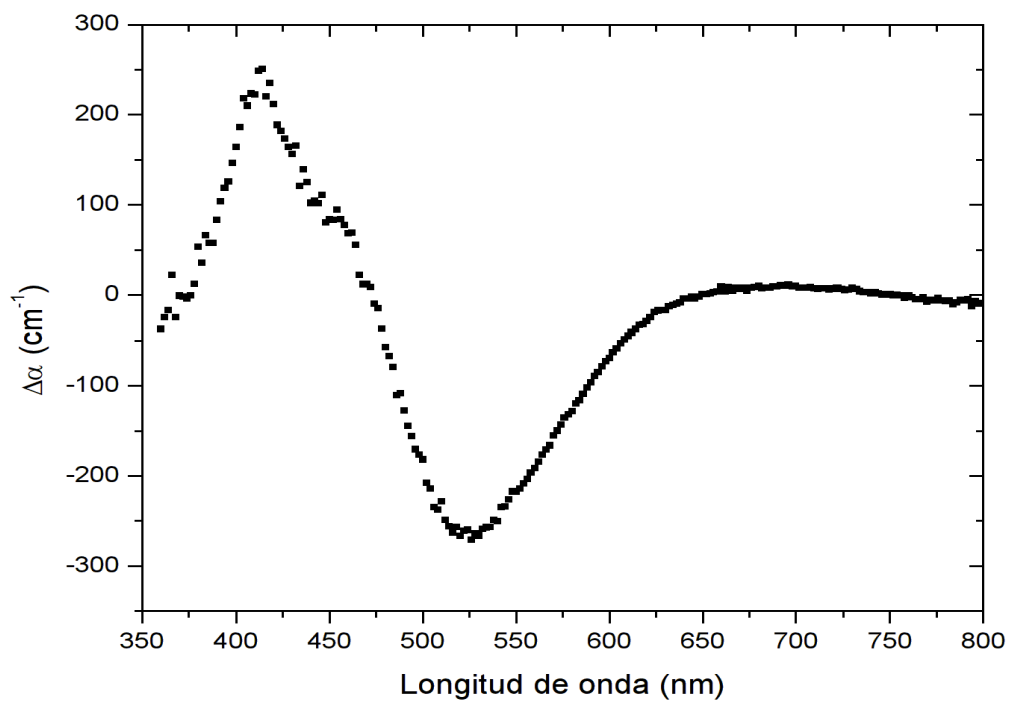
Gráfica A.II.6 Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.



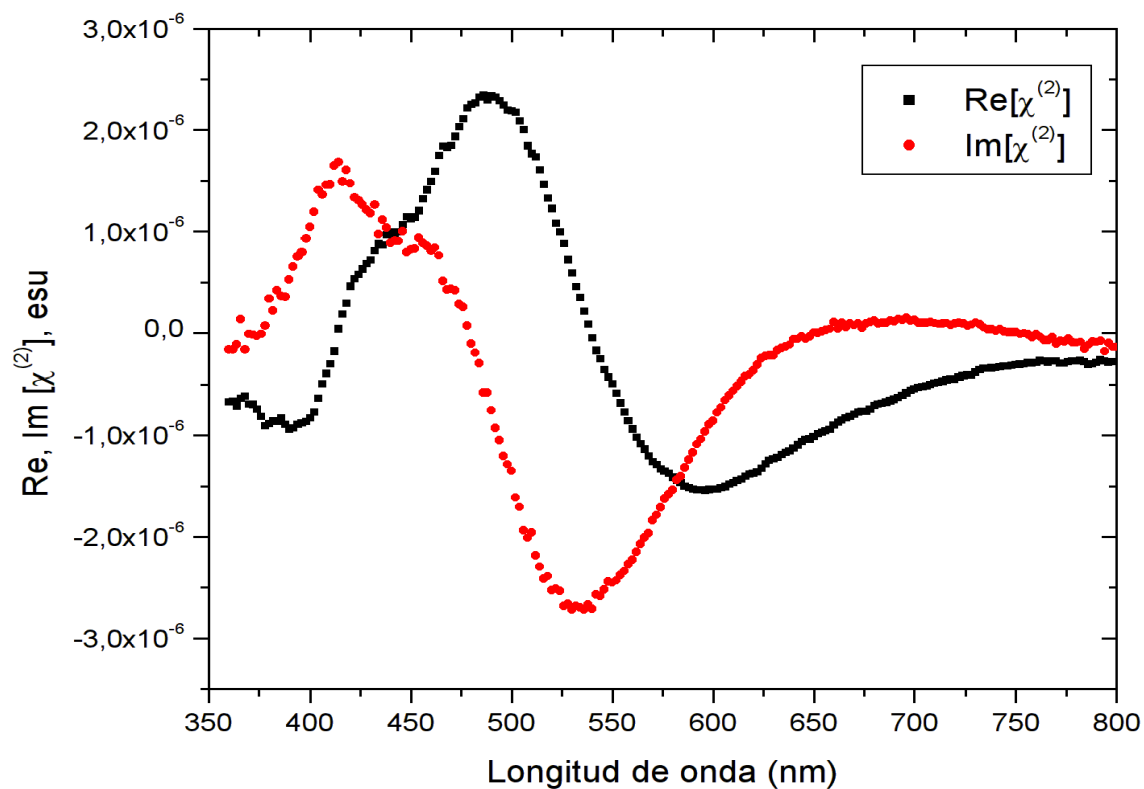
Gráfica A.II.7 Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ para la muestra de m-benzoato sin orientar y relajada con calentamiento.



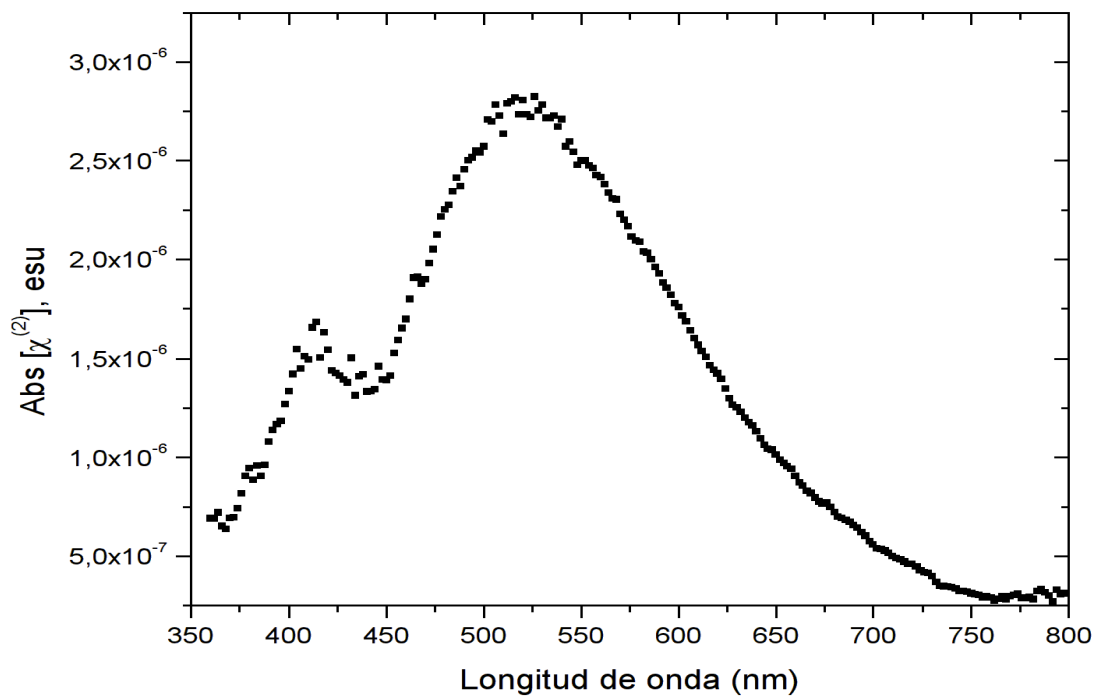
Gráfica A.II.8: Espectro de absorción del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada a 120 °C/hr, 30 min en isoterma de 115 °C, 6.0 kV.



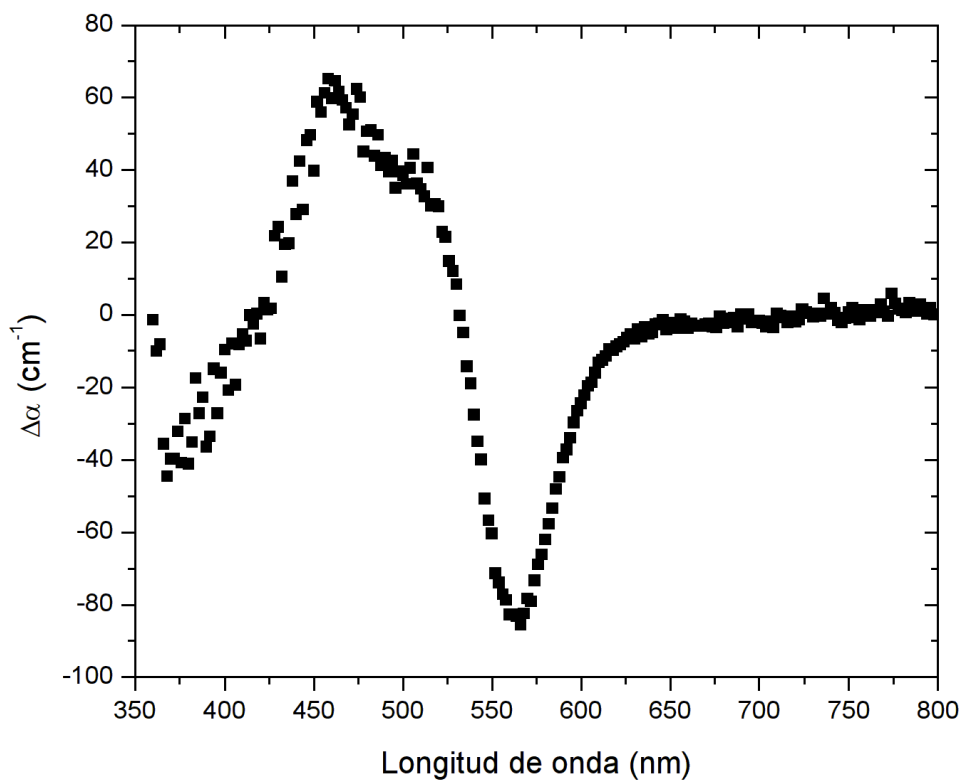
Gráfica A.II.9: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.



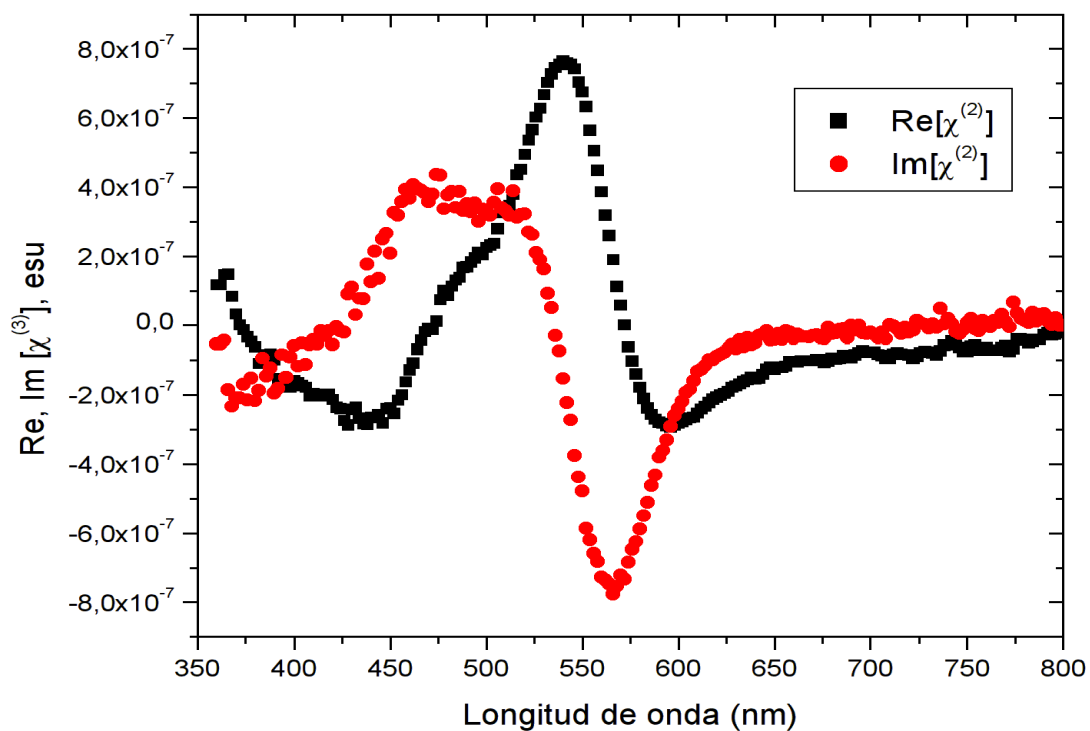
Gráfica A.II.10: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.



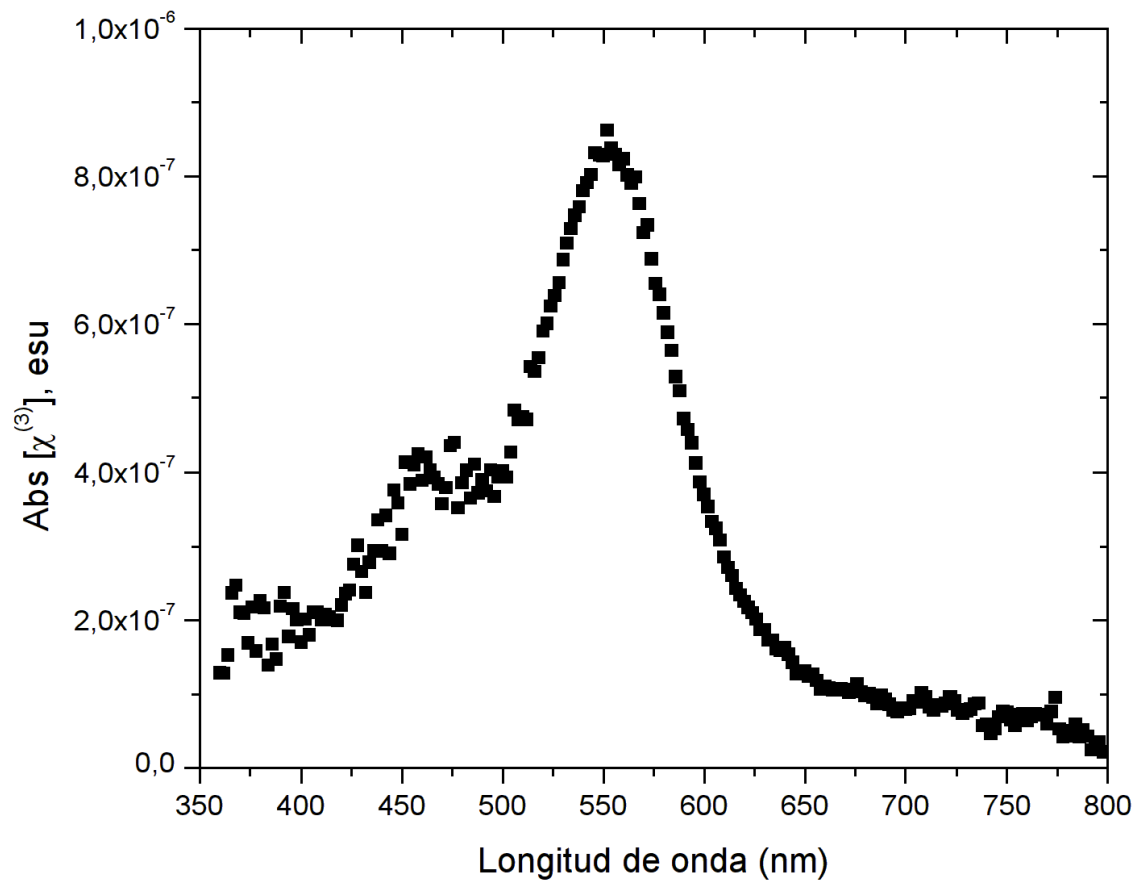
Gráfica A.II.11 Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.



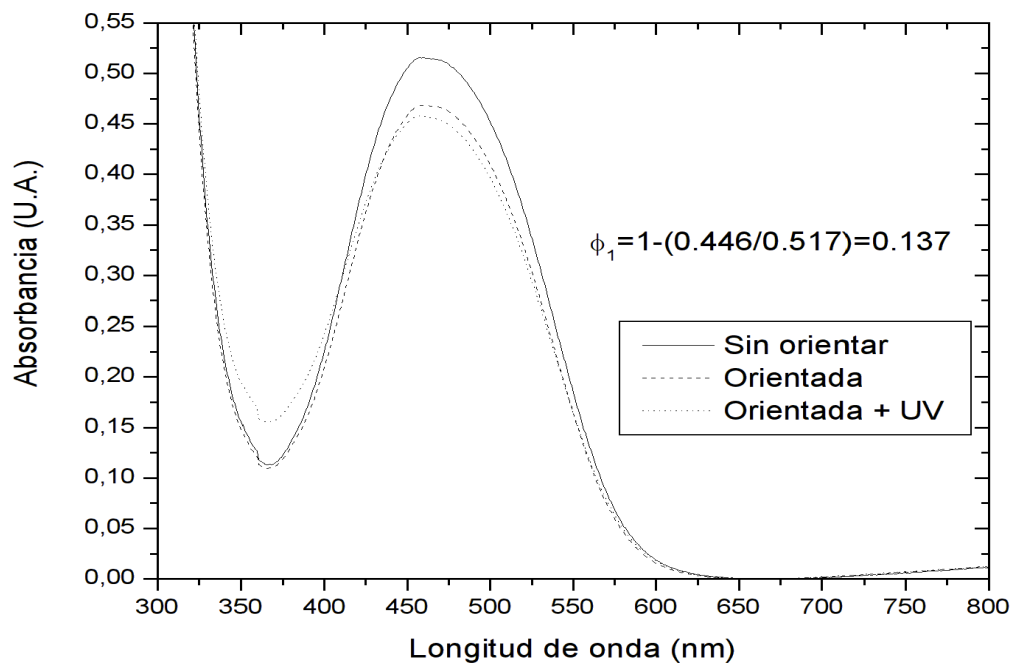
Gráfica A.II.12: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.



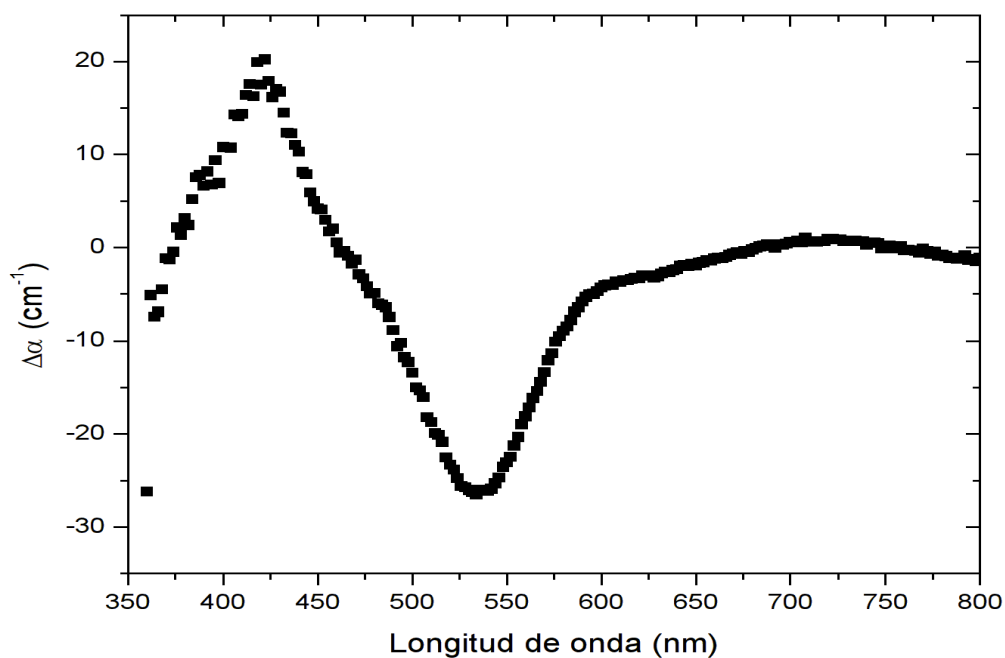
Gráfica A.II.13: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.



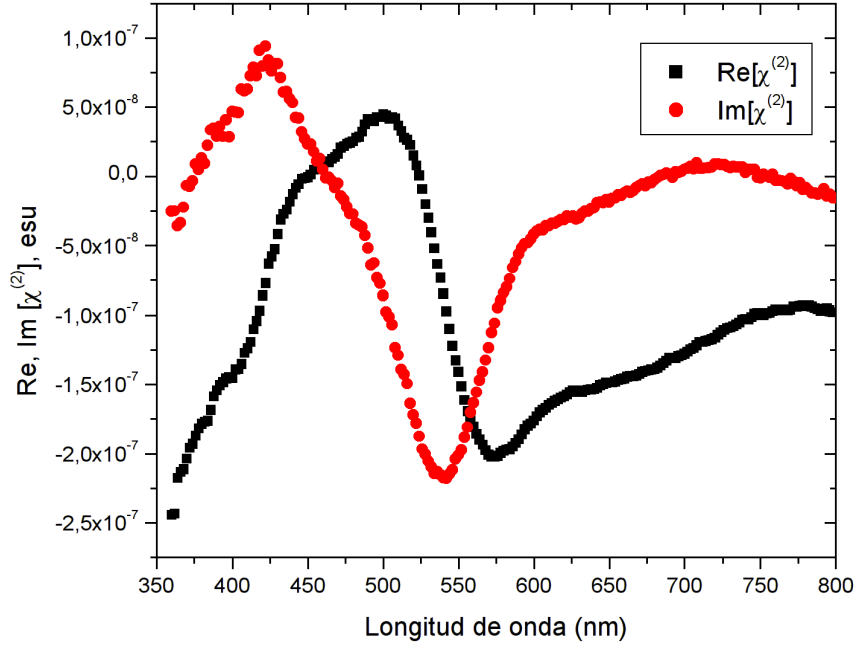
Gráfica A.II.14: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero m-benzoato, muestra sólo orientada.



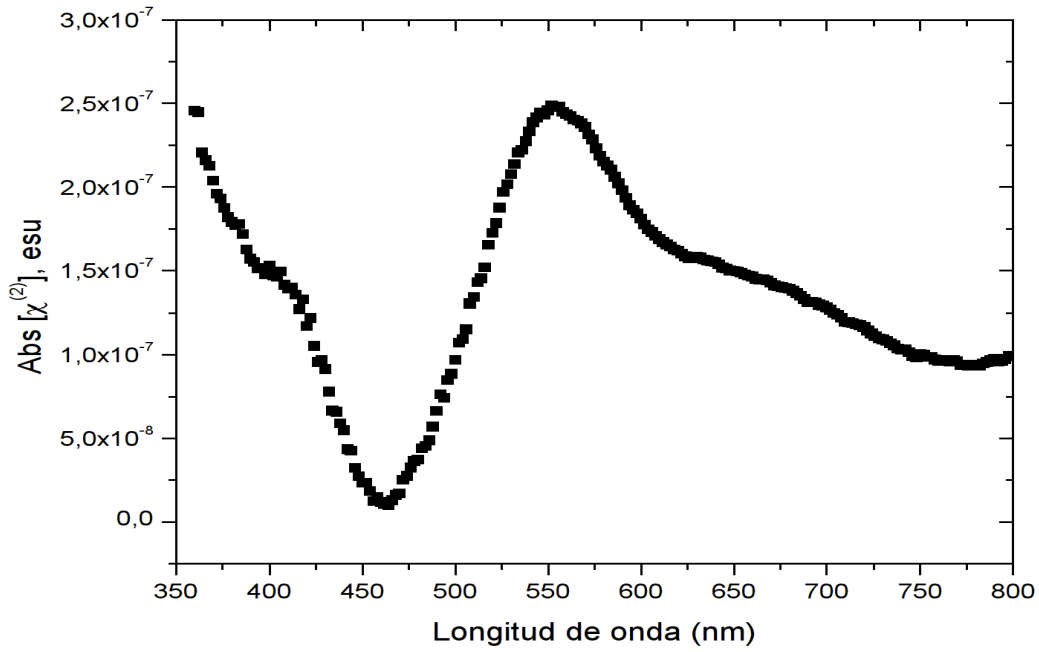
Gráfica A.II.15: Espectro de absorción del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada a 120 °C/hr, 30 min en isoterma de 115 °C, Descarga corona de 7.0 kV; Distancia de la punta la película: 1.2 cm. Tiempo de irradiación: 3 min.



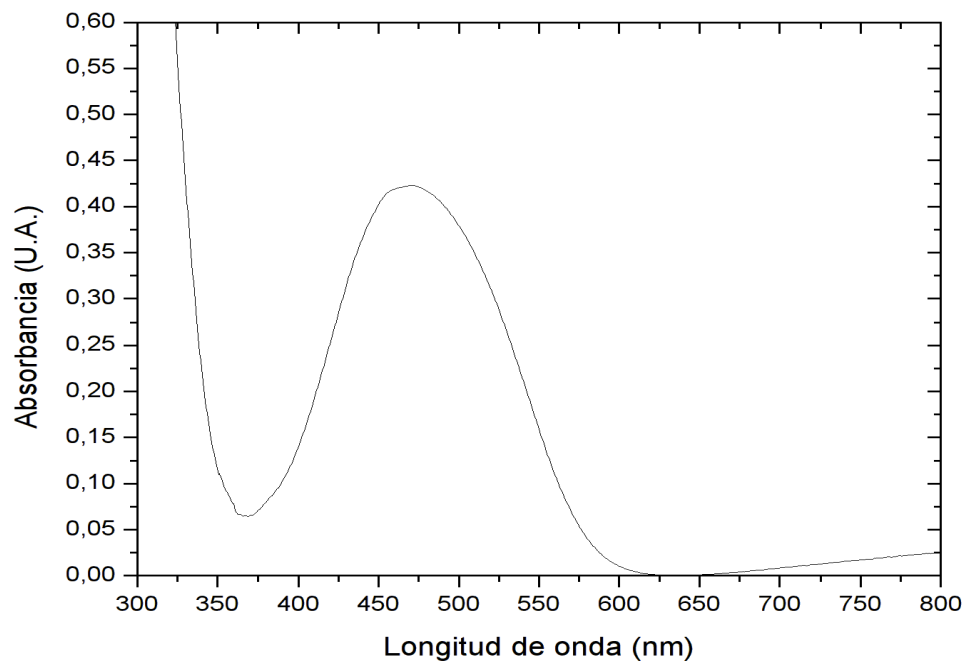
Gráfica A.II.16: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



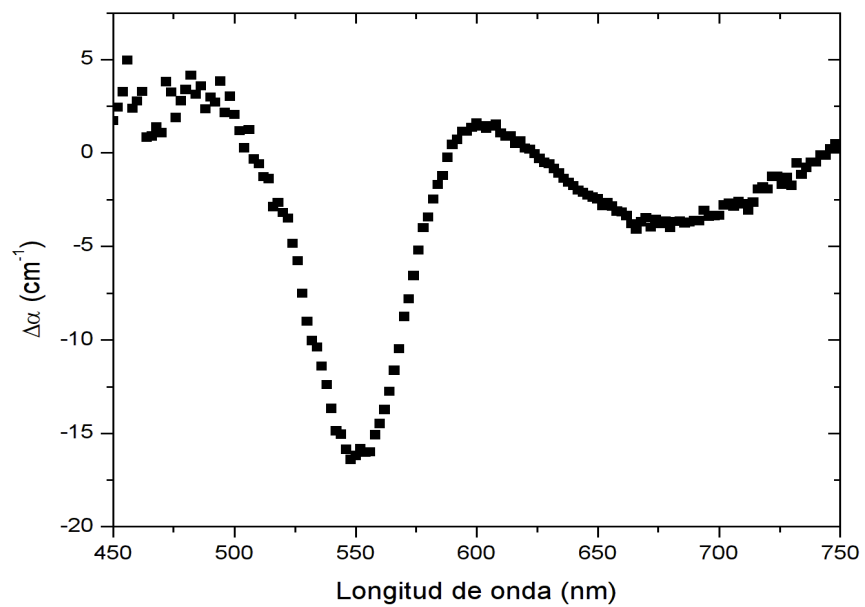
Gráfica A.II.17: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada



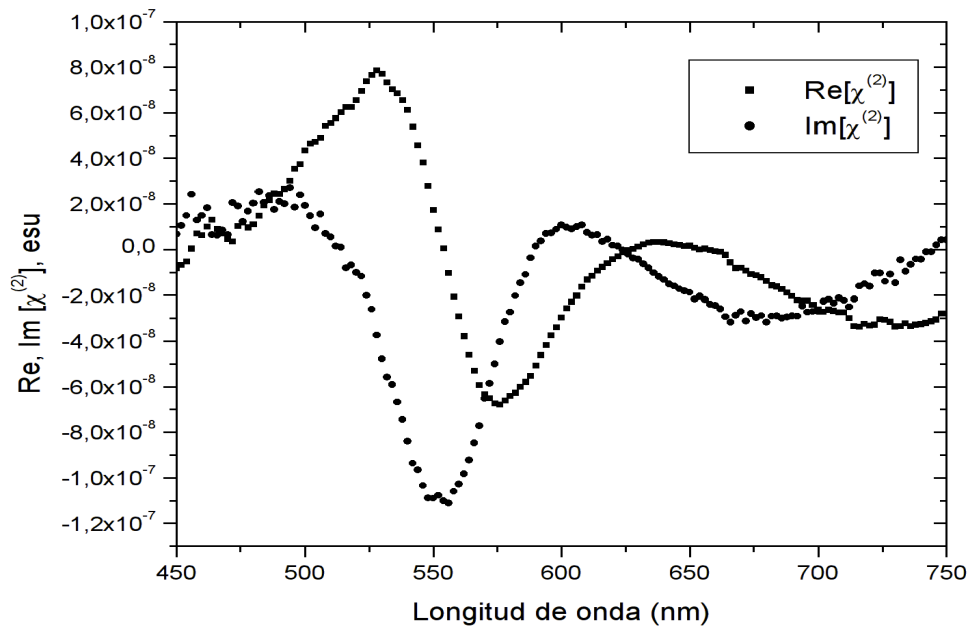
Gráfica A.II.18: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



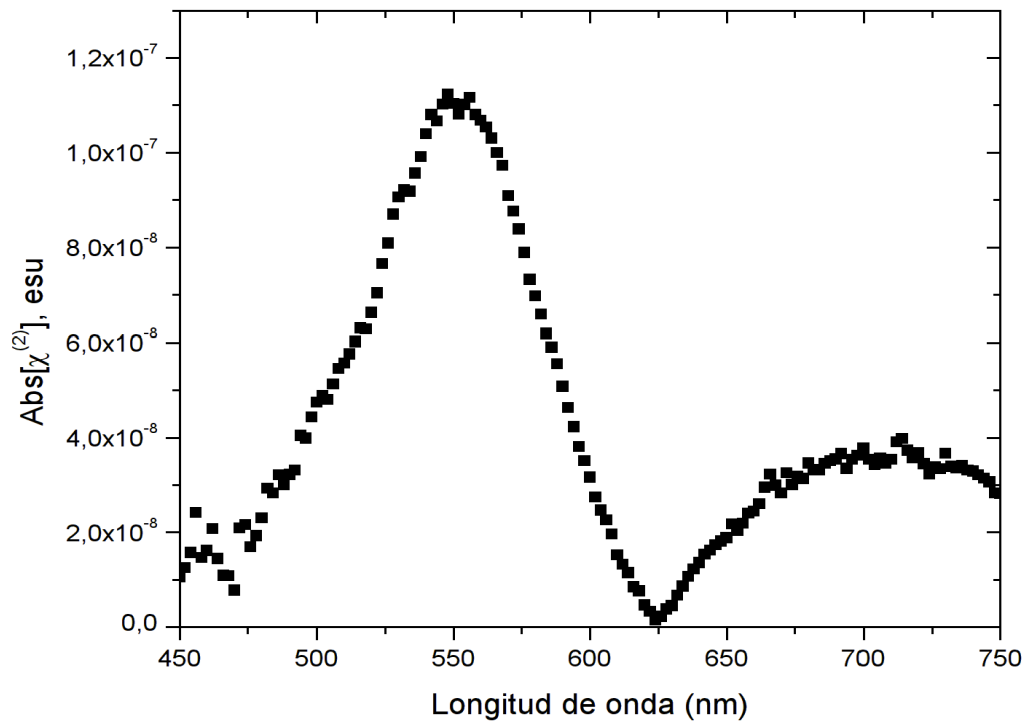
Gráfica A.II.19: Espectro de absorción del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



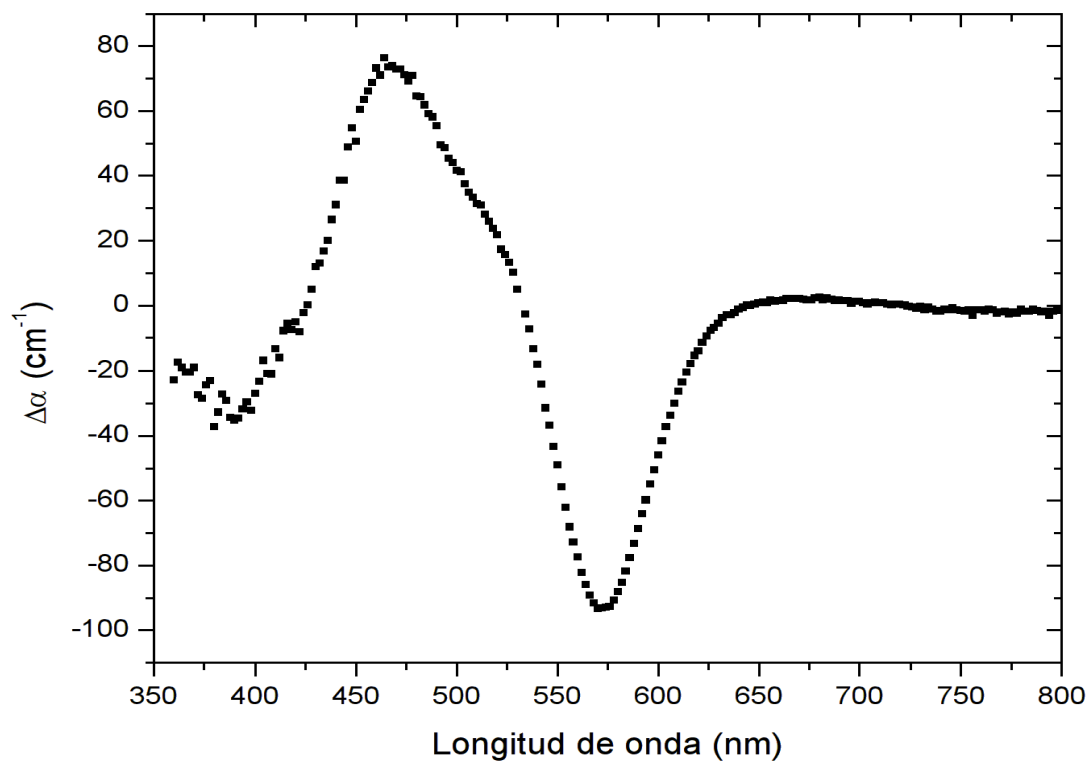
Gráfica A.II.20: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



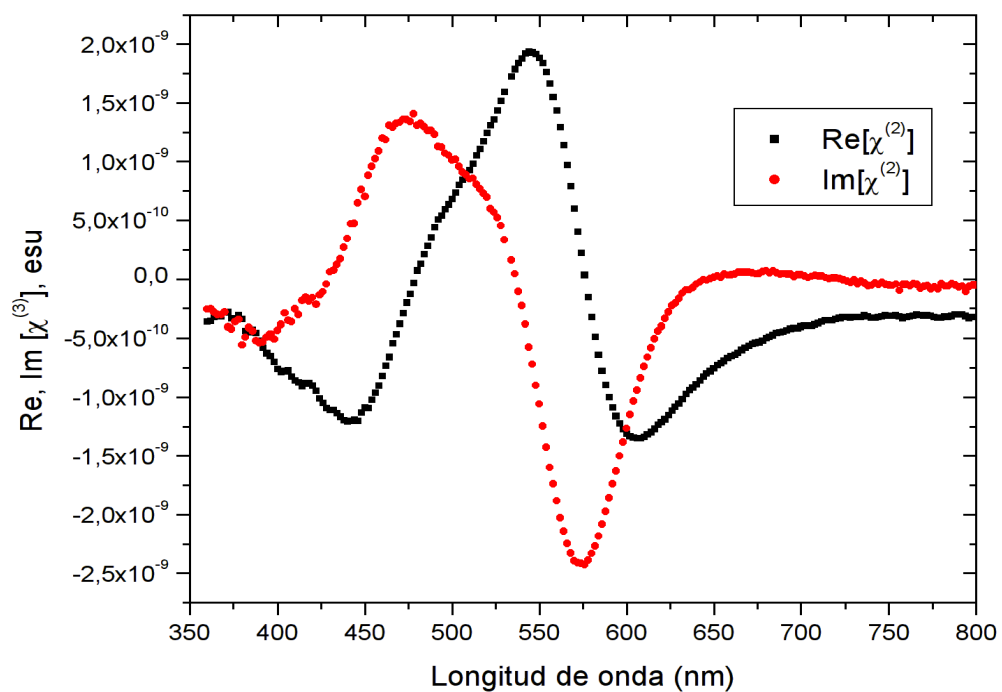
Gráfica A.II.21: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



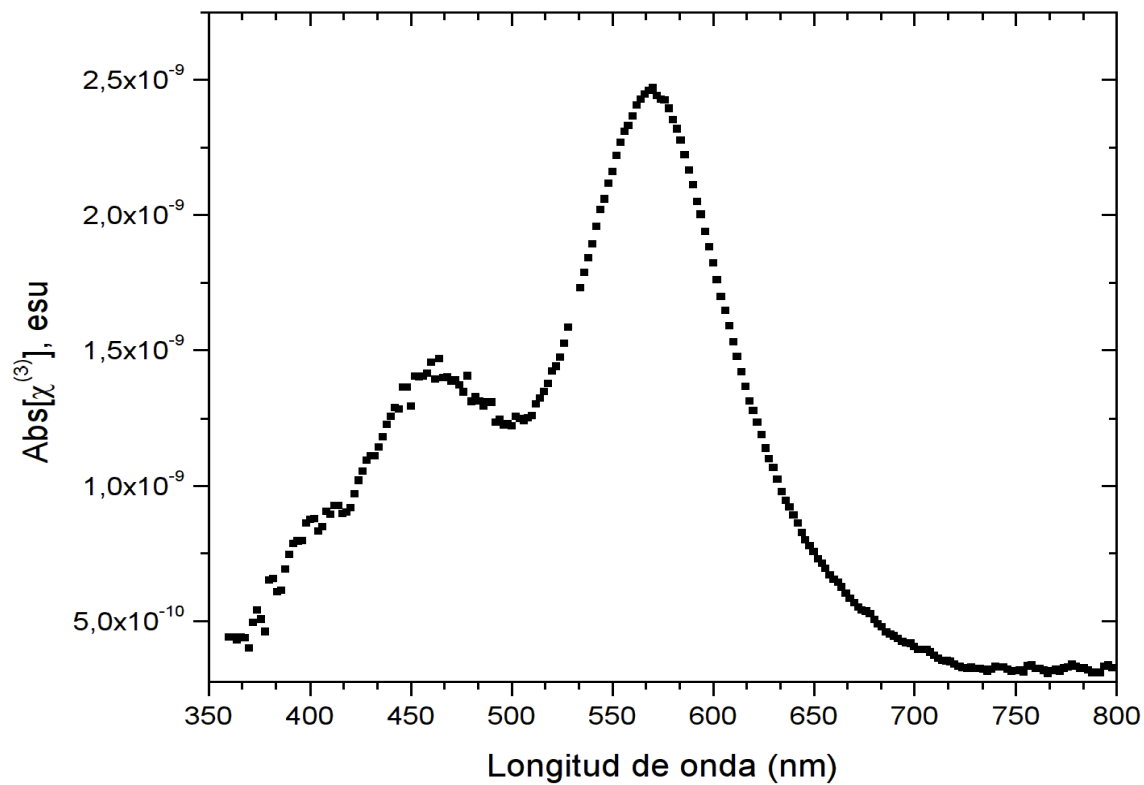
Gráfica A.II.22: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



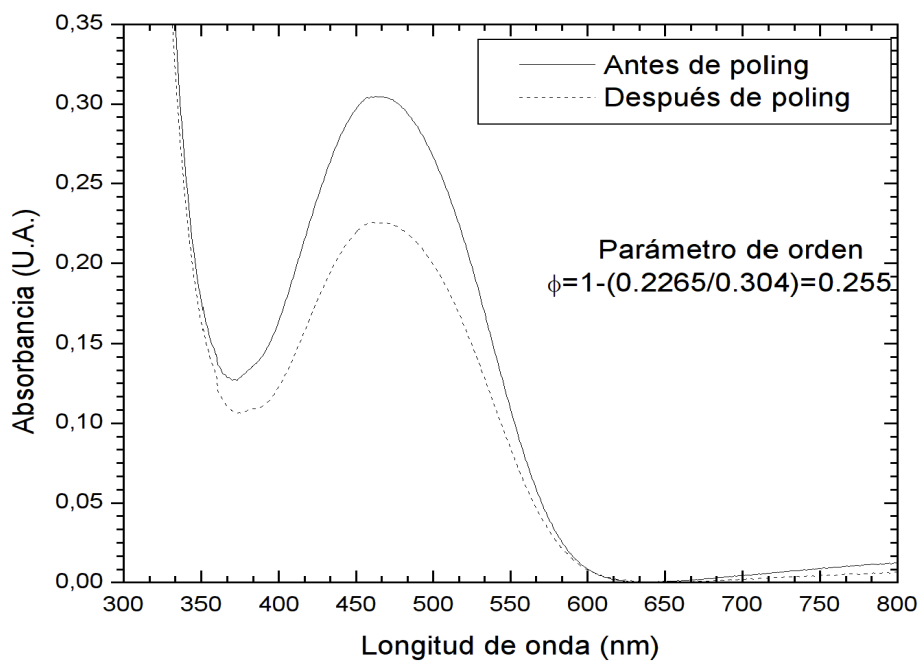
Gráfica A.II.23: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



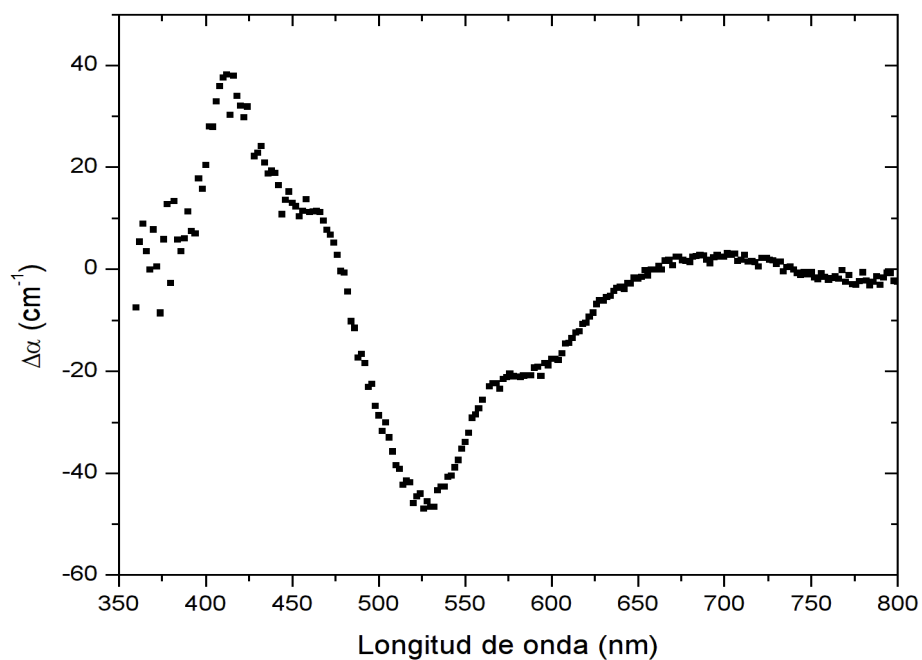
Gráfica A.II.24: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



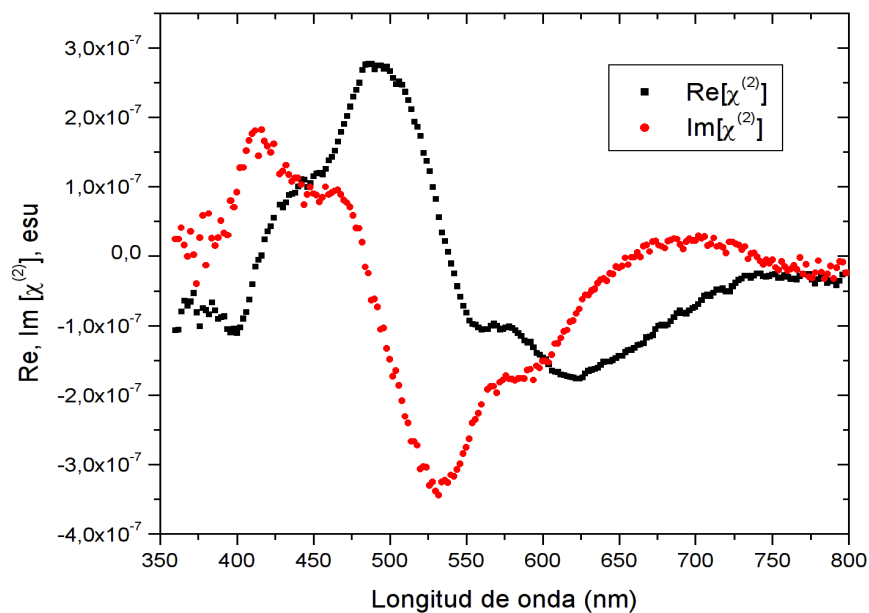
Gráfica A.II.25: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



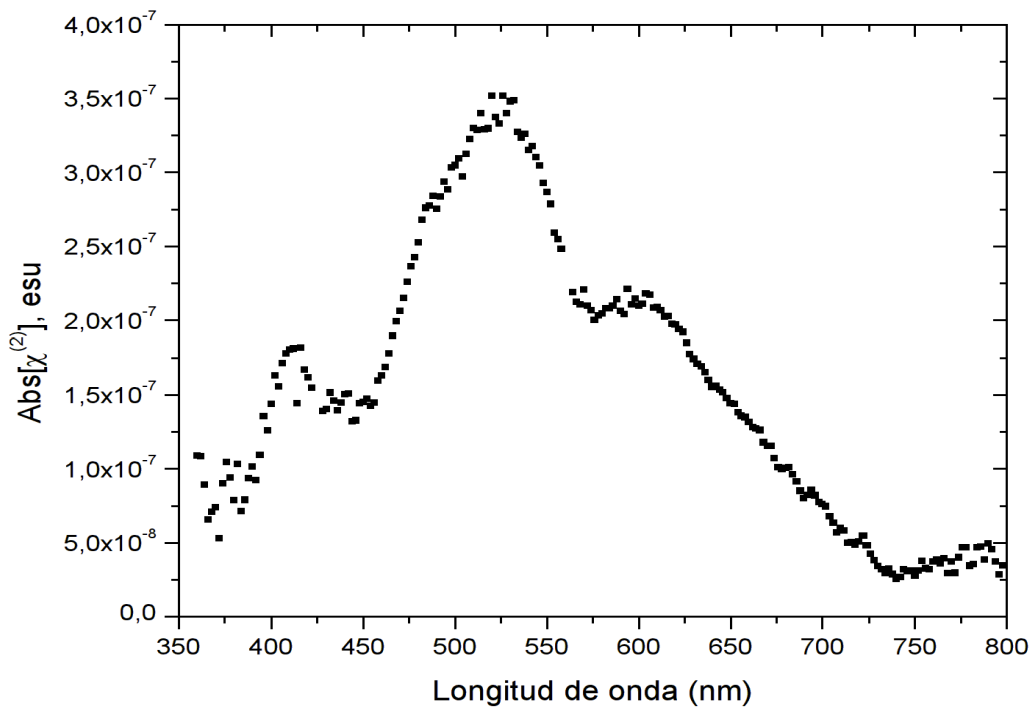
Gráfica A.II.26: Espectro de absorción del isómero m-cinamato, muestra orientada a 60 °C/hr, 20 min en isoterma de 135 °C, Descarga corona de 6.5 kV; Distancia de la punta a la película: 1.2 cm



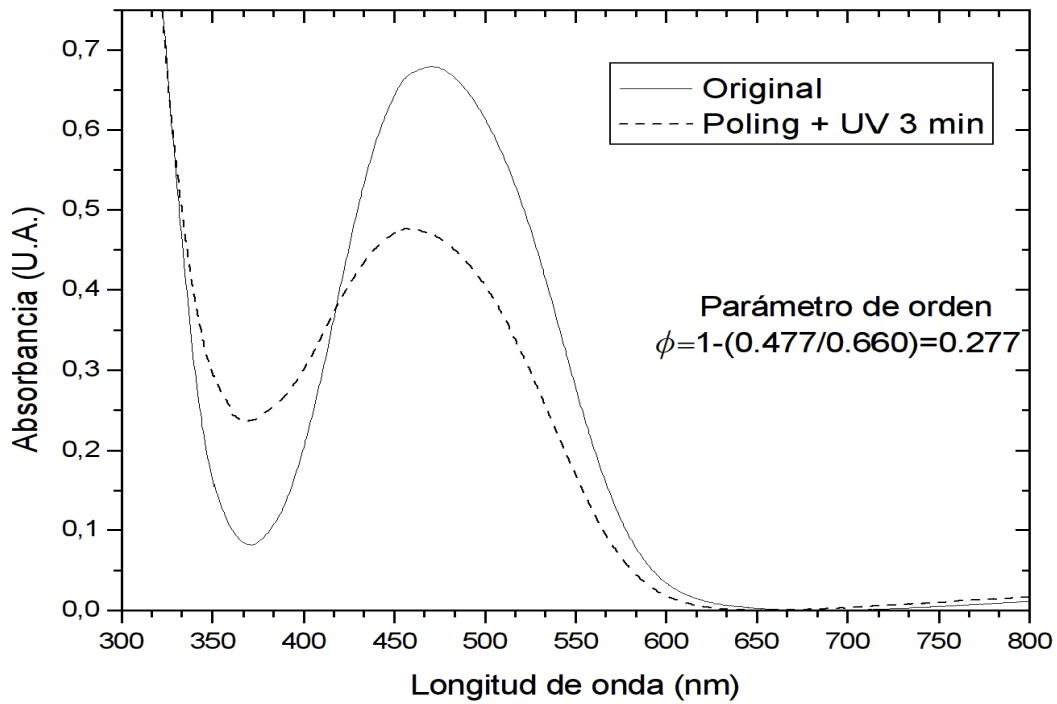
Gráfica A.II.27: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero m-cinamato, muestra sólo orientada.



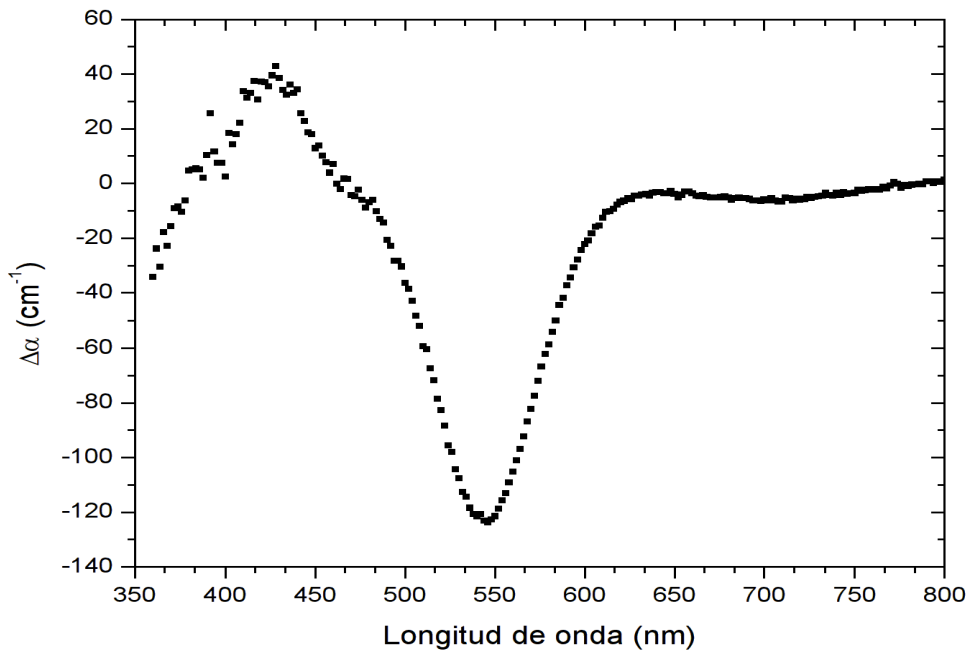
Gráfica A.II.28: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sólo orientada.



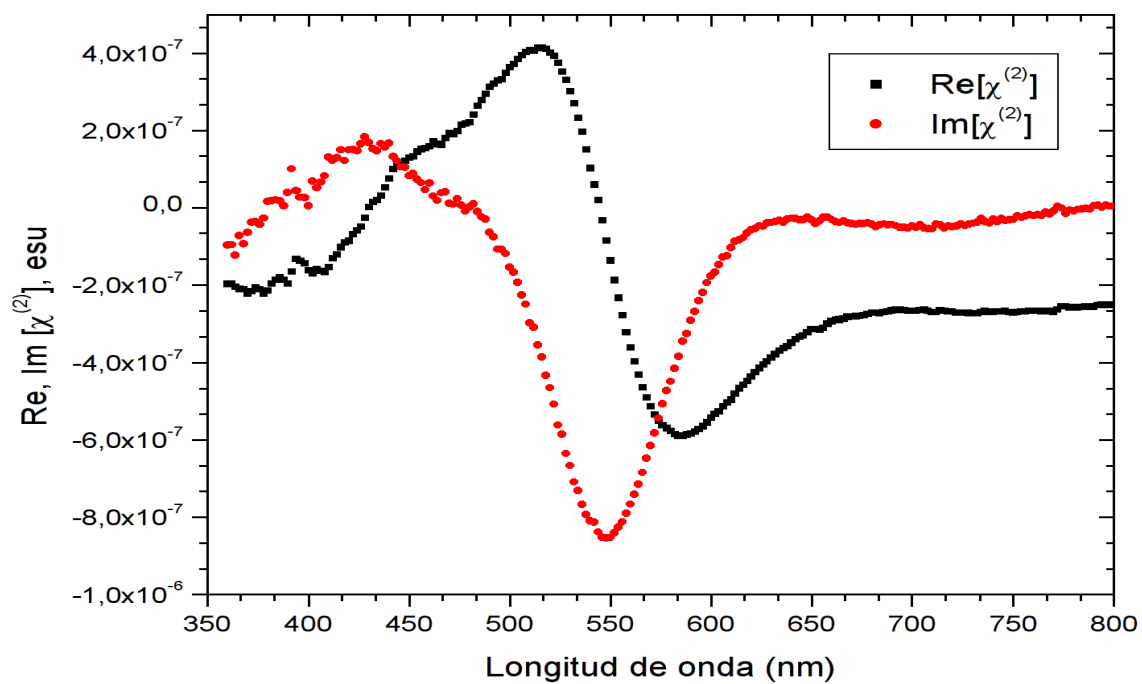
Gráfica A.II.29: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra sólo orientada.



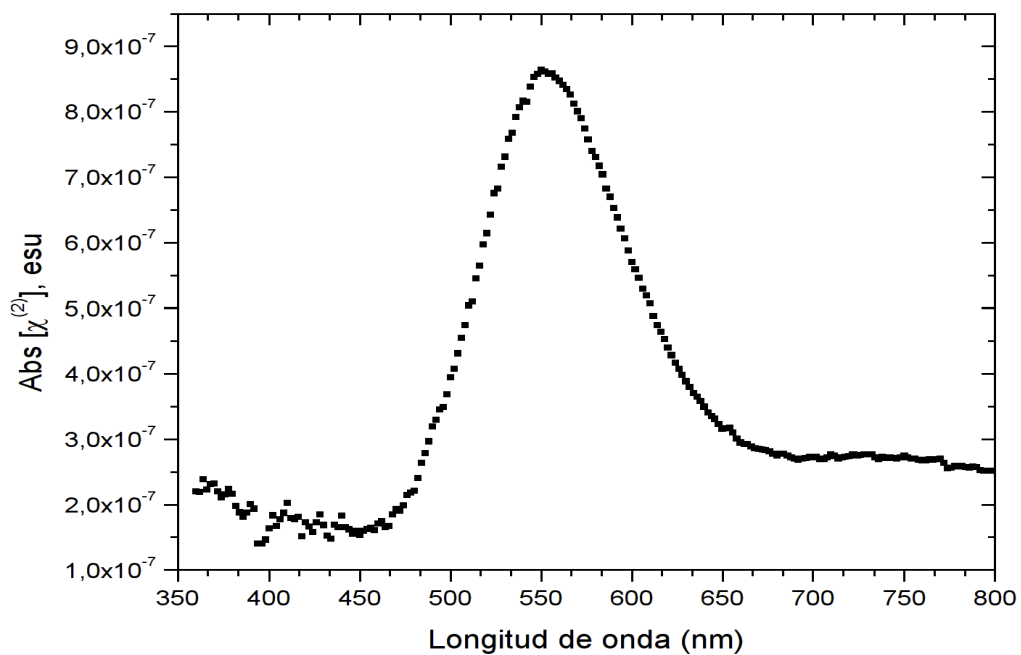
Gráfica A.II.30: Espectro de absorción del isómero m-benzoato, muestra orientada y entrecruzada a 120 °C/hr, 30 min en isoterma de 115 °C, Descarga corona de 7.0 kV; Distancia de la punta la película: 1.2 cm. Tiempo de irradiación: 3 min.



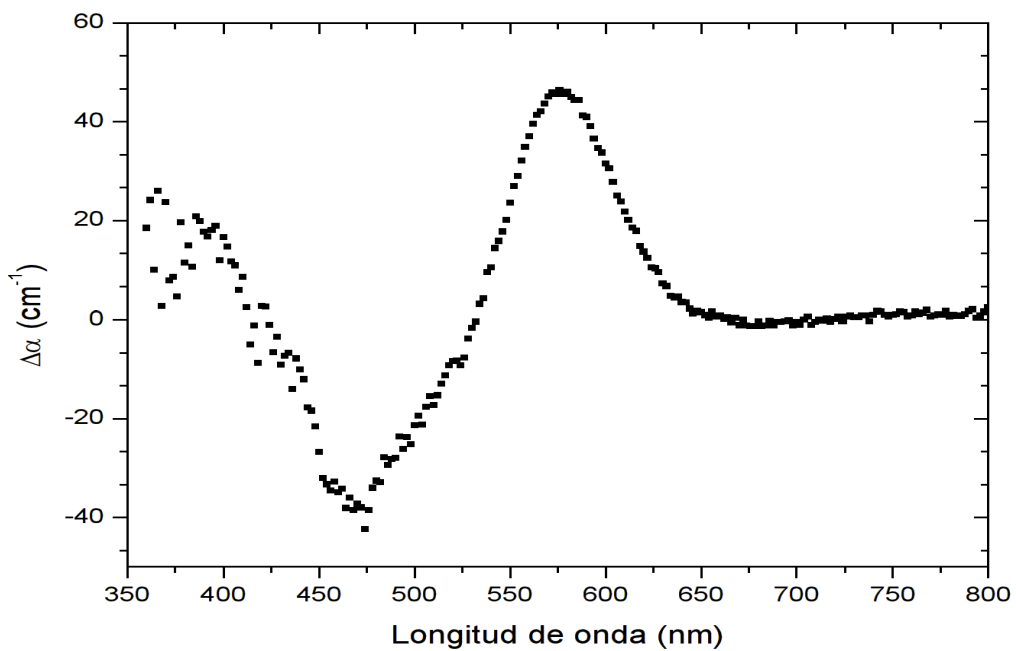
Gráfica A.II.31: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.



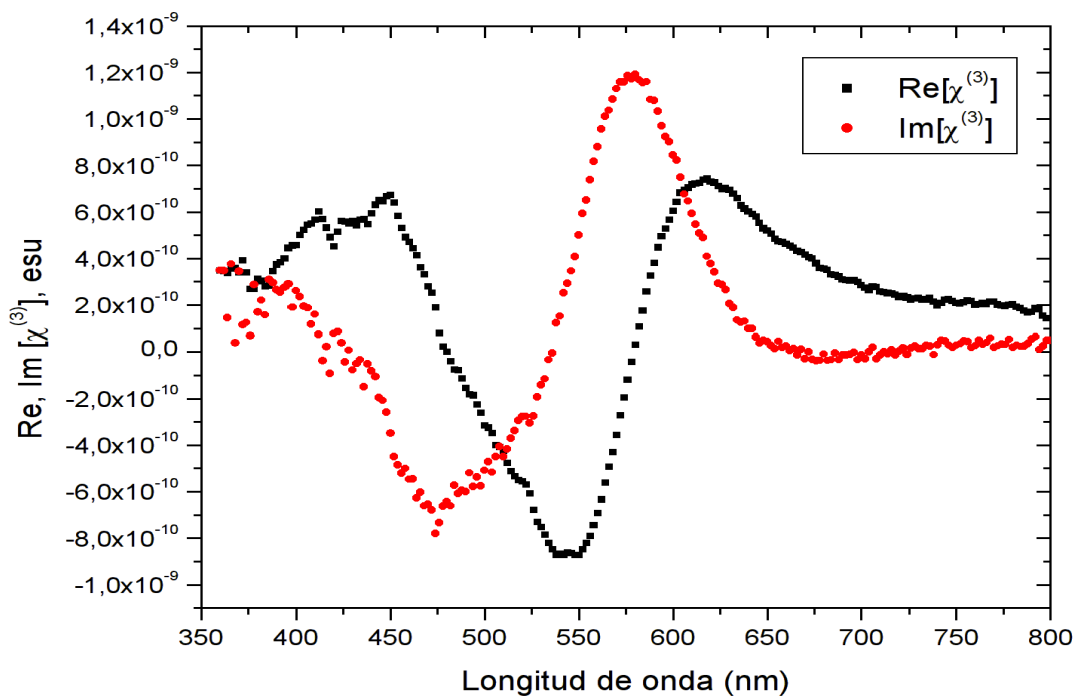
Gráfica A.II.32: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.



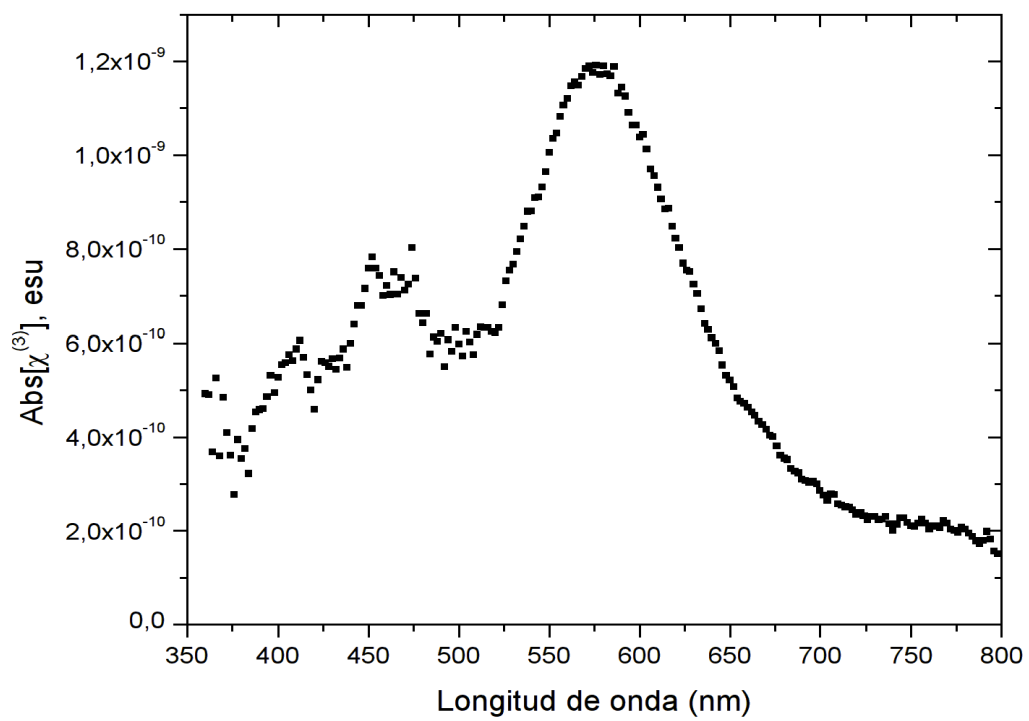
Gráfica A.II.33: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero m-cinamato, muestra orientada y entrecruzada.



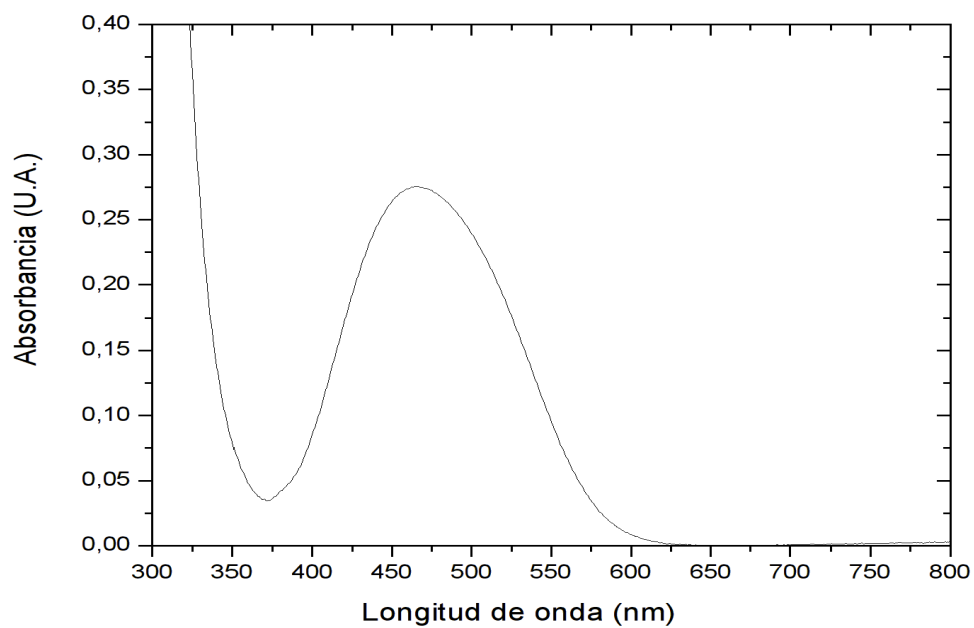
Gráfica A.II.34: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.



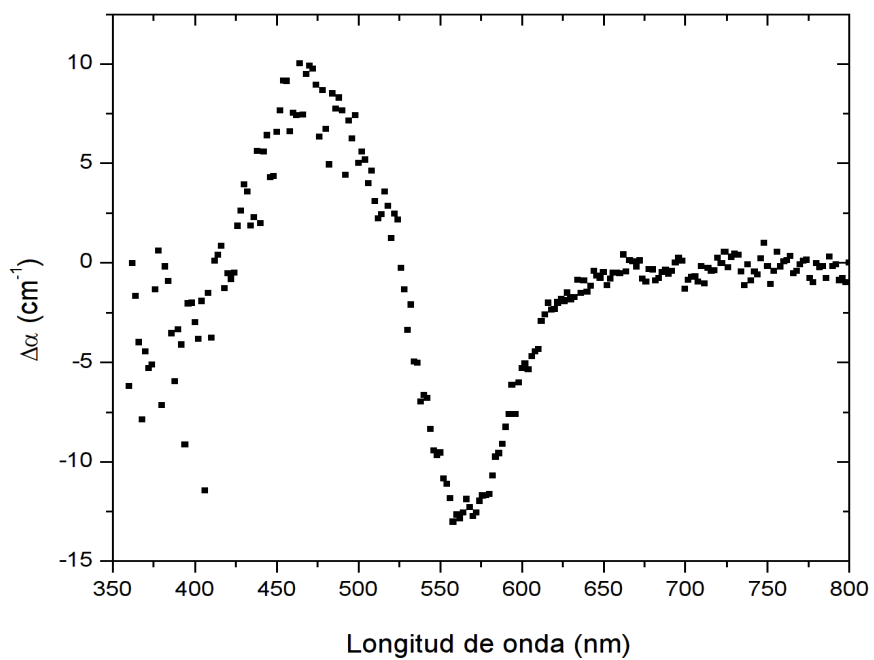
Gráfica A.II.35: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra muestra orientada y entrecruzada.



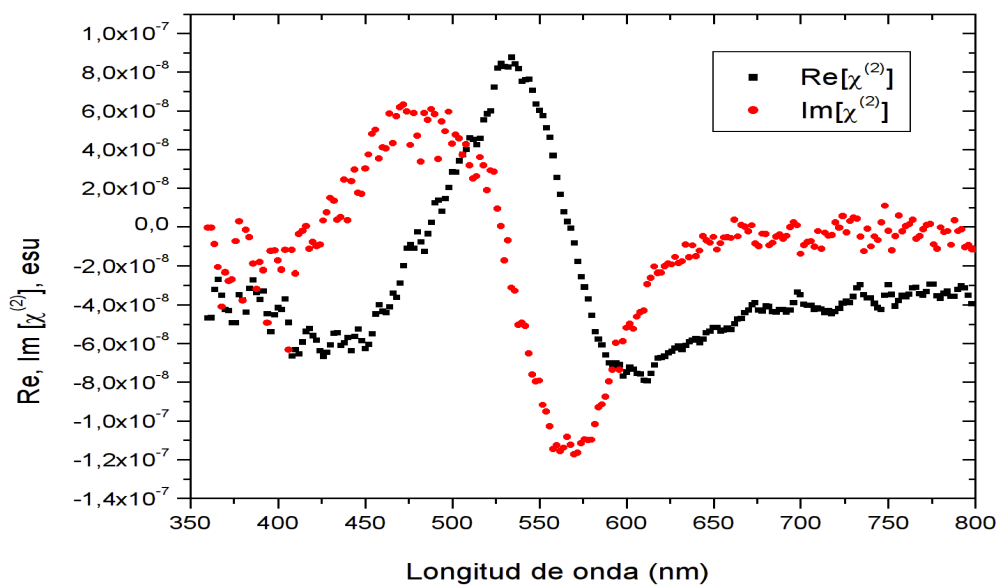
Gráfica A.II.36: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero m-cinamato, muestra orientada y entrecruzada.



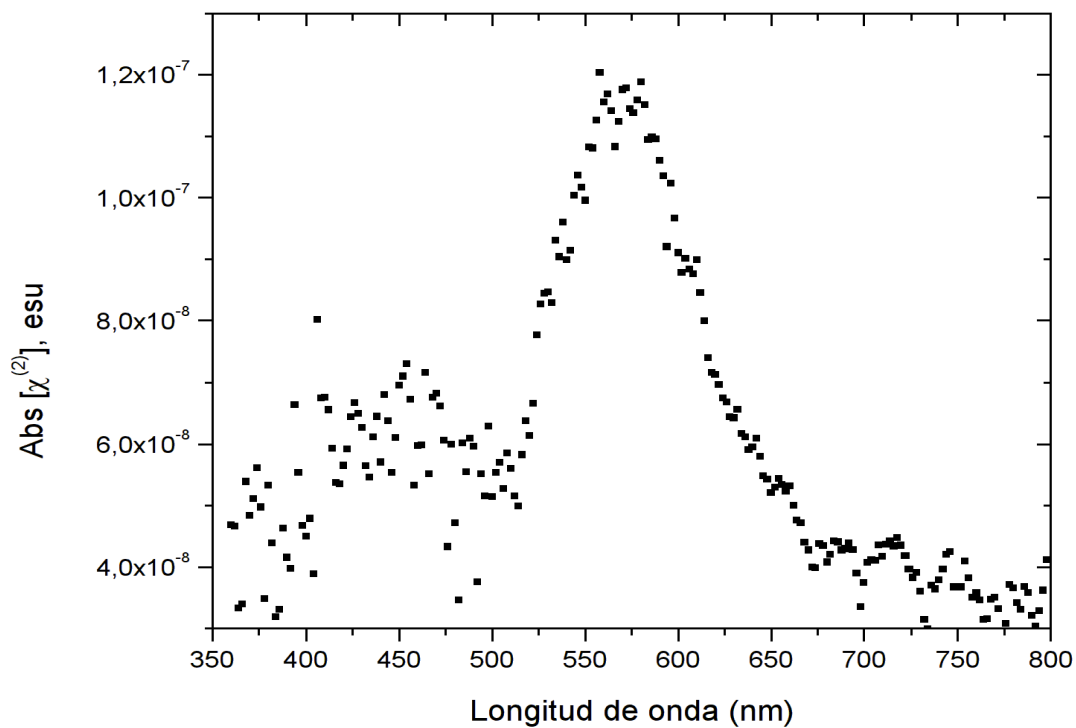
Gráfica A.II.37: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra sin orientar ni entrecruzar.



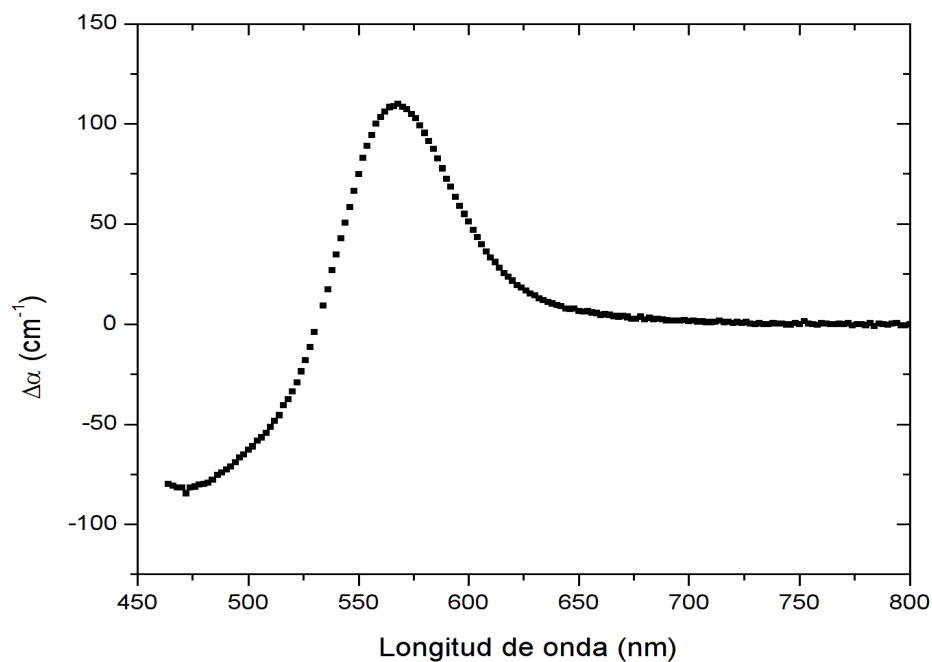
Gráfica A.II.38: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.



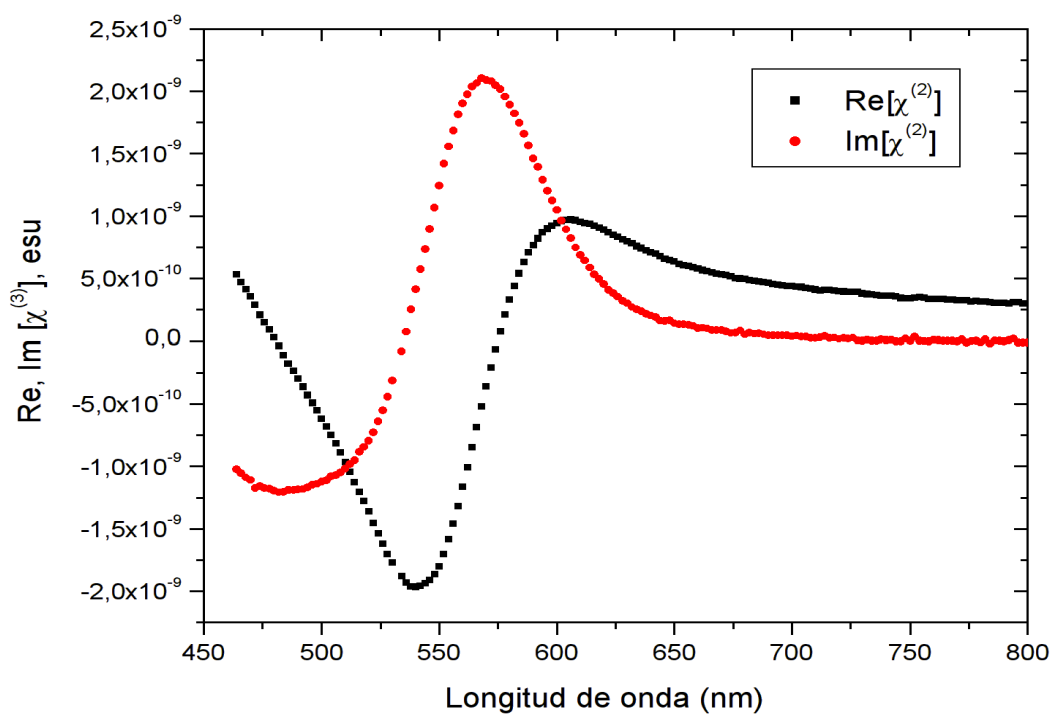
Gráfica A.II.39: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.



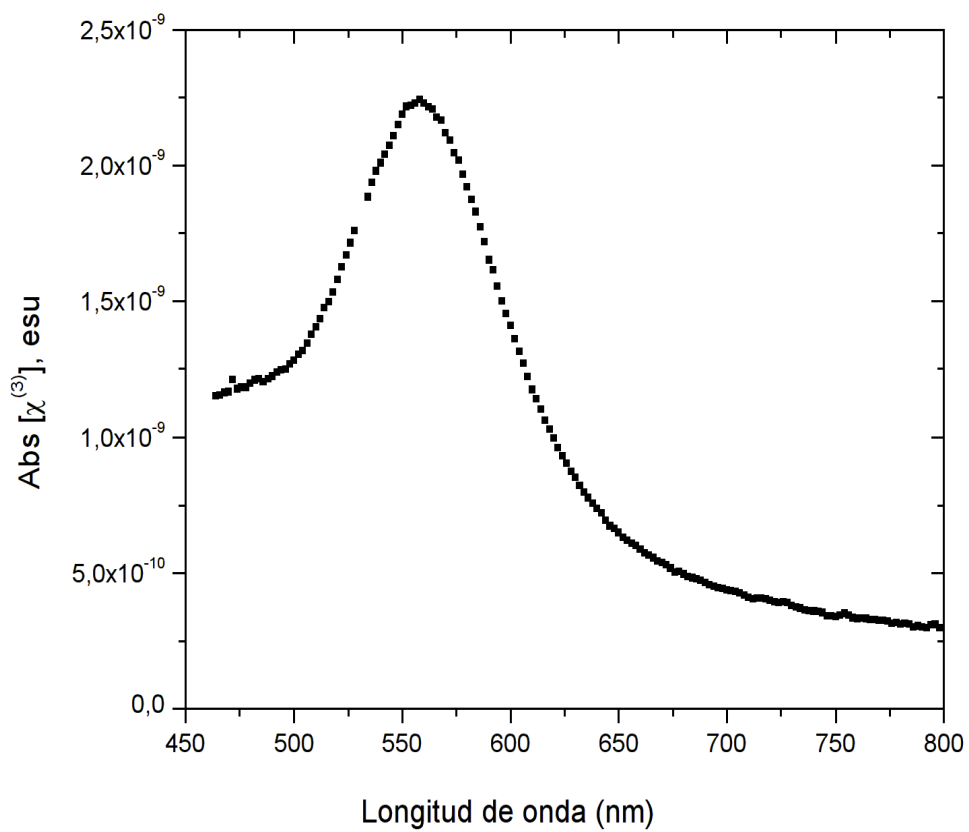
Gráfica A.II.40: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.



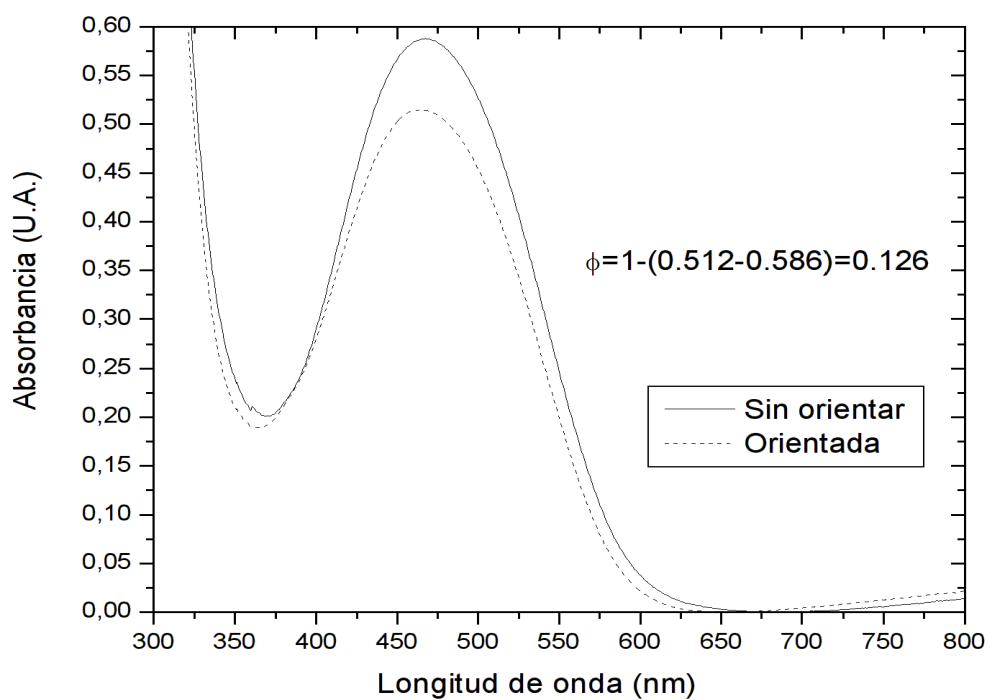
Gráfica A.II.41: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.



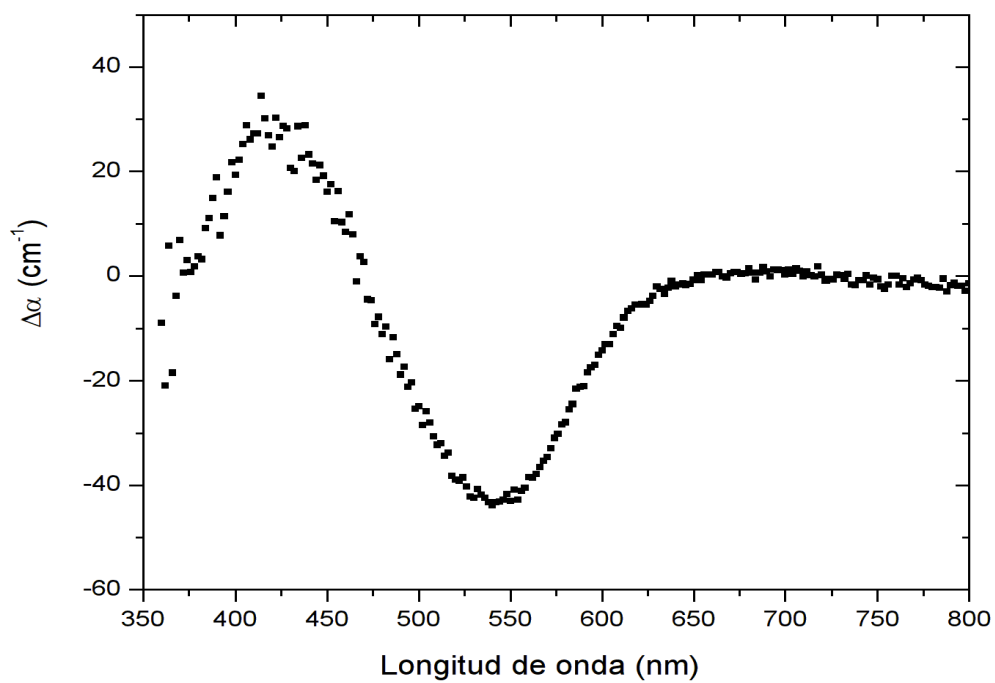
Gráfica A.II.42: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.



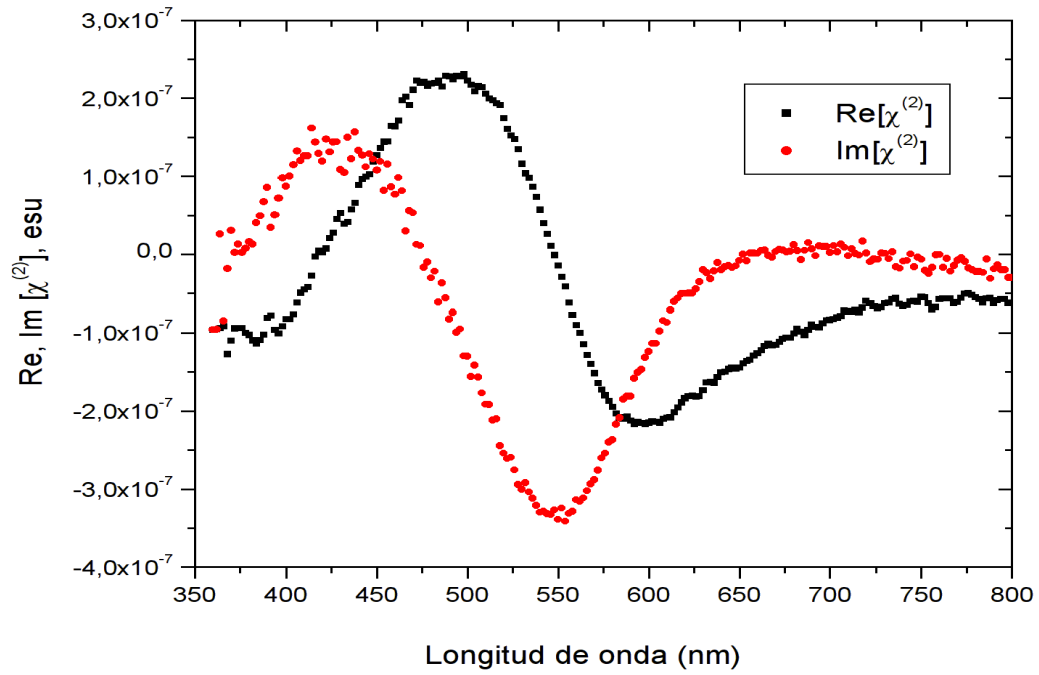
Gráfica A.II.43: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra sin orientar.



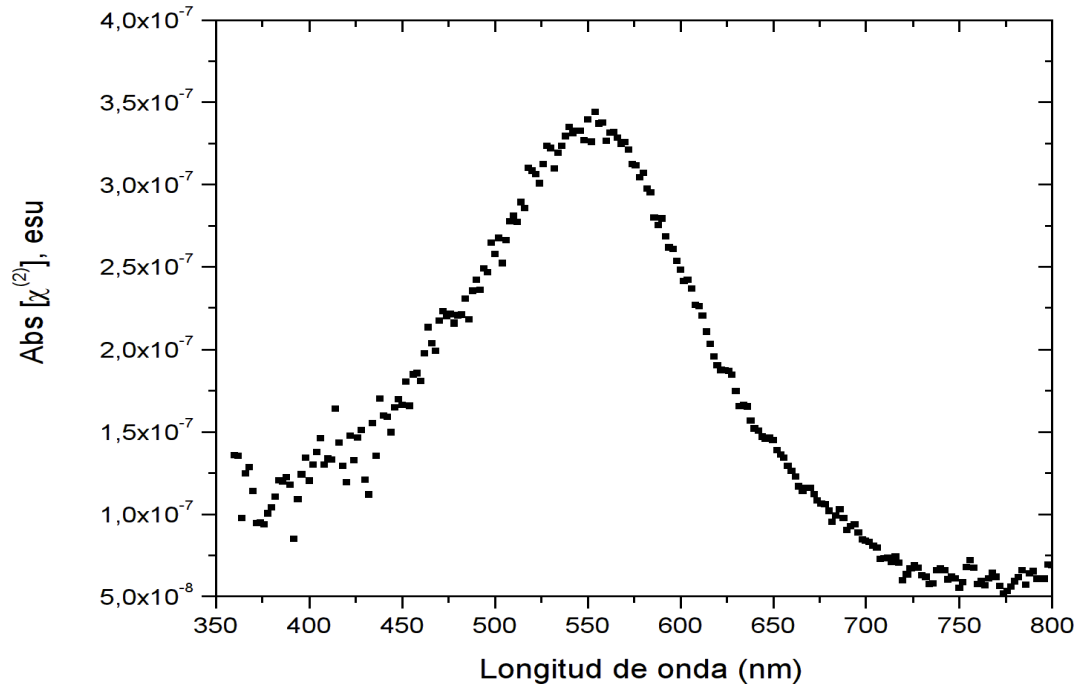
Gráfica A.II.44: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra orientada a 90 °C/hr, 30 min isoterma a 123 °C, Descarga corona de 7.5 kV, Distancia de la punta 1.0 cm.



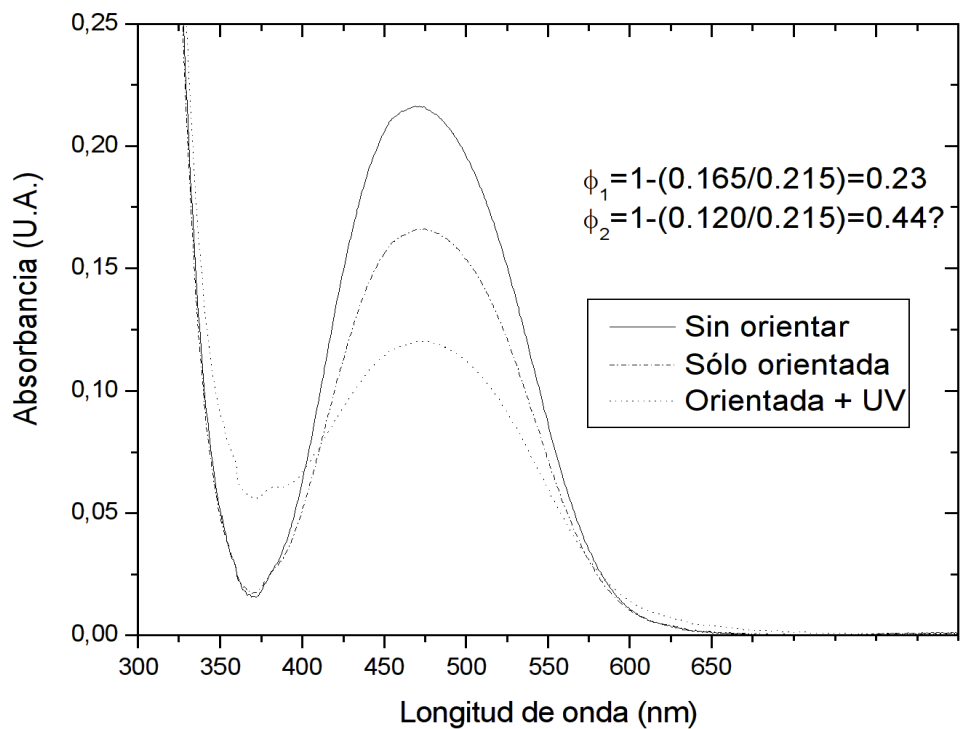
Gráfica A.II.45: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra sólo orientada.



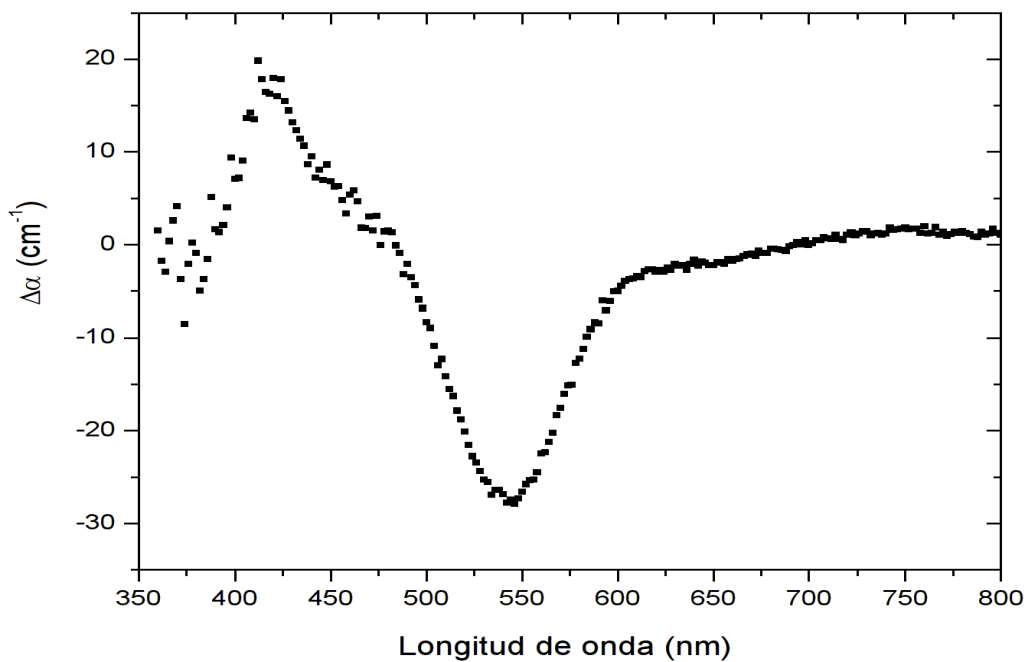
Gráfica A.II.46: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sólo orientada.



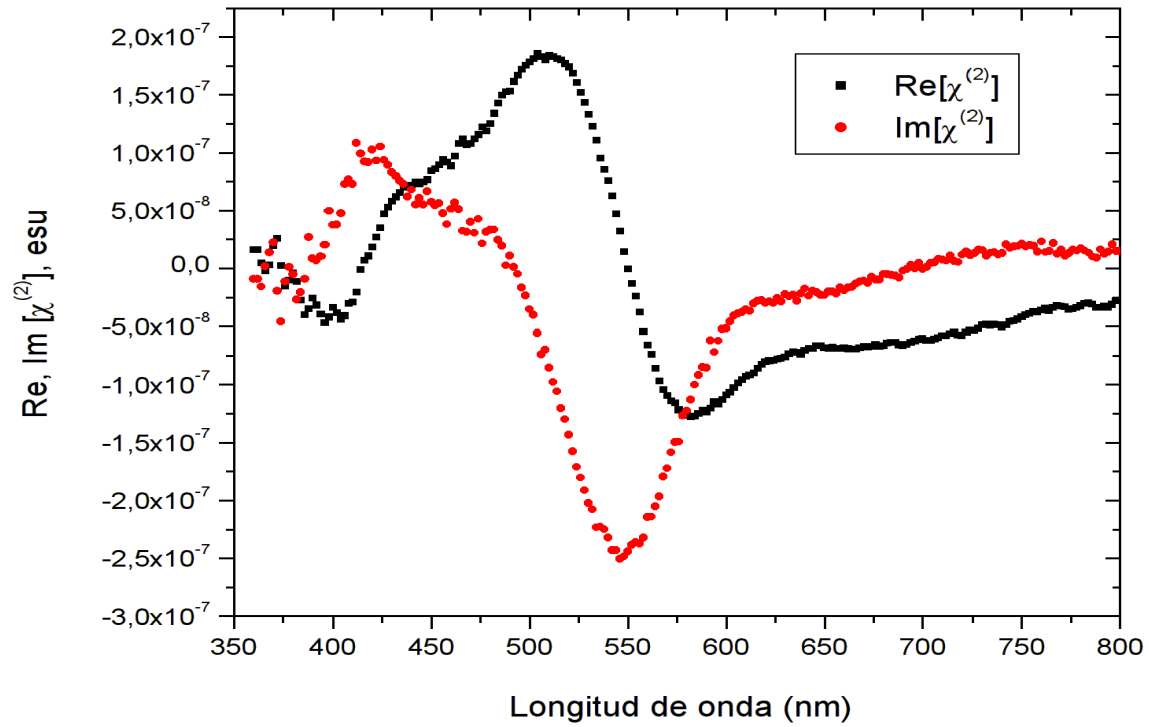
Gráfica A.II.47: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra sólo orientada.



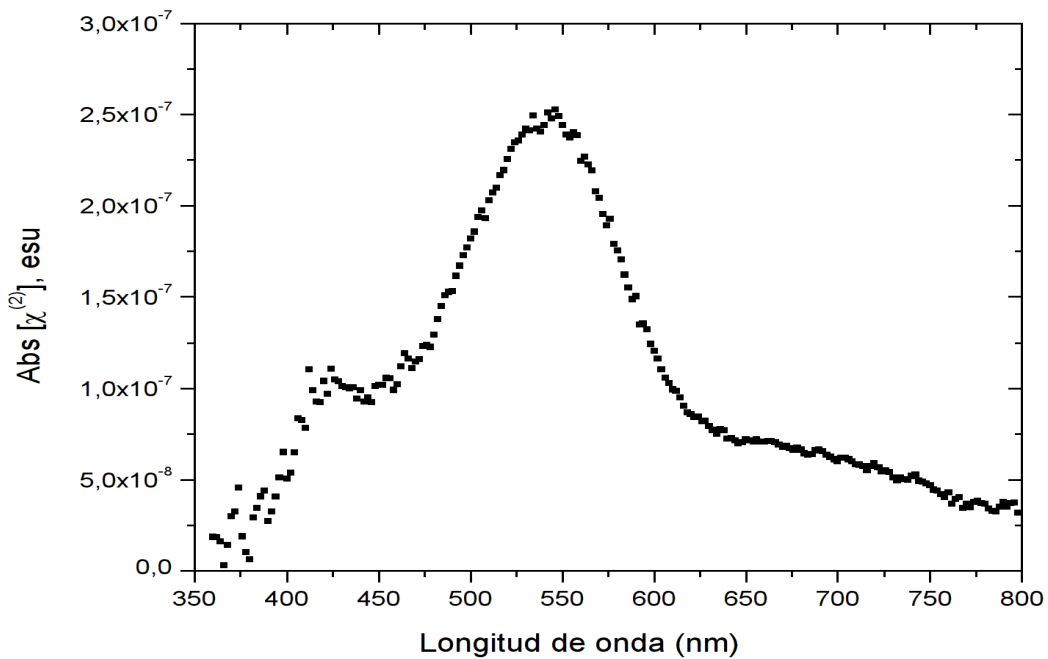
Gráfica A.II.48: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra orientada a 90 °C/hr, 30 min isoterma a 123 °C, Descarga corona de 6.0 kV, Distancia de la punta 1.0 cm. Irradiación UV por 4 min a las mismas condiciones.



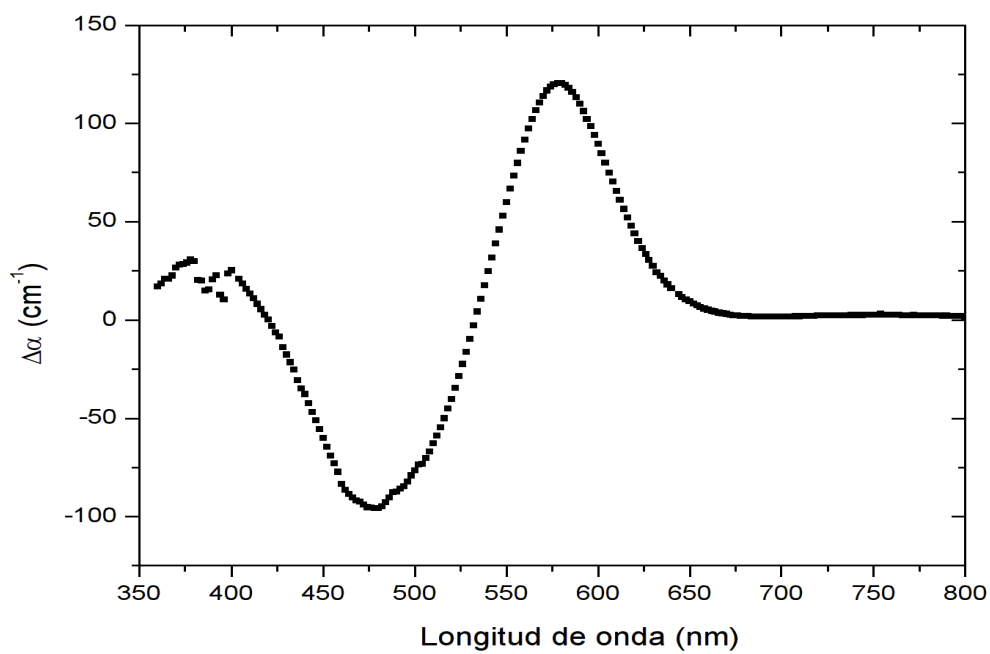
Gráfica A.II.49: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



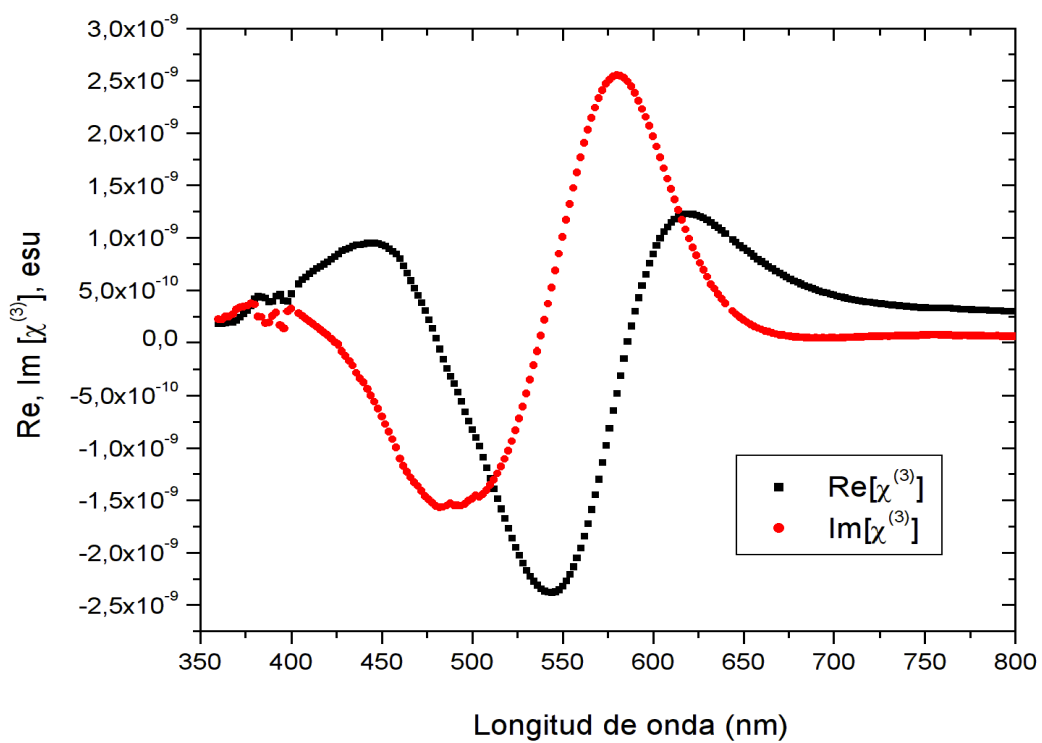
Gráfica A.II.50: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



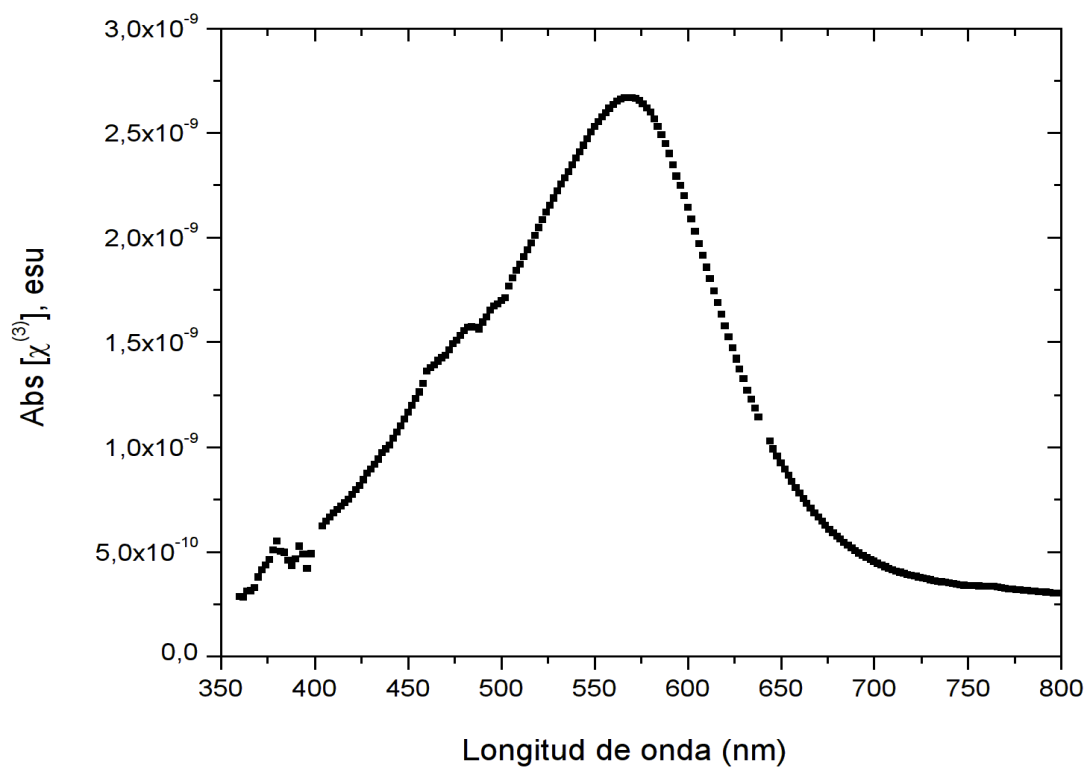
Gráfica A.II.51: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



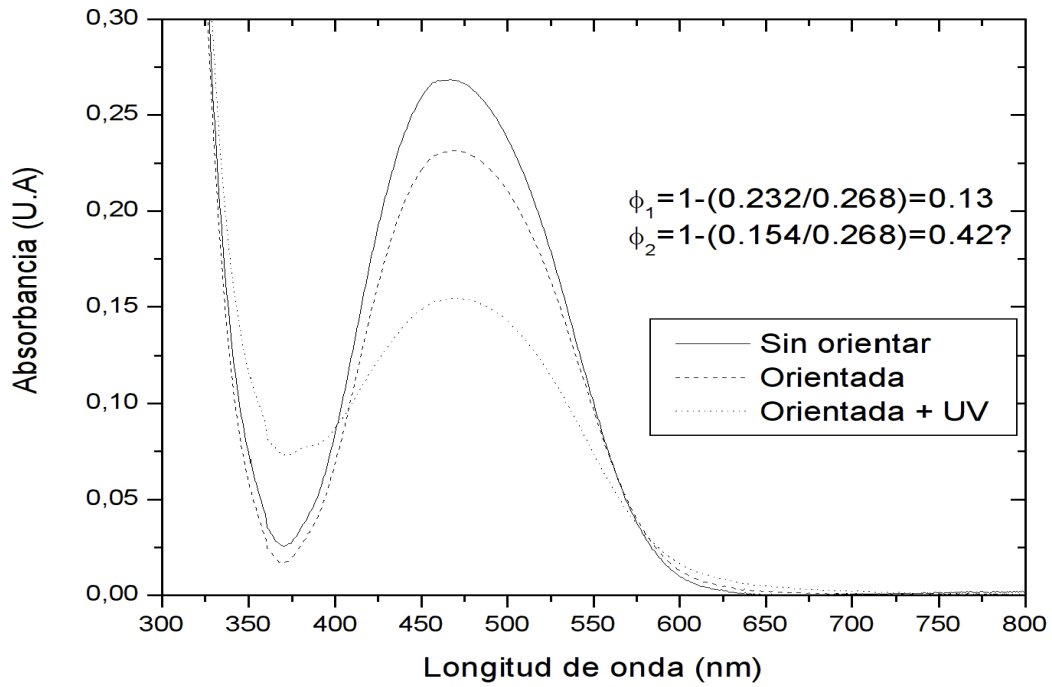
Gráfica A.II.52: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



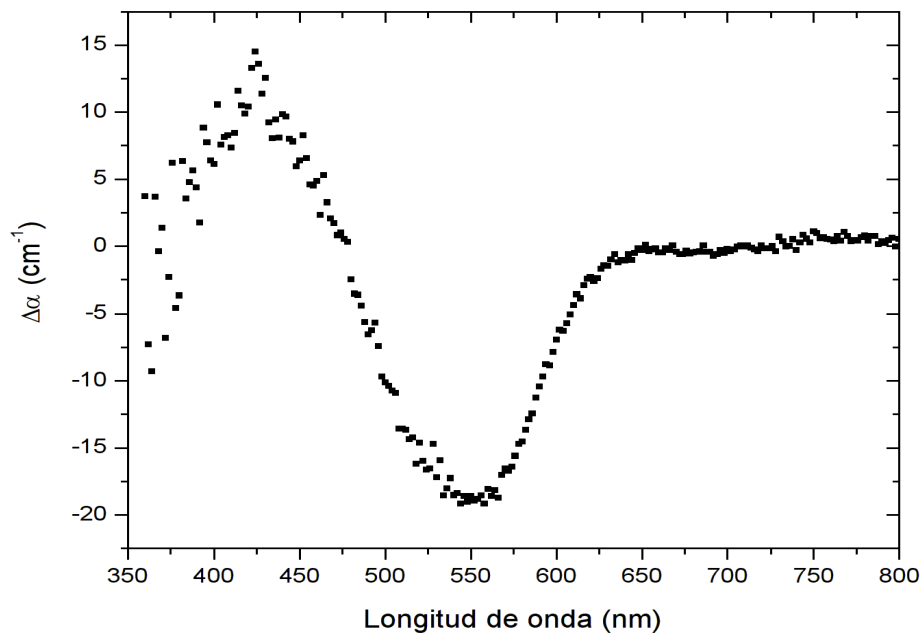
Gráfica A.II.53: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



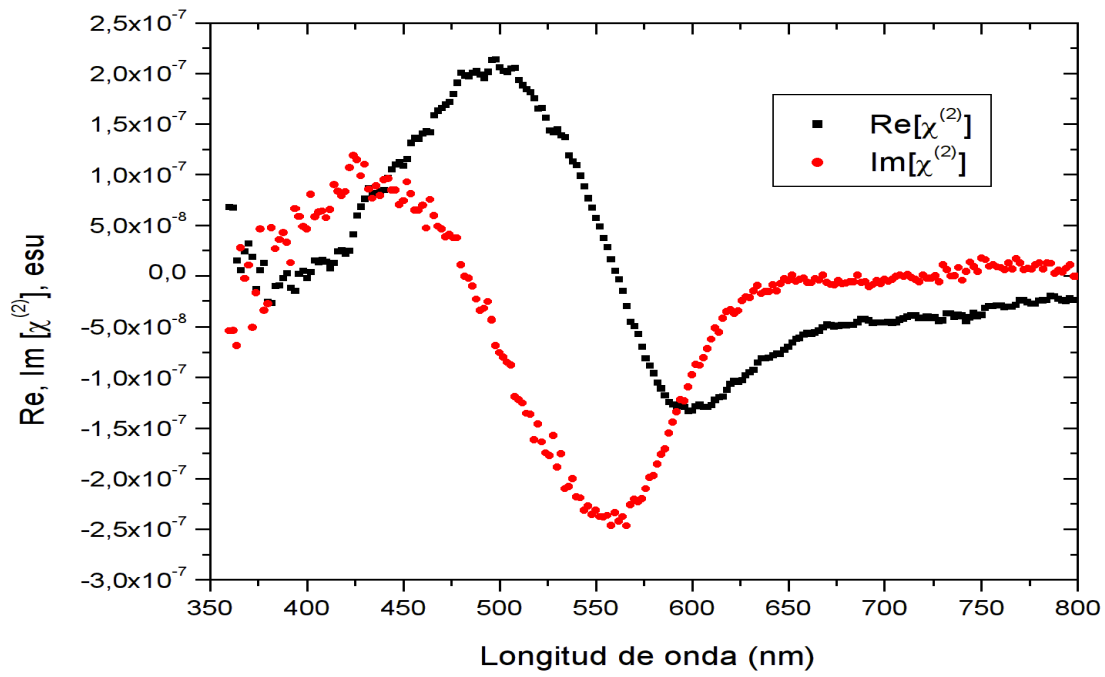
Gráfica A.II.54: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada.



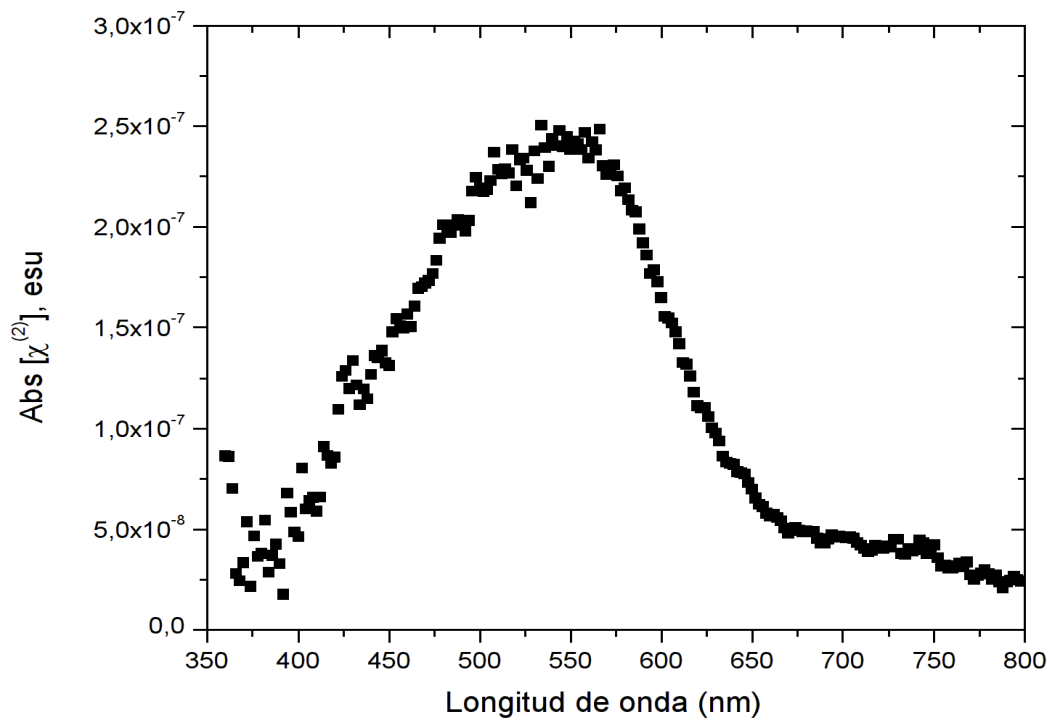
Gráfica A.II.55: Espectro de absorción del isómero p-benzoato, muestra B orientada a 90 °C/hr, 30 min isoterma a 123 °C, Descarga corona de 6.5 kV, Distancia de la punta 1.0 cm. Irradiación UV por 4 min a las mismas condiciones.



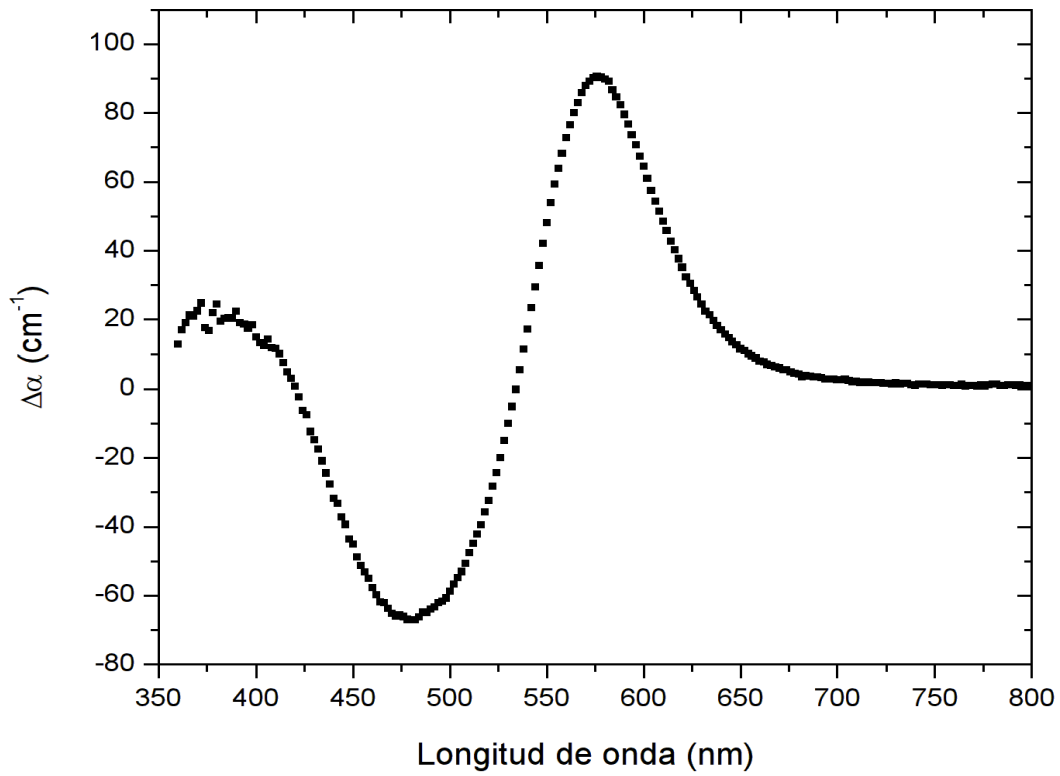
Gráfica A.II.56: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de primer orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.



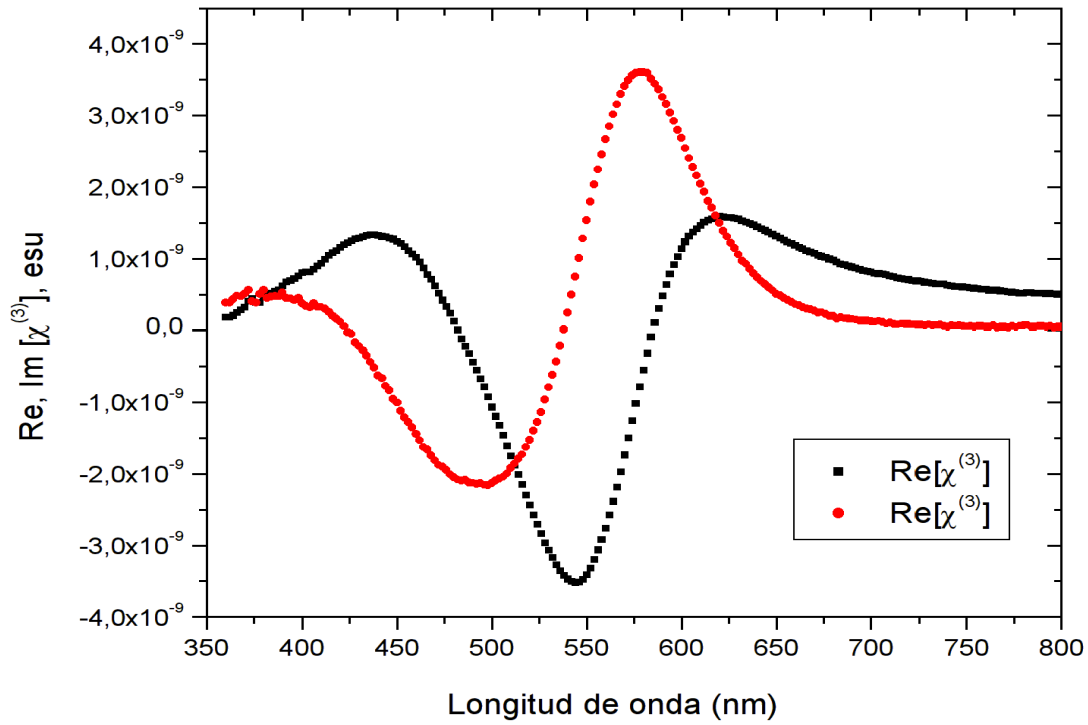
Gráfica A.II.57: Partes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra muestra orientada y entrecruzada B.



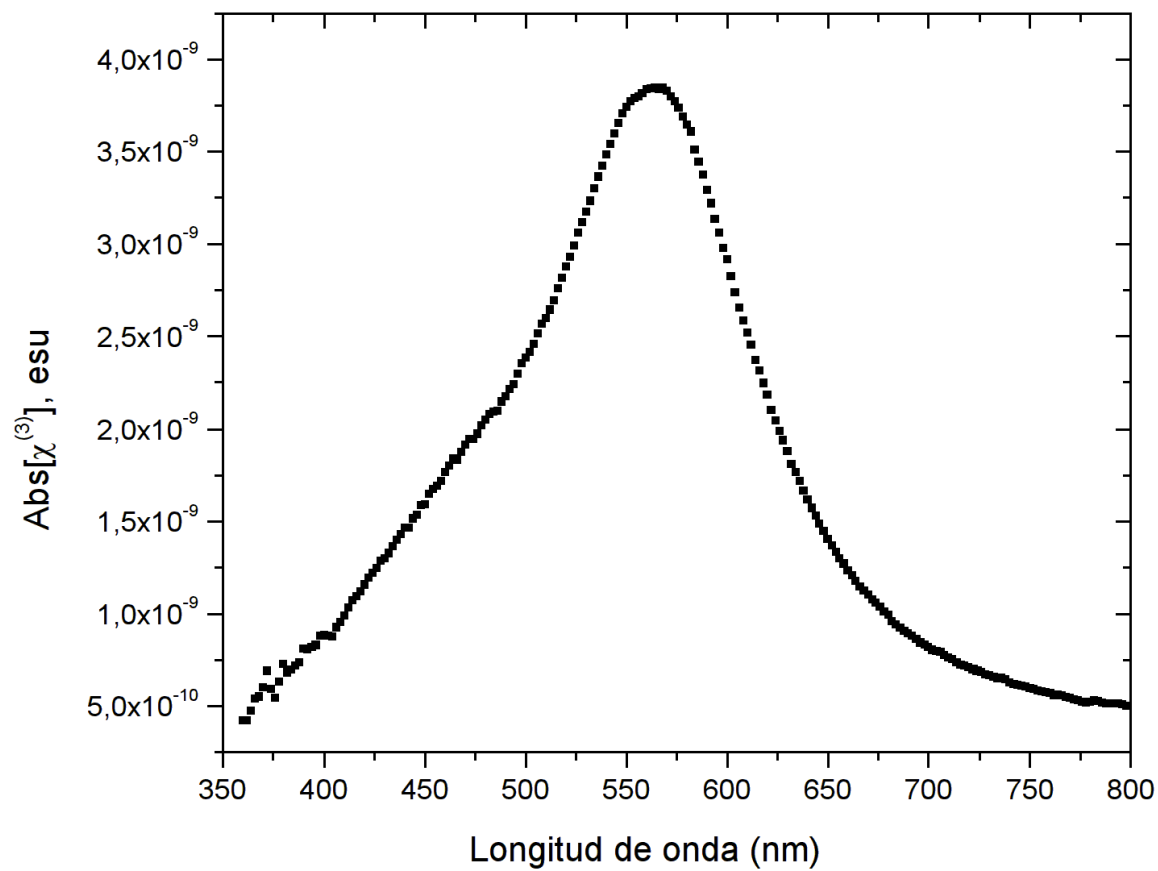
Gráfica A.II.58: Valor absoluto de $\chi^{(2)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.



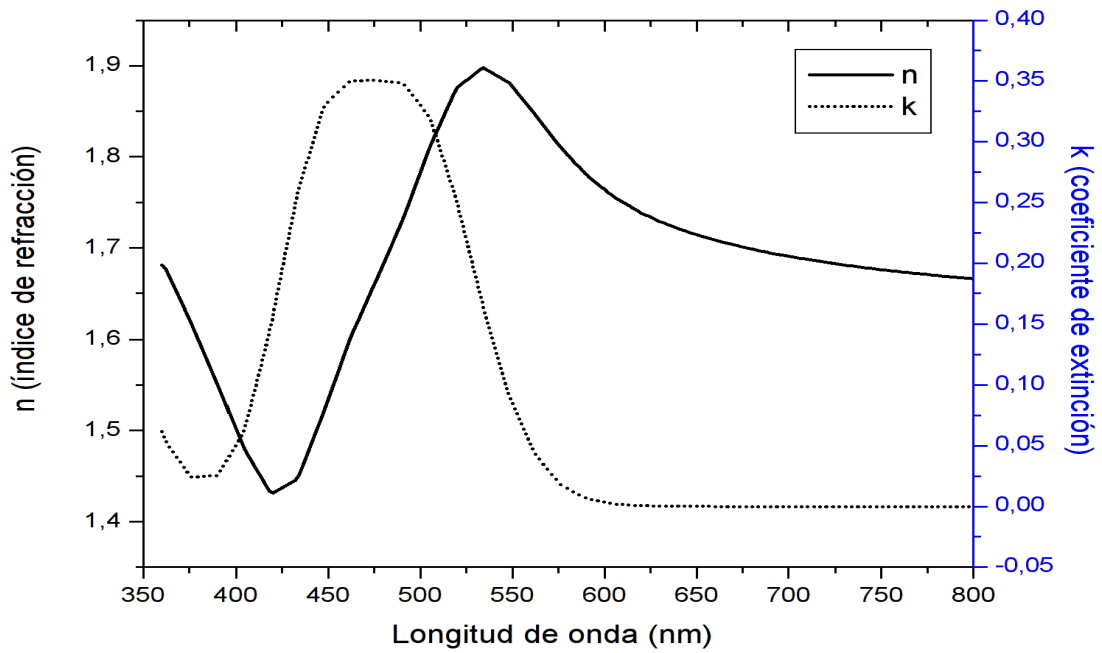
Gráfica A.II.59: Espectro de $\Delta\alpha$ obtenido a partir de EAS de segundo orden, del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.



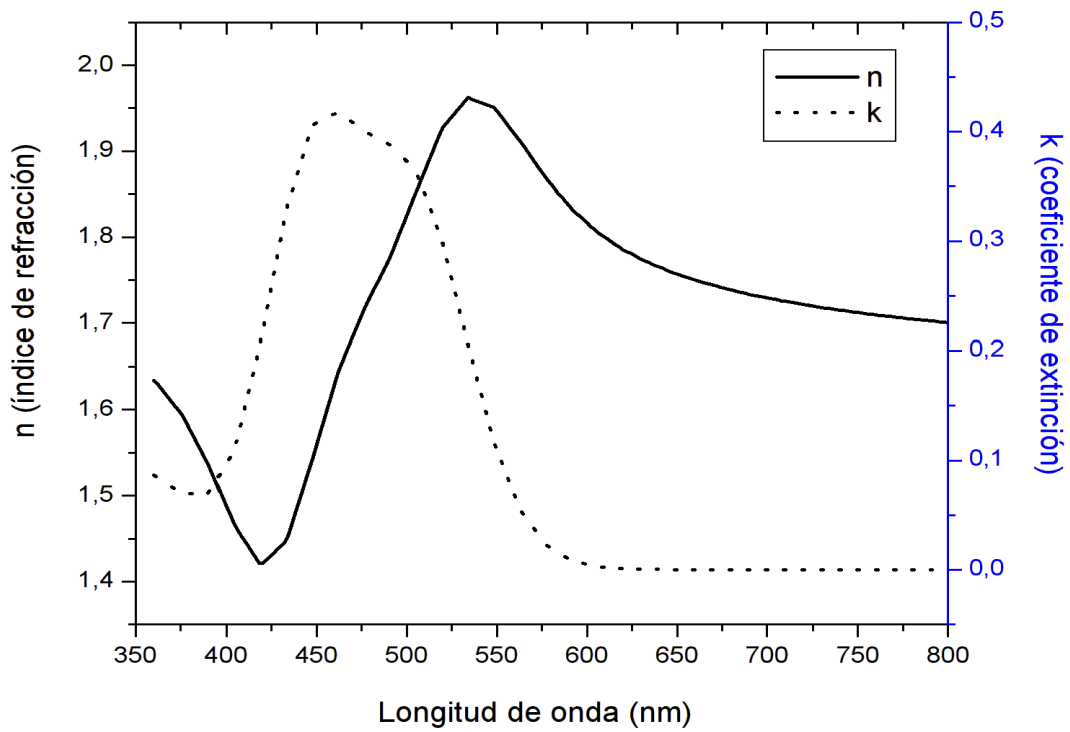
Gráfica A.II.60: Partes real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra muestra orientada y entrecruzada B.



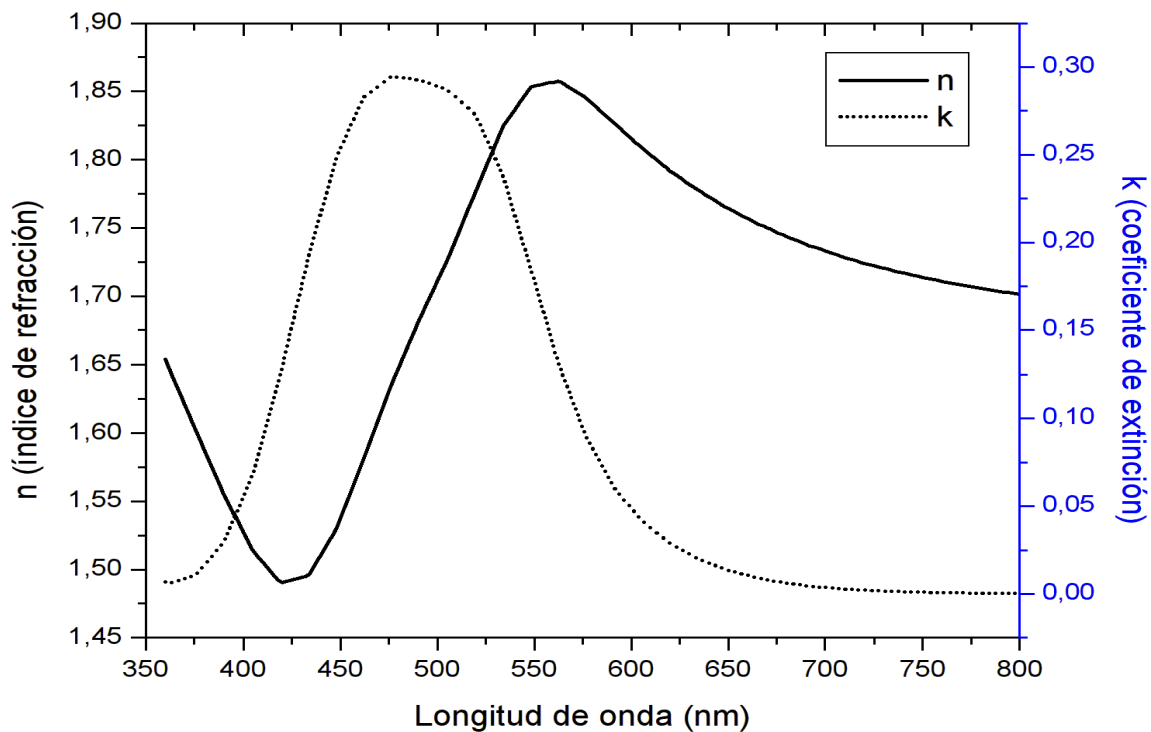
Gráfica A.II.61: Valor absoluto de $\chi^{(3)}$ del isómero p-benzoato, muestra orientada y entrecruzada B.



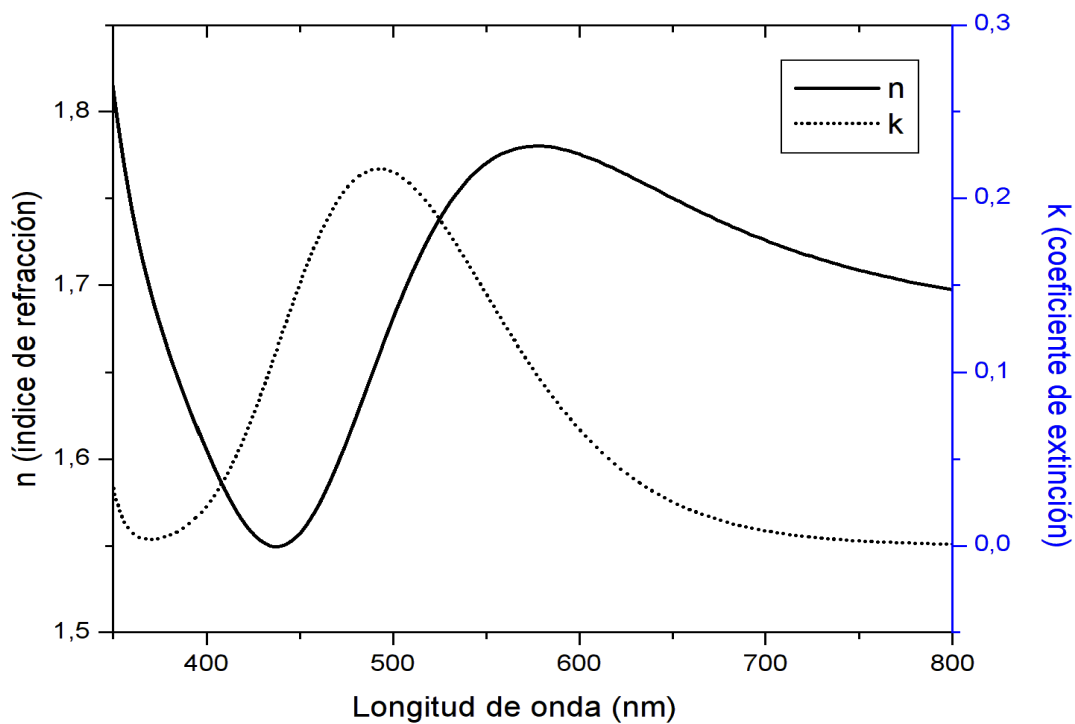
Gráfica A.II.62: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isomero m-benzoato.



Gráfica A.II.63: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isomero p-benzoato.



Gráfica A.II.64: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isómero m-cinamato.



Gráfica A.II.65: Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica del isómero p-cinamato.

Apéndice A.III Aspectos teóricos de NLO.

Apéndice A.III. Aspectos teóricos de NLO

A.III.1 Origen de las respuestas ópticas no lineales. [1-8]

En esta parte se describirá brevemente el fundamento teórico de las susceptibilidades y efectos no lineales de segundo y tercer orden.

El punto inicial es la ecuación de Maxwell para el campo eléctrico de la luz interactuando con un medio en eje z. Este campo eléctrico interactúa con los átomos del material y la polarización atómica total será la suma de la polarización lineal y la polarización no lineal ($P_L + P_{NL}$), tal que:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (P_L + P_{NL})$$

En donde c es la velocidad de la luz en el vacío y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Una aproximación para la polarización lineal se puede escribir como:

$$P_L = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E$$

y, tomando en cuenta que el índice de refracción está definido por

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}$$

Así, la ecuación del campo eléctrico finalmente se puede escribir:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{NL}$$

$\chi^{(1)}(\omega)$ es la susceptibilidad óptica lineal, que solamente depende de la frecuencia del campo eléctrico.

A.III.2 Efectos de óptica no lineal de segundo orden.

Para este proceso, se considera que la polarización de un medio no lineal tiene una dependencia cuadrática del campo eléctrico:

$$P_{NL} = P^{(2)} = \chi^{(2)} E^2$$

Si un campo óptico monocromático se describe como una onda cosenoidal

$$E(t) = \xi_1 \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \xi_1 [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}] = \xi_1 e^{-i\omega t} + c.c. , \text{ con c.c. el complejo conjugado, la}$$

polarización inducida queda entonces:

$$P = \chi^{(2)} (\xi_1 e^{-i\omega t} + c.c.)^2 = \chi^{(2)} (\xi_1^2 e^{-2i\omega t} + 2|\xi_1|^2 + \xi_1^{*2} e^{2i\omega t})$$

En este desarrollo se ven envueltos dos procesos físicos:

1. Generación de segundos armónicos, que está descrito por

$$P(2\omega) = \chi^{(2)} \xi_1^2 e^{-2i\omega t}$$

Este fenómeno consiste en la combinación de una sola onda de luz fundamental, de frecuencia ω incidente en el material, "con ella misma", generando una onda con el doble de frecuencia, 2ω .

Se puede utilizar el modelo de dos niveles (Figura 2) para describir a $\chi^{(2)}$, al suponer que las transiciones de dos fotones coexisten con las de un sólo fotón. En tal caso, el proceso asociado con $P(2\omega)$ debe interpretarse como la absorción de dos fotones con frecuencia ω (de aquí la dependencia al cuadrado con la amplitud del campo) por un átomo en su estado base, seguida de la emisión de un sólo fotón con el doble de la frecuencia 2ω .

2. Rectificación óptica, descrita por:

$$P(0) = 2\chi^{(2)} |\xi_1|^2$$

En este proceso, se induce un campo eléctrico estático dentro del medio no lineal.

Si ahora se considera que el campo eléctrico consiste en la suma de dos campos de diferente amplitud:

$$E = \xi_1 e^{-i\omega_1 t} + \xi_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$$

Al aplicar este campo a un medio no lineal, se obtiene una variedad mayor de procesos posibles:

$$\begin{aligned}
P &= \chi^{(2)} \left(\xi_1 e^{-i\omega_1 t} + \xi_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \right)^2 \\
&= \chi^{(2)} \left(\xi_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + c.c. \right) + \chi^{(2)} \left(\xi_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + c.c. \right) \\
&\quad + 2\chi^{(2)} \left(\xi_1 \xi_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \right) + 2\chi^{(2)} \left(\xi_1 \xi_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \right) \\
&\quad + 2\chi^{(2)} \left(|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 \right)
\end{aligned}$$

Los cinco procesos involucrados son los siguientes:

- Generación de segundos armónicos (SHG)

$$\begin{aligned}
P(2\omega_1) &= \chi^{(2)} \xi_1^2 e^{-2i\omega_1 t} \\
P(2\omega_2) &= \chi^{(2)} \xi_2^2 e^{-2i\omega_2 t}
\end{aligned}$$

- Suma de frecuencias (SFG)

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)} \xi_1 \xi_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}$$

- Diferencia de frecuencias (DFG)

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)} \xi_1 \xi_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}$$

- Rectificación óptica

$$P(0) = 2\chi^{(2)} \left(|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 \right)$$

Para todos los casos se encuentran interaccionando tres frecuencias, que corresponden a tres fotones y los fenómenos se ilustran en la Figura 1. Se debe cumplir la conservación de energía para estas interacciones:

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

y se utiliza la convención $\omega_3 > \omega_2 \geq \omega_1$. En la suma de frecuencias (SFG) y la generación de segundos armónicos (SHG), en su nivel más fundamental, se ven involucrados dos fotones que se hacen incidir en el material no lineal y que se aniquilan para formar un fotón con mayor

energía (Figura 1.a). En SFG $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$; en el caso de SHG, la frecuencia del fotón es $\omega_3 = 2 \omega_1$. La diferencia de frecuencias (DFG) es el proceso inverso, en el que un fotón de alta energía ω_3 , se divide en dos fotones de menor energía al interactuar en el material no lineal: uno con ω_2 y otro a la frecuencia de diferencia ω_1 (Figura 1.b). Hay que notar que en DFG, cuando el fotón de mayor energía ω_3 se divide, el haz de entrada ω_2 se amplifica y, por lo tanto, DFG también suele llamarse amplificación óptica paramétrica (OPA).

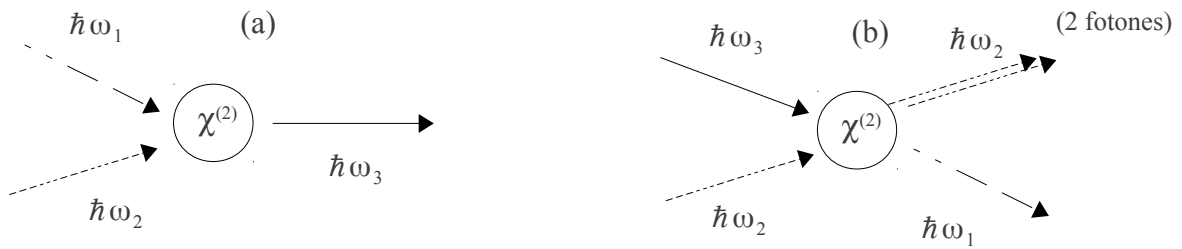


Figura 1. (a) Procesos de suma de frecuencias; (b) procesos de diferencia de frecuencias y OPA.

Los mismos procesos de tres ondas se describen utilizando diagramas de niveles de energía y se ilustran en la Figura 2. El sistema inicia con un electrón en su estado base y se excita hasta un estado intermedio "virtual". Este nivel virtual indica un estado transitorio para el sistema, mientras que los niveles electrónicos reales son aquellos en los que el electrón puede hallarse indefinidamente. En el caso de DFG y OPA, se tienen dos fotones presentes al inicio, uno con energía $\hbar\omega_3$ y otro con energía $\hbar\omega_2$. Sin embargo, el diagrama de energía sólo muestra el fotón de entrada $\hbar\omega_3$, ya que se aniquila, mientras que el fotón de entrada $\hbar\omega_2$ no se afecta.

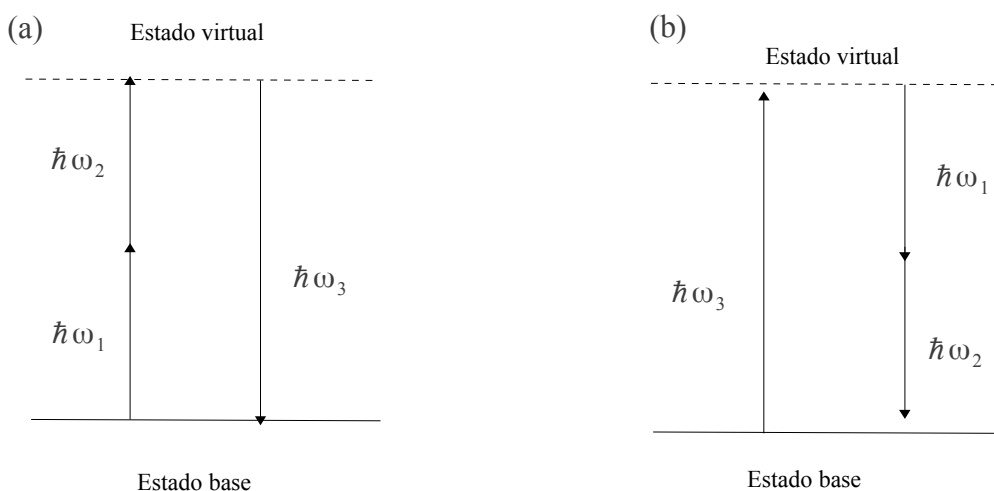


Figura 2. Diagramas de niveles de energía para (a) procesos de suma de frecuencias; (b) procesos de diferencia de frecuencias y OPA.

Cabe aclarar que, si el medio no lineal es invariante (simétrico) bajo la transformación $z \rightarrow -z$ (material isotrópico o con centros de simetría), entonces $\chi^{(2)}$ debe cancelarse idénticamente, ya que físicamente se puede notar que al cambiar E por $-E$, implica cambiar también P por $-P$. Para tener una idea de este proceso, se debe recordar que la polarización a nivel molecular es una medida de la deformación de la nube electrónica que rodea al núcleo de un átomo inducida por el campo de la luz que incide en la muestra, mientras que la polarización macroscópica es el promedio estadístico de las polarizaciones moleculares de todo el material. Por lo tanto, si este medio es invariante bajo la transformación $z \rightarrow -z$, un cambio de fase del campo eléctrico solamente inducirá un cambio idéntico en las polarizaciones molecular y macroscópica. En contraste, si el medio no lineal es no invariante (o no simétrico) bajo la transformación $z \rightarrow -z$ (material anisotrópico o sin centros de simetría), no hay razón por la cual un cambio en el signo del campo eléctrico deba inducir el mismo cambio en la polarización. Así se puede llegar a la conclusión de que el fenómeno SHG y más generalmente, los procesos $\chi^{(2n)}$ solamente pueden verificarse en materiales que carezcan de invariancia bajo una reflexión espacial (es decir, materiales sin centros de simetría o anisotrópicos.)

Escrito de otro modo, si se aplica una inversión de signo al campo eléctrico en la definición de la polarización no lineal de segundo orden:

$$\begin{aligned} P^{(2)}(E) &= \chi^{(2)} E^2 \\ P^{(2)}(-E) &= \chi^{(2)} (-E) (-E) = \chi^{(2)} E^2 \\ P^{(2)}(E) &= P^{(2)}(-E) \end{aligned}$$

La expresión del último renglón es una contradicción y solamente es posible si $\chi^{(2)}=0$, de tal forma que para los medios simétricos no existen los fenómenos de segundo orden.

A.III.3 Efectos de óptica no lineal de tercer orden.

A diferencia de los medios con $\chi^{(2)}$, todos los materiales en la naturaleza tienen una susceptibilidad $\chi^{(3)}$ que no se cancela, ya que las condiciones que limitan la existencia de $\chi^{(2)}$, como la anisotropía del medio, no afectan a $\chi^{(3)}$. Por lo tanto, el estudio de $\chi^{(3)}$ involucra un mayor número de fenómenos ópticos no lineales, pero solamente se describirán algunos de ellos.

Si se considera el caso más simple, es decir, el de un haz de luz monocromático con un campo eléctrico descrito por $E = \xi e^{-i\omega t} + c.c.$, la polarización no lineal de tercer orden se escribe:

$$P_{NL} = \chi^{(3)} E^3 = P(3\omega) + P(\omega) + P(-\omega) + P(-3\omega)$$

con

$$P(3\omega) = \chi^{(3)} \xi^3 e^{-3i\omega t} \quad P(-3\omega) \equiv P^*(3\omega)$$

$$P(\omega) = 3\chi^{(3)} |\xi|^2 \xi e^{-i\omega t} \quad P(-\omega) \equiv P^*(\omega)$$

En este caso, existen dos posibles procesos no lineales:

1. Generación de terceros armónicos (THG), ya que el término $P(3\omega)$, tendrá soluciones oscilando en una frecuencia 3ω . En la práctica, sin embargo, este proceso tiene un rendimiento bastante bajo. El mejor método para generar los terceros armónicos consiste en un proceso de dos pasos en el cual un haz de luz de frecuencia ω se duplica utilizando un medio con susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$, para posteriormente mezclar dos ondas en donde el campo eléctrico con frecuencia ω se mezcla al campo obtenido en el primer paso, que tiene el doble de la frecuencia fundamental, 2ω .

2. El término $P(\omega)$ induce correcciones no lineales a las propiedades lineales a la misma frecuencia del campo fundamental, ω (donde $P_{NL}=0$). En este caso, la norma de la amplitud del campo $|\xi|^2$, varía en una escala temporal mucho más lenta que la escala temporal del campo óptico ($1/\omega$) y, por lo tanto, el efecto de $P(\omega)$ se puede aproximar por un índice de refracción efectivo

$$n = n_0 + n_2 |\xi|^2$$

Por lo tanto, la contribución de $\chi^{(3)}$ a la polarización hace que se obtenga un índice de refracción dependiente de la intensidad de la luz. Esta propiedad se torna importante cuando n_2 es lo suficientemente grande y da lugar a fenómenos como la propagación no lineal del campo electromagnético en el medio (por ejemplo, el efecto óptico Kerr, que se explica más adelante).

El desarrollo se vuelve interesante para $\chi^{(3)}$ cuando al menos tres campos monocromáticos interactúan en el medio. De forma similar al ejemplo de $\chi^{(2)}$, el campo total es la suma de los tres campos monocromáticos:

$$E = E_1(\omega_1) + E_2(\omega_2) + E_3(\omega_3)$$

o bien

$$E_j(\omega_j) = \xi_j(\omega_j, z, t) e^{-i\omega_j t} + c.c., \quad j = 1, 2, 3$$

Y la polarización no lineal se puede escribir:

$$P_{NL} = \chi^{(3)} E^3(z, t) = P_{NL}(3\omega) + P_{NL,1} + P_{NL,2} + P_{NL,3}$$

donde

$$P_{NL}(3\omega) = \chi^{(3)} \left[e^{-3i\omega_1 t} \xi_1^3 + e^{-3i\omega_2 t} \xi_2^3 + e^{-3i\omega_3 t} \xi_3^3 + c.c. \right]$$

$$P_{NL,1} = \chi^{(3)} \left\{ \begin{aligned} & 3 \left(|\xi_1|^2 + 2|\xi_2|^2 + 2|\xi_3|^2 \right) e^{-i\omega_1 t} \xi_1 \\ & + 3 \left(|\xi_2|^2 + 2|\xi_3|^2 + 2|\xi_1|^2 \right) e^{-i\omega_2 t} \xi_2 \\ & + 3 \left(|\xi_3|^2 + 2|\xi_1|^2 + 2|\xi_2|^2 \right) e^{-i\omega_3 t} \xi_3 + c.c. \end{aligned} \right\}$$

$$P_{NL,2} = \chi^{(3)} \left\{ \begin{aligned} & 3\xi_1^2 \xi_2 e^{-i(2\omega_1+\omega_2)t} + 3\xi_1^2 \xi_3 e^{-i(2\omega_1+\omega_3)t} \\ & + 3\xi_1^2 \xi_2^* e^{-i(2\omega_1-\omega_2)t} + 3\xi_1^2 \xi_3^* e^{-i(2\omega_1-\omega_3)t} \\ & + 3\xi_2^2 \xi_1 e^{-i(2\omega_2+\omega_1)t} + 3\xi_2^2 \xi_3 e^{-i(2\omega_2+\omega_3)t} \\ & + 3\xi_2^2 \xi_1^* e^{-i(2\omega_2-\omega_1)t} + 3\xi_2^2 \xi_3^* e^{-i(2\omega_2-\omega_3)t} \\ & 3\xi_3^2 \xi_1 e^{-i(2\omega_3+\omega_1)t} + 3\xi_3^2 \xi_2 e^{-i(2\omega_3+\omega_2)t} \\ & + 3\xi_3^2 \xi_1^* e^{-i(2\omega_3-\omega_1)t} + 3\xi_3^2 \xi_2^* e^{-i(2\omega_3-\omega_2)t} + c.c. \end{aligned} \right\}$$

$$P_{NL,3} = \chi^{(3)} \left\{ \begin{aligned} & 6\xi_1 \xi_2 \xi_3 e^{-i(\omega_1+\omega_2+\omega_3)t} + 6\xi_1 \xi_2^* \xi_3 e^{-i(\omega_1-\omega_2+\omega_3)t} \\ & + 6\xi_1 \xi_2 \xi_3^* e^{-i(\omega_1+\omega_2-\omega_3)t} + 6\xi_1 \xi_2^* \xi_3^* e^{-i(\omega_1-\omega_2-\omega_3)t} + c.c. \end{aligned} \right\}$$

El término $P_{NL}(3\omega)$ se generaliza en el régimen de muchas ondas al proceso de generación de terceros armónicos que se presentó para el régimen de una sola onda monocromática.

De manera similar $P_{NL,1}$, se generaliza en el régimen de muchas ondas para el surgimiento de un índice de refracción dependiente de la intensidad del campo, así como se presentó anteriormente para una sola onda monocromática, aunque esta dependencia es un poco diferente, ya que en el caso de una sola onda, suponiendo que el campo de entrada sea

$$E_1(\omega_1) = \xi_1(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + c.c. \quad , \text{ se obtiene una corrección para } \chi^{(3)} \text{ de } 3|\xi_1|^2 \xi_1 e^{-i\omega_1 t} \text{ , mientras que}$$

la contribución correspondiente en el régimen de muchas ondas es $3 \left(|\xi_1|^2 + 2|\xi_2|^2 + 2|\xi_3|^2 \right) e^{-i\omega_1 t} \xi_1$

Así, en el caso de un régimen de muchas ondas, las correcciones para $\chi^{(3)}$ dependientes de la intensidad, debidas a otros componentes del campo multimodal, se ven afectadas por un factor de 2 y surgen de la interferencia entre dos campos, además del campo fundamental.

Las otras dos contribuciones a la polarización del material, $\mathbf{P}_{NL,2}$ y $\mathbf{P}_{NL,3}$, describen todas las posibles interacciones entre dos de los campos y entre los tres campos, respectivamente. Generalizan la suma y diferencia de frecuencias, tal como se analizó para medios con $\chi^{(2)}$.

Existe una notación equivalente para describir los términos de la polarización no lineal, tomando en cuenta la naturaleza vectorial de la polarización \mathbf{P} y del campo eléctrico \mathbf{E} y el carácter tensorial de las susceptibilidades de $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ [Butcher, Boyd, He, Miyata etc.]. En este caso, los componentes de \mathbf{P} se escriben:

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) E_j(\omega) + K^{(2)} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \\ + K^{(3)} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots$$

Los índices i, j, k, l , indican las coordenadas cartesianas x, y, z . En los casos más generales, las ondas ópticas incidentes tienen frecuencias diferentes $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ y vectores de onda $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ y \mathbf{k}_3 . Las condiciones de conservación de energía para las frecuencias resultantes ω después de las interacciones no lineales se escriben, para el caso de suma de frecuencias: $\omega = \omega_1 + \omega_2$ o $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. La convención utilizada de escribir las frecuencias con signos positivos y negativos resulta práctica para indicar el tipo de interacciones electrónicas y la conservación del momentum de los vectores de onda. La frecuencia ω enfrente del paréntesis se escribe con signo negativo y simboliza que la onda generada con esta frecuencia puede dejar el sistema después del proceso óptico no lineal.

La expansión incluye los factores numéricos $K^{(2)}$ y $K^{(3)}$, que toman en cuenta la degeneración que surge del número de permutaciones de las frecuencias. Esta convención tiene varias ventajas en cuanto a consistencia y exactitud si se comparan susceptibilidades medidas por diferentes técnicas y no deja dudas acerca de los factores $K^{(2)}$ y $K^{(3)}$ que multiplican a cada susceptibilidad, evitando así tortuosos descalabros por definiciones inconsistentes en las susceptibilidades. En algunos casos los valores de $\chi^{(3)}$ varían hasta por un factor de 4 dependiendo del uso de la definición básica, aún comparando resultados entre una misma técnica.

A continuación se enumera una selección de algunos de los procesos no lineales, sus abreviaturas comunes, los argumentos de las frecuencias en $\chi^{(n)}$ y los coeficientes correspondientes.

Tabla A.III.1 Resumen de algunos efectos ópticos no lineales.

Proceso	Abreviatura	Susceptibilidad	K
Generación de segundos armónicos	SHG	$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	1/2
Generación de segundos armónicos inducida por un campo eléctrico	EFISH	$\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$	3/2
Generación de terceros armónicos	THG	$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	1/4
Mezcla de cuatro ondas degeneradas	DFWM	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	3/4
Efecto Kerr DC	DC Kerr	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$	3
Efecto Kerr óptico	OKE	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$	3/4

A.III.4 Algunos aspectos teóricos de las técnicas utilizadas para determinar $\chi^{(3)}$

A.III.4.1 Generación de terceros armónicos (THG) [4,5,7,9]

Si el proceso THG se ilustra con los diagramas de dos niveles, de forma similar a los ejemplos de $\chi^{(2)}$, se debe tomar en cuenta que en estos casos se encuentran interaccionando cuatro frecuencias, que corresponden a cuatro fotones. Al igual que con $\chi^{(2)}$, los fenómenos de suma de frecuencias se ilustran en la Figura 3 y se debe cumplir la conservación de energía para estas interacciones:

$$\hbar\omega_4 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3$$

Al igual que en el fenómeno SHG, el correspondiente THG se verifica cuando los tres fotones incidentes tienen la misma frecuencia fundamental ω .

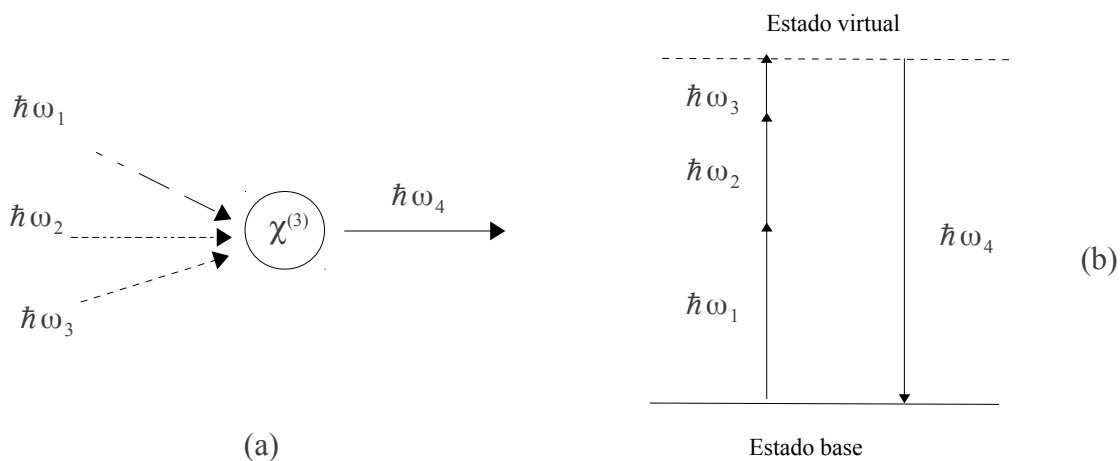


Figura 3. Proceso de suma de frecuencias que involucra cuatro fotones en un material con susceptibilidad $\chi^{(3)}$. (a) Aniquilación y creación de fotones y (b) diagrama de niveles de energía.

A.III.4.2 Efecto Kerr [1,4,5,7]

El efecto Kerr es muy importante para describir los fenómenos que involucran la parte experimental de las técnicas Z-scan, DFWM y EAS, las cuales generan un cambio en el índice de refracción dependiente del campo eléctrico que interactúa con el material. Si el campo eléctrico es estático, como en el caso de EAS, al fenómeno se le conoce como efecto Kerr DC y si la interacción corresponde al campo óptico de la luz, al fenómeno se le conoce como efecto óptico Kerr, como en el caso de Z-scan y DFWM.

Utilizando una notación más simplificada, el término de la expansión de la polarización que involucra al efecto óptico Kerr se puede escribir, considerando al campo óptico como una onda cosenoidal dependiente de la frecuencia y del tiempo $E \cos(\omega t)$:

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} + \chi^{(3)} E^2] E \cos(\omega t)$$

Se recuerda que la definición del índice de refracción es $\chi^{(1)} = n^2 - 1$. Entonces, por comparación:

$$[\chi^{(1)} + \chi^{(3)} E^2] = n'^2 - 1$$

con n'^2 el índice de refracción modificado por la presencia del campo óptico. Se puede reescribir el índice de refracción como:

$$n' = n_0 + n_2 I(r, t) \propto n_0 + n_2 |\xi|^2$$

n_0 es el índice de refracción lineal, $|\xi|^2$ es la norma de la amplitud del campo, que proviene de la intensidad de la luz $I(r, t) = (nc\epsilon_0/2)|\xi|^2$, que tiene una dependencia temporal y espacial y n_2 es el índice de refracción no lineal. La parte espacial $I(r)$ da lugar al fenómeno de auto enfoque y la parte temporal $I(t)$ da lugar al fenómeno de auto modulación de fase.

En el caso del efecto Kerr DC, al interactuar con un campo eléctrico de muy baja frecuencia en comparación con la frecuencia del campo óptico, el índice de refracción no lineal solamente queda multiplicado por el cuadrado de la magnitud del campo externo aplicado.

A.III.4.3 Mezcla degenerada de cuatro ondas (DFWM) [3,4,7,10]

Como se mencionó en el capítulo 2, la mezcla de cuatro ondas puede llevarse a cabo en cualquier material y consiste en la interacción de cuatro ondas por medio de la polarización no lineal de tercer orden. Este proceso es un caso especial de conjugación óptica de fase, cuando todas las ondas tienen la misma frecuencia, y por lo tanto, se dice que el proceso es degenerado, aunque sus vectores de onda \mathbf{k} no sean iguales. En términos de conservación de energía, el fenómeno se describe como

$$\omega = \omega - \omega + \omega$$

y la condición de acoplamiento de fase es:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_4 - \vec{k}_3 - \vec{k}_2 = 0$$

Cada término \mathbf{k}_i corresponde al vector de onda de los haces de luz, todos con frecuencia igual a ω . Esto implica que los vectores son colineales entre sí, por lo que el acomplamiento de fase también se verifica considerando que: $\vec{k}_1 = -\vec{k}_4$ y $\vec{k}_3 = -\vec{k}_2$.

El diagrama de vectores \mathbf{k} y el de niveles de energía se ilustra a continuación

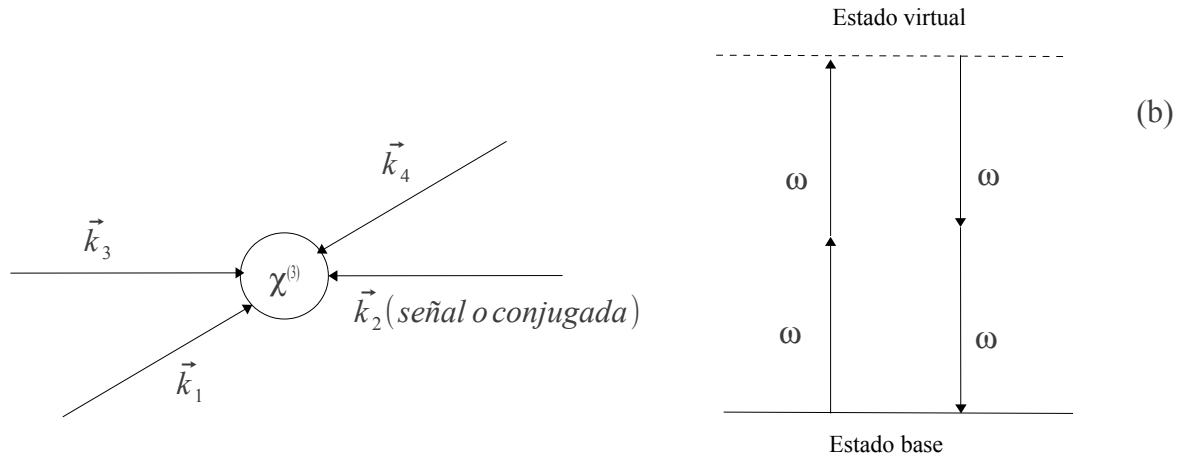


Figura 3. Proceso de mezcla degenerada de cuatro ondas. (a) Geometría de vectores de onda con la misma frecuencia incidiendo sobre un material con susceptibilidad $\chi^{(3)}$. (b) diagrama de niveles de energía.

Los haces 1 y 3 crean una rejilla de difracción “gruesa” en el que el haz 4 se difracta para crear la onda conjugada en fase que corresponde al haz 2. Asimismo, los haces 4 y 3 crean una rejilla de difracción “fina” en el que el haz 1 se difracta para crear la onda conjugada en fase que corresponde al haz 2. Como la frecuencia de cada haz es la misma, las magnitudes de los vectores es también la misma en un medio isotrópico y el acomplamiento de fase, $\Delta k=0$ se satisface automáticamente.

Si se toma en cuenta la polarización no lineal en el caso de DFWM, considerando que todas las cuatro frecuencias son iguales, la polarización del material se escribe:

$$P_{NL} = \chi^{(3)} E^3(z, t) = P_{NL}(3\omega) + P_{NL}(\omega) + c.c.$$

donde

$$P_{NL}(3\omega) = \chi^{(3)} (\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4)^3 e^{-3i\omega t}$$

$$P_{NL}(\omega) = 3\chi^{(3)} (\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4)^2 (\xi_1^* + \xi_2^* + \xi_3^* + \xi_4^*) e^{-i\omega t}$$

El valor de la amplitud de $\xi_4=0$. Se puede observar que los procesos de suma de frecuencias han desaparecido y todo se conjunta en el término $P_{NL}(\omega)$, que afecta por igual a todos los campos, junto con el término de THG.

A.III.4.4 Z-scan [4,7]

Para explicar la información que se obtiene de esta técnica, se toma en cuenta que la contribución de $\chi^{(3)}$ a la polarización, hace que se obtenga un índice de refracción dependiente de la intensidad de la luz, como se analizó anteriormente para el efecto óptico Kerr:

$$n = n_0 + n_2 |\xi|^2 = n_0 + n_2 I$$

Se sabe que la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden consiste en una parte real y otra imaginaria, tal que $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i \chi_I^{(3)}$. Por otra parte, en el fenómeno de absorción de dos fotones, la parte imaginaria esté relacionada con β y la parte real con γ por las siguientes expresiones [4]:

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad \text{y} \quad \chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c^2 \gamma$$

ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío y c es la velocidad de la luz en el vacío. El índice de refracción no lineal dependiente de la intensidad de la luz n_2 y el coeficiente de absorción de dos fotones β , se relacionan con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ por las ecuaciones:

$$n_2 (m^2/W) = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_R^{(3)} \quad \text{y} \quad \beta (m/W) = \frac{3\omega}{2n_0^2 \epsilon_0 c^2} \chi_I^{(3)}$$

El factor de conversión es $n_2 (\text{esu}) = (cn_0/40\pi)n_2 (\text{MKS})$.

A.III.4.5 Propiedades NLO por EAS [11-14]

En este estudio se pretenden observar las propiedades NLO de segundo y tercer orden de materiales poliméricos y de colorantes orgánicos dentro de matrices poliméricas utilizando EAS, al establecer una funcionalidad lineal y cuadrática del campo eléctrico aplicado a la muestra, respectivamente. 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 se transmite en un material, puede definirse por:

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

Aquí α es 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 se transmite en un material, puede expresarse de la siguiente manera:

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

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 transmitirse en 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:

$$\begin{aligned} I(d) &\propto |E_{opt}(d)|^2 \\ \Rightarrow I_o \exp(-\alpha d) &\propto \left| E_o \exp\left(\frac{2\pi\tilde{n}d}{\lambda}\right) \right|^2 \end{aligned}$$

Si sólo se toman en cuenta los términos exponenciales, ya que \mathbf{E}_0 e \mathbf{I}_0 son constantes:

$$\begin{aligned} \exp(-\alpha d) &\propto \left| \exp\left[\frac{2\pi i(n+ik)d}{\lambda}\right] \right|^2 \\ &\propto \exp\left[\frac{4\pi i(n+ik)d}{\lambda}\right] \\ &\propto \exp\left[\frac{4\pi ind}{\lambda}\right] \exp\left(\frac{-4\pi kd}{\lambda}\right) \end{aligned}$$

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:

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

Que 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.

$$\begin{aligned} \omega &= 2\pi f = \frac{2\pi c}{\lambda} \\ \Rightarrow \frac{\omega}{c} &= \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

Si aplicamos esta definición a la ecuación anterior, obtenemos:

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

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 \mathbf{P}_0 , que es proporcional al campo eléctrico de la luz \mathbf{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 \mathbf{F} al material, la polarización no lineal \mathbf{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 segundo y/o tercer orden. En el caso de segundo orden, la funcionalidad a verificar con el campo eléctrico externo que se le aplica a la muestra debe ser lineal, y para tercer orden, la funcionalidad debe ser cuadrática. Consideraremos la susceptibilidad de orden m de aquí en adelante. Para EAS, se aplica un campo eléctrico AC. La polarización no lineal de orden m se puede expresar de la siguiente manera:

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

χ_{eff} es la susceptibilidad óptica no lineal efectiva, Ω es la frecuencia del campo eléctrico AC

aplicado y ω la frecuencia del campo eléctrico de la luz que incide sobre el material.

Desarrollada independientemente, por ejemplo, para la polarización no lineal de tercer orden y utilizando la notación que indica las frecuencias involucradas en el fenómeno, podemos escribir:

$$P_{NL}^{(3)}(2\Omega + \omega) = 3\chi^{(3)}(2\Omega + \omega; \Omega, \Omega, \omega) F(\Omega) F(\Omega) E(\omega)$$

Ahora bien, ya que la frecuencia del campo eléctrico aplicado \mathbf{F} es mucho menor (en el orden de kHz) que la frecuencia óptica ω (del orden de THz), se puede considerar que la frecuencia del campo eléctrico \mathbf{F} se simplifica y tiende a una corriente constante DC y aproximar el fenómeno al del efecto Kerr DC. En ese caso, la ecuación de $P_{NL}^{(3)}$ se reduce a la del efecto Kerr DC:

$$P_{NL}^{(3)}(\omega) = 3\chi^{(3)}(\omega; 0, 0, \omega) F(\Omega) F(\Omega) E(\omega)$$

Por otra parte, se puede utilizar la relación que existe entre la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega, \Omega, \mathbf{F})$ y la susceptibilidad óptica, introduciendo la definición de la susceptibilidad no lineal efectiva que se dedujo anteriormente:

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

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

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

En este caso, $\tilde{n}(\omega, \Omega, \mathbf{F})$ es el índice de refracción complejo del material cuando se le ha aplicado el campo eléctrico externo (como en la técnica EAS) y $\tilde{n}(\omega, \mathbf{0}, \mathbf{0})$ 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:

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

Si también utilizamos las siguientes relaciones en las igualdades anteriores

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

se obtiene

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

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:

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

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

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

Si se establece una funcionalidad lineal ($m=1$) en F , se obtiene $\chi^{(2)}$, y si esta funcionalidad es cuadrática ($m=2$), se obtiene $\chi^{(3)}$.

A.III.4.6 Determinación de la naturaleza de las transiciones electrónicas por EAS [15-17]

Con la técnica EAS puede asimismo conocerse la naturaleza de las transiciones electrónicas, ya sea polar (excitones de transferencia de carga) o neutra (excitones de Frenkel). Para poder estimar la naturaleza de estas transiciones, se necesita definir el cambio en el coeficiente de absorción como función del cambio en el campo eléctrico de forma teórica²².

El cambio en el coeficiente de absorción $\Delta\alpha$ inducido por un campo eléctrico puede describirse

como una función del cambio en la energía de transición ΔE debida a un campo eléctrico F , utilizando una expansión en series de Maclaurin:

$$\Delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial E} \Delta E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2} \Delta E^2$$

ΔE esta dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(F) - E(0) = (E_f(F) - E_f(0)) \\ &= \left(-m_f \cdot F - \frac{1}{2} F \cdot p_f F \right) - \left(-m_i \cdot F - \frac{1}{2} F \cdot p_i F \right) \\ &= - (m_f - m_i) \cdot F - \frac{1}{2} F \cdot (p_f - p_i) F \\ &= -\Delta m \cdot F - \frac{1}{2} F \cdot \Delta p F \end{aligned}$$

Los subíndices i e f representan el estado inicial y final, y m y p representan el momento dipolar y la polarizabilidad, respectivamente. Asimismo, Δp y Δm son el cambio en la polarizabilidad y en el momento dipolar debidos a la fotoexcitación. De las ecuaciones anteriores, $\Delta\alpha$ esta dada por:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= \frac{\partial\alpha}{\partial E} \left(-\Delta m \cdot F - \frac{1}{2} F \cdot \Delta p F \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2} \left(-\Delta m \cdot F - \frac{1}{2} F \cdot \Delta p F \right)^2 \\ &= \frac{\partial\alpha}{\partial E} (-\Delta m \cdot F) + \left\{ \frac{\partial\alpha}{\partial E} \left(-\frac{1}{2} F \cdot \Delta p F \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2} (-\Delta m \cdot F)^2 \right\} + O(F^3) + O(F^4) \end{aligned}$$

Donde los términos $O(F^3)$ y $O(F^4)$ son proporcionales al cubo y a la cuarta potencia de F , respectivamente. En las mediciones de EAS, se extrae una componente proporcional a F^2 , al detectar la componente del doble de la frecuencia utilizando un amplificador Lock-in. Por lo tanto, la señal que se detecta en realidad se describe a continuación:

$$\langle \Delta\alpha \rangle = \left\langle \frac{\partial\alpha}{\partial E} \left(-\frac{1}{2} F \cdot \Delta p F \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2} (-\Delta m \cdot F)^2 \right\rangle$$

en la que $\langle \rangle$ representa un promedio de conjunto para una orientación al azar. Así, los valores promediados en todas las orientaciones son:

$$\langle F \bullet \Delta p F \rangle = \overline{\Delta p} F^2$$

$$\langle (-\Delta m \bullet F)^2 \rangle = \frac{1}{3} \Delta m F^2$$

en los que $\overline{\Delta p}$ representa el cambio promedio en la polarizabilidad. Finalmente, el cambio en el coeficiente de absorción inducido por el campo eléctrico se expresa como:

$$\langle \Delta \alpha \rangle = \left(-\frac{1}{2} \overline{\Delta p} F^2 \right) \frac{\partial \alpha}{\partial E} + \left(-\frac{1}{6} \Delta m^2 F^2 \right) \frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2}$$

El término proporcional a $\partial \alpha / \partial E$ tiene su origen en el cambio de polarizabilidad debido a la fotoexcitación y el término proporcional a $\partial^2 \alpha / \partial E^2$ se origina de un cambio en el estado del dipolo debido a la fotoexcitación. Si la transición se debe a una transferencia de carga y es por lo tanto polar, el segundo término es el dominante. Por otra parte, si la transición es casi neutra, que es el caso de un exciton de Frenkel, el primer término es el dominante. De esta forma se puede estimar la naturaleza de la transición al comparar el espectro de EAS con la primera y segunda derivadas del espectro de absorción lineal.

En algunos casos, cuando existen varias transiciones en el espectro de absorción lineal, el ajuste por series de Maclaurin no es adecuado y debe realizarse un ajuste más complicado, que implica una deconvolución y suma de funciones gaussianas para ajustar este espectro [12,18-20]. Este método resulta conveniente para suavizar la primera y segunda derivadas obtenidas de un espectro de absorción lineal que experimentalmente contiene ruido considerable y también se puede utilizar para extraer las propiedades dipolares de múltiples estados vibrónicos o electrónicos traslapados. El perfil del espectro de absorción $\epsilon(x)$ puede representarse como la suma de i funciones gaussianas, en la que la gaussiana i está centrada en x_0 , tiene una amplitud H y un ancho w .

$$\epsilon(x) = \sum_i G_i(x_i; x_0, w_i, H_i) = \sum_i H_i \exp \left[-\left(\frac{x - x_{0,i}}{w_i} \right)^2 \right]$$

Se puede utilizar una gaussiana o suma de gaussianas para ajustar el espectro de absorción lineal en su totalidad. A su vez, la señal del espectro de EAS, que se obtiene de los estados electrónicos o vibrónicos, se ajusta a la contribución de las señales de cada transición individual

i y se puede representar como la suma de primeras y segunda derivadas:

$$\Delta \epsilon(x) = \sum_i \Delta \epsilon_i(x)$$

Que, desarrollada individualmente en primera y segunda derivadas se escriben:

$$\frac{\partial G_i}{\partial x} = a_i \exp \left[- \left(\frac{x - x_{0,i}}{w_i} \right)^2 \right] \cdot \left[-2 \frac{1}{w_i} \frac{(x - x_{0,i})}{w_i} \right] = -2 \left[\frac{(x - x_{0,i})}{w_i^2} \right] G_i$$

$$\frac{\partial^2 G_i}{\partial x^2} = \frac{-2}{w_i^2} G_i - \left\{ \frac{2}{w_i^2} (x - x_{0,i}) \left[\frac{-2}{w_i^2} (x - x_{0,i}) G_i \right] \right\} = \left\{ 4 \left[\frac{(x - x_{0,i})^2}{w_i^2} \right] - \frac{2}{w_i^2} \right\} G_i$$

Luego, al igual que en la descripción anterior para el ajuste por series de Maclaurin, se puede estimar la naturaleza de la transición al comparar el espectro de EAS con la primera y segunda derivadas de cada transición i del espectro de absorción lineal, que al sumarlas se obtiene:

$$\langle \alpha \rangle = \sum_i \left[A_i \frac{\partial G_i}{\partial x} + B_i \frac{\partial^2 G_i}{\partial x^2} \right]$$

Los términos A_i , proporcionales a $\partial \alpha / \partial E$ tienen su origen en el cambio de polarizabilidad debido a la fotoexcitación de cada transición y los términos B_i , proporcionales a $\partial^2 \alpha / \partial E^2$, se originan de un cambio en el estado del dipolo debido a la fotoexcitación de cada transición.

Referencias de este capítulo:

- [1] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, 1990), p. 344.
- [2] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Second Edi (Academic Press, New York, 2003), p. 576.
- [3] P. E. Powers, *Fundamentals of Nonlinear Optics* (CRC Press, Boca Raton, 2011), p. 329.
- [4] H. S. Nalwa and S. Miyata, editors, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (CRC Press, Boca Raton, 1997).
- [5] P. Günter, editor, *Nonlinear Optical Effects and Materials* (Springer, 2000), p. 540.
- [6] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley-Interscience, 1984), p. 0.
- [7] S. R. Marder, J. E. Sohn, and G. D. Stucky, editors, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives; ACS Symp. Ser. 455* (American Chemical Society, Washington, 1991).
- [8] R. W. Munn and C. N. Ironside, editors, *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials* (Blackie A & P, Glasgow, 1993).
- [9] P. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
- [10] P. Mandel, *Nonlinear Optics An Analytical Approach* (Berlin, 2010), p. 245.
- [11] W. D. R. Joseph, N. R. Pradhan, S. Singh, and D. N. Rao, *Current Science* **86**, 1283-1287 (2004).

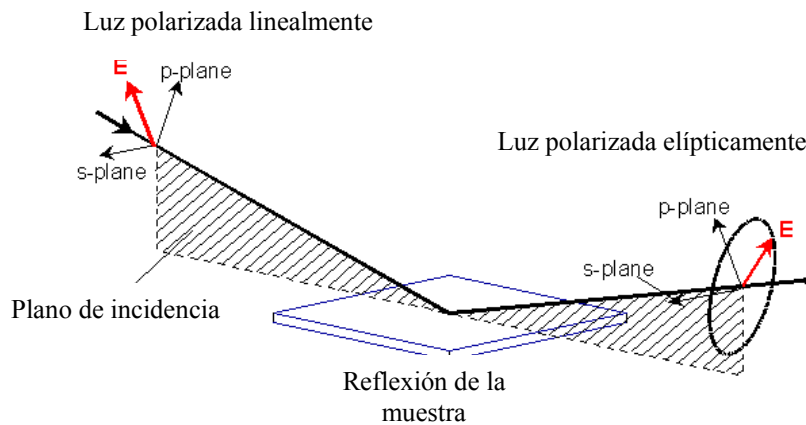
- [12] G. U. Bublitz and S. G. Boxer, *Annual Review of Physical Chemistry* **48**, 213-42 (1997).
- [13] L. Sebastian and G. Weiser, *Chemical Physics Letters* **64**, 396-400 (1979).
- [14] R. Worland, S. D. Phillips, W. C. Walker, and A. J. Heeger, *Synthetic Metals* **28**, D663-D667 (1989).
- [15] Z. G. Soos, D. Mukhopadhyay, and M. H. Hennessy, *Chemical Physics* **210**, 249-257 (1996).
- [16] T. A. Kulakov and D. Y. Paraschuk, *Chemical Physics Letters* **325**, 517-522 (2000).
- [17] L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bässler, *Chemical Physics* **61**, 125-135 (1981).
- [18] R. Wortmann, K. Elich, and W. Liptay, *Chemical Physics* **124**, 395-409 (1988).
- [19] J. R. Reimers and N. S. Hush, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 9773-9781 (1991).
- [20] L. L. Premvardhan and L. a. Peteanu, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 7506-7514 (1999).

Apéndice A.IV Aspectos teóricos de elipsometría espectroscópica

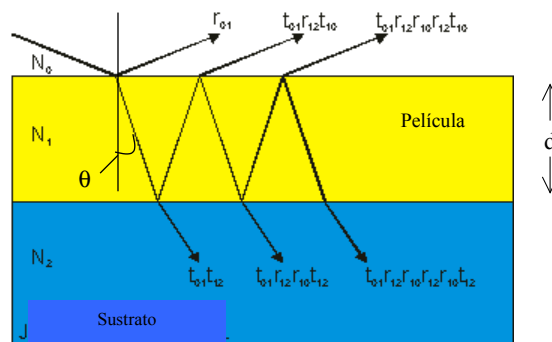
Apéndice A.IV. Elipsometría Espectroscópica

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:

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

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.

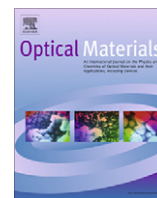
En la actualidad los elipsómetros espectroscópicos se utilizan ampliamente para la caracterización de propiedades ópticas y espesores de una gran variedad de materiales en película delgada. La gran ventaja que representan con respecto a los elipsómetros de longitud de onda fija, mas antiguos, es que 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).

Referencias:

- [1] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry And Polarized Light* (North Holland, Amsterdam, 1988), p. 558.
- [2] H. G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry* (Academic Press, Burlington, 1993).
- [3] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide* (Wiley-Interscience, New York, 1999), p. 248.

83

Apéndice A.V Publicaciones.



Third order nonlinear optical susceptibility of fluorescein-containing polymers determined by electro-absorption spectroscopy

Gustavo Gomez-Sosa^a, Miriam F. Beristain^a, Alejandra Ortega^a, Jaquelin Martínez-Viramontes^a, Takeshi Ogawa^{a,*}, Roberto C. Fernández-Hernández^b, Lis Tamayo-Rivera^b, Jorge-Alejandro Reyes-Esqueda^b, Takashi Isoshima^c, Masahiko Hara^c

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, Mexico

^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, Mexico

^c Flucto-Order Functions Research Team, RIKEN-HYU Collaboration Research Center, RIKEN Advanced Science Institute, Wako, Saitama 351-0198, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2011

Received in revised form 21 November 2011

Accepted 25 November 2011

Available online 23 December 2011

Keywords:

Electroabsorption spectroscopy

Xanthene dye-containing polymers

Third order nonlinear optical susceptibility

ABSTRACT

Novel polymers containing xanthene groups with high dye concentrations were prepared, and their third order nonlinear optical properties were studied by electroabsorption spectroscopy technique. The polymers were amorphous with refractive indices above 1.6 in the non-resonant region. The UV–Visible absorption spectra indicate the fluoresceins molecules in the polymers are H-aggregated. They showed third order nonlinear susceptibility, $\chi^{(3)}(-\omega:\omega,0,0)$, of $2.5\text{--}3.5 \times 10^{-12}$ esu.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many conjugated aromatic compounds such as dyes possess interesting optical and electrical properties. Most of them do not form thin films by themselves and therefore, they are often dispersed in host polymers such as poly(methyl methacrylate) (PMMA) as composites, but miscibility is not always satisfactory and phase separation and coagulation often take place when dye concentration is increased, resulting in materials with non-homogeneous dye molecule distribution, and this is an important disadvantage for nonlinear optical (NLO) applications. Therefore, in order to achieve high functionality, it is desirable to increase dye concentration in the host polymer without phase separation and coagulation, and one of the methods is to incorporate the dye molecules into the polymer structure by chemical bonding. The present authors have previously prepared various polymers containing discrete conjugated groups such as aromatic diacetylene- and thiophene-containing polyazomethylenes [1], tolan derivatives [2], and fluorescein moieties [3]. These polymers were amorphous and soluble in organic solvents giving thin films with excellent optical quality by spin coating, for which third order NLO susceptibilities, $\chi^{(3)}$, of around 10^{-10} esu have been observed by the DFWM technique at 532 nm.

Xanthene dyes are conjugated molecules with strong luminescence, and they have been widely investigated for several applications. Regarding NLO properties, there are many reports with Z-scan and DFWM techniques. For example, Nooraldeen et al. reported a high $\chi^{(3)}$ of 10^{-6} esu by Z-scan for Rose Bengal in dilute solutions of different solvents [4]. The second order nonlinear susceptibility of Rhodamine 6G monolayers has been reported by Leach and coworkers [5]. Ali Hassan reported the nonlinear absorption coefficient of 10^{-4} cm/W for an eosin-B containing PMMA [6]. Rathnagiri Krishnamurthy et al. have reported high $\chi^{(3)}$ values of mercurochrome dye determined by Z-scan technique [7]. Samoc and coworkers have reported NLO waveguides prepared from the phloxine B-doped polyvinylpyrrolidone [8]. Therefore, there is some interest in NLO to obtain xanthene-containing polymers with high dye concentration and excellent optical quality films. However, the homopolymerization of fluorescein-containing monomers often results in insoluble polymers [3], and in this work propargyl(3-methoxy-4-propargyloxy)cinnamate (**II**) and isophthalate with 1,6-hexanediol were chosen as comonomers to obtain soluble fluorescein-containing polymers, and electroabsorption spectroscopy (EAS) was used to evaluate the $\chi^{(3)}$.

EAS is a technique to measure small absorption change in a material induced by an externally applied electric field. It is a versatile and powerful tool to investigate electronic states and NLO properties of materials [9]. The experimental setup is rather simple and inexpensive, and it provides abundant information on both third and second order optical nonlinearity, polarity of electronic states, and molecular orientation. One of the most important advantages of EAS over other methods is that it does not use a laser

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4728; fax: +52 55 5616 1201.

E-mail addresses: ogawa@unam.mx, ogawa@servidor.unam.mx (T. Ogawa).

but a weak monochromated light. Thus, EAS is useful to determine NLO susceptibilities for materials easily damaged by laser light. Kuzyk and coworkers have reported third order molecular susceptibilities by EAS on some dye-doped polymers [10,11]. Previously, PMMA systems containing 10% w/w of di-*n*-butyl fluorescein derivatives, were found to have $\chi^{(3)}$ of 10^{-12} esu [12,13]. In this work, novel copolymers with high xanthene concentrations were prepared and their 3-NLO susceptibilities were studied by EAS.

2. Experimental

2.1. Material

Fluorescein disodium salt, propargyl bromide (80% in toluene), 4,5'-dibromofluorescein (Dye content 95%), 3-bromo-1-propanol and 1,6-hexanediol were supplied by Aldrich Chemicals and they were used without purification. Isophthaloyl dichloride (Aldrich) was recrystallized from hexanes before use. Ferulic acid was supplied by Tsuno Rice Fine Chemicals (Japan).

2.2. Polymer synthesis

For polymer **1**, Scheme 1, a xanthene monomer (**I**), ether-ester-dibromofluorescein was prepared by the nucleophilic substitution of 4,5'-dibromofluorescein with 3-bromopropanol. 17 g (0.12 mol) of potassium carbonate were added to a solution of 25 g (0.05 mol) of 4,5'-dibromofluorescein in 150 ml of anhydrous *N*-methyl pyrrolidinone (NMP). The reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature, and then 10.5 ml (0.11 mol) of 3-bromo-1-propanol were added and heated for 3 days at 80 °C. The reaction was followed by thin layer chromatography using chloroform/methanol (70/30) as eluent. The reaction was cooled down and the potassium carbonate was filtered off. The solution was then poured into large amount of water, and a coarse orange precipitate was obtained in a 70% yield. It was purified by column chromatography (silica gel; chloroform/methanol 70/30). A melting point of 160–162 °C was obtained; it was soluble in tetrahydrofuran (THF), chloroform, Dimethylformamide (DMF). UV-Vis, λ_{max} (DMF): 464 nm. FT-IR (ν , cm^{-1}): 3390 (—OH stretch), 2948, 2874 (—CH₂ stretch), 1763, 1719 (C=O stretch), 1585 (Ar C—C ring stretch). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ_{H} ,

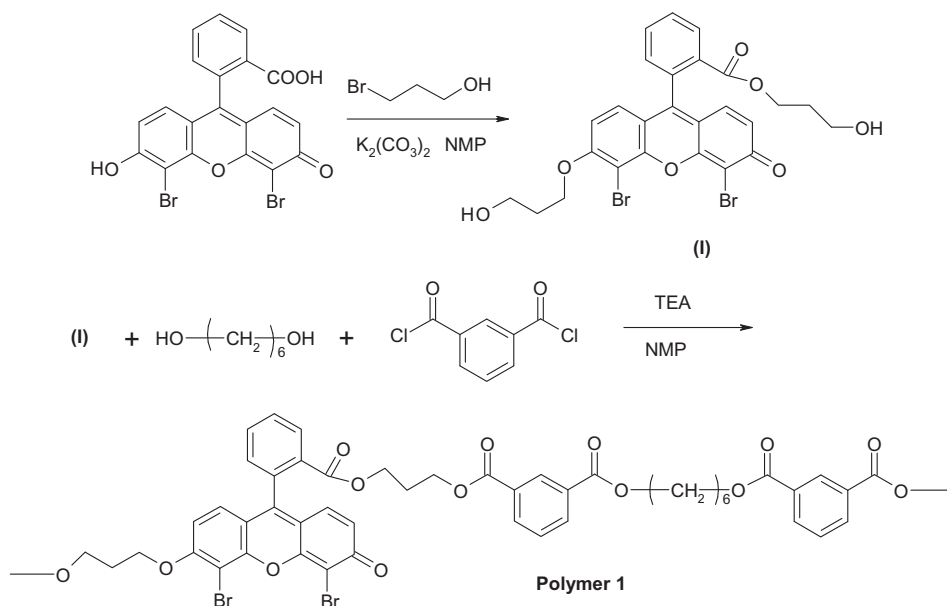
ppm): 8.28 (d, 1H, Ar-H); 7.7–7.78 (m, 2H, Ar-H); 7.34 (d, 1H, Ar-H); 7.25 (d, 1H, Ar-H); 6.95 (m, 1H, Ar-H); 6.62 (d, 1H, Ar-H); 6.84 (d, 1H, Ar-H); 4.17 (m, 4H, CH₂O); 3.89 (t, 2H, CH₂OH); 3.67 (t, 2H, CH₂OH); 3.4 (s, 2H, OH); 2.14 (q, 2H, CH₂); 1.87 (q, 2H, CH₂). Anal. calcd. for C₂₆H₂₂Br₂O₇ (%): C, 51.51; H, 3.66. Found: C, 53.28; H, 3.67.

The polymer **1** was prepared by polycondensation. 2 g (0.003 mol) of (**I**), 0.39 g (0.003 mol) of hexan-1,6-diol and 0.35 ml of dry triethylamine were dissolved in 12 ml of anhydrous NMP, and 1.31 g (0.006 mol) of pure isophthaloyl dichloride were added at room temperature, and the mixture was stirred for 24 h. The reaction system was poured into 1 l of water, and the precipitated polymer was filtered, and dried in vacuum. The polymer **1** was purified by reprecipitation from its chloroform solution with methanol. Bromine analysis: 15.6% (calcd. 16.2%). *T*_g: 117 °C (by thermomechanical analysis). Inherent viscosity: 0.20 dl/g in DMF at 25 °C. The dye content is 60% w/w. FT-IR (ν , cm^{-1}): 2944, 2852 (—CH₂ stretch), 1749, 1718 (O=C=O stretch), 1594 (Ar C—C ring stretch).

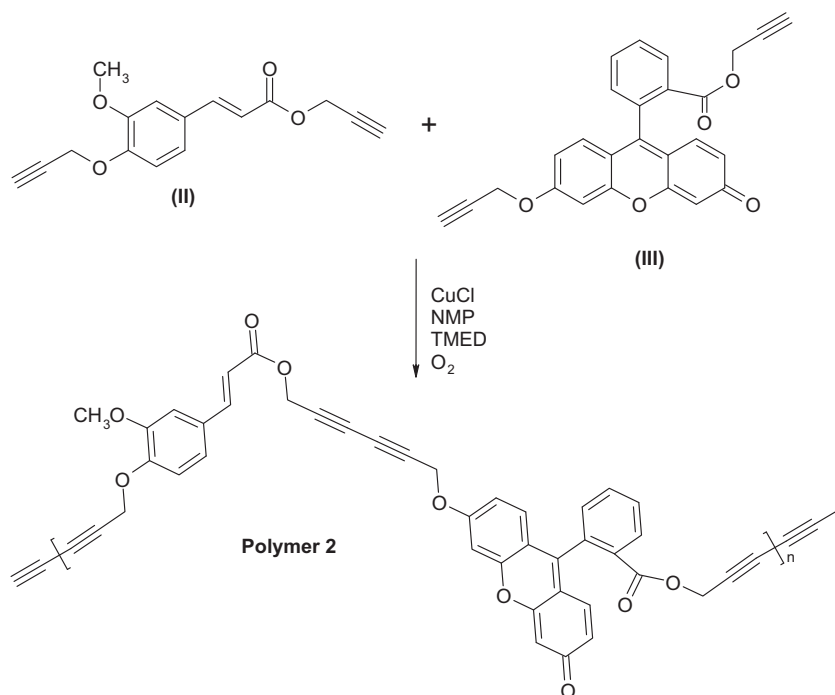
The polymer **2**, Scheme 2, was prepared from the oxidative coupling copolymerization of the two bisacetylenic monomers (**II**) and (**III**), which were prepared by the previously reported methods [14,3]. 0.5 g (0.0012 mol) of (**III**) and 0.6 g (0.0022 mol) of (**II**) were dissolved in 5 ml of NMP, and 0.05 g of CuCl and 0.3 ml of *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMED) were added. The system was stirred at 55 °C for 27 h under flow of oxygen. The system was poured into methanol, and the yellow precipitated polymer was filtered off, washed with methanol and dried under vacuum. Yield was quantitative. *T*_g: 133 °C (by thermomechanical analysis); inherent viscosity: 0.5 dl/g in DMF at room temperature. The polymer contains 45% w/w of fluorescein. It was readily soluble in a variety of organic solvents, chloroform, DMF, NMP. FT-IR (ν , cm^{-1}): 2931, 2851 (—CH₂ stretch), 1714 (O=C=O stretch), 1632 (C=C stretch), 1596 (Ar C—C ring stretch).

2.3. Characterization

¹H NMR spectra were taken using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer, and FT-IR spectra were taken using Thermo Scientific spectrophotometer model Nicolet 6700. UV-Visible spectra were recorded by a Varian Cary 400 UV-Vis spectrophotometer,



Scheme 1. Synthesis of polymer **1**.



Scheme 2. Synthesis of polymer 2.

the concentration of each solution was around 10^{-4} M. The inherent viscosity was determined in DMF solution at 25 °C using an Ubbelohde viscosimeter. The Bromine elemental analysis of polymer 1 was done by Columbian Analytical Services Laboratory of Tucson Az. USA. Differential scanning calorimetry was performed using a TA Instrument Model 2100 with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. X-ray diffractometry was carried out using a Siemens D-500 diffractometer $\text{CuK}\alpha_1$ radiation of 1.540 Å, which proved that the polymers were amorphous.

2.4. EAS

For the EAS measurements, sandwich-structured samples were fabricated as follows. The polymers were dissolved in DMF and spin-coated on ITO coated glass substrates at 70 °C. The film thickness was determined to be 118 nm by a spectroscopic ellipsometer (M-2000UI, J.A. Woollam, Co.), together with refractive index and extinction coefficient spectra. Finally, semitransparent Al electrodes of 27 nm thickness were fabricated by vacuum deposition.

The $\chi^{(3)}$ was measured by the second order electroabsorption technique. Schematic diagram of the experimental setup is shown in Fig. 1. White light from a tungsten-halogen lamp was monochromated by a computer-controlled grating type monochromator (CT-25GD, JASCO, Co.) and focused onto a sample. The transmitted light was collimated to be detected by a Si photodiode. AC electric field at the frequency of $f = 137.5$ Hz was applied to the sample, and a very small change in absorption was detected as the change in photocurrent synchronized to the applied electric field by a lock-in amplifier (SR830, Stanford Research, Inc.). The measurements were performed at voltages varying from 1 to 5 V. The $2f$ component was detected to extract the absorption change quadratic to the applied field, which corresponds to the third order NLO response. By scanning the wavelength of the monochromator, the spectrum of absorption change was obtained. Real and imaginary part of $\chi^{(3)}$ was calculated from the spectra using the procedure described in the literature [13].

3. Results and discussion

The visible absorption spectra of xanthene dyes are rather complicated due to aggregation of dye molecules, and visible absorption spectra change depending on solvents and concentration [15–17]. Fig. 2 shows the visible absorption spectra of dibromofluorescein, the monomer I and Polymer 1 in DMF solutions. The absorption spectrum of dibromofluorescein in DMF (A) showed the typical absorption peak at 538 nm, which corresponds to the monoanionic species formed by the interaction of the phenolic proton with DMF. When the phenolic hydrogen is substituted with 3-hydroxypropyl group, this absorption at 538 nm disappears, as there is no longer resonance structure, giving a typical spectrum of substituted fluoresceins (B). The spectrum of the polymer (C) was similar to that of the monomer, although a small shoulder was observed at 540 nm. Fig. 3 shows the absorption spectra of spin coated film and the DMF and THF solutions of polymer 1. The shoulder at 540 nm disappeared for the THF solution. The polymer is very soluble in DMF and not so soluble in THF. In fact the THF solution is yellowish orange and the DMF solution is reddish. This is because the polymer molecules are solvated by DMF and are tangled in THF. Therefore, a small red shift in DMF is observed, and the shoulder can be due to the solvation of DMF to the quinolic part of the dye. It is known that xanthene dyes exist as H-aggregates [16,17], as many other polar dyes [18], and it seems that solvation influence the magnitude of aggregation. The visible spectrum of the polymer film shifted to red due to higher refractive index of the polymer matrix than that of the solutions. The shoulder at 540 nm for the DMF solution no longer existed as there was no DMF in the film.

Fig. 4 shows visible absorption spectra of polymer 2. The shapes of spectra are similar each other in the solid film or solution. In the case of the film prepared by spin coating from dichloromethane, some bathochromic shift was also observed. For the spectra in solution, there was no significant difference between the THF and DMF, although a slight red shift was observed for the DMF as in the case of polymer 1. The polymer chain is more tangled in THF than in DMF, and the dye molecules are more closely

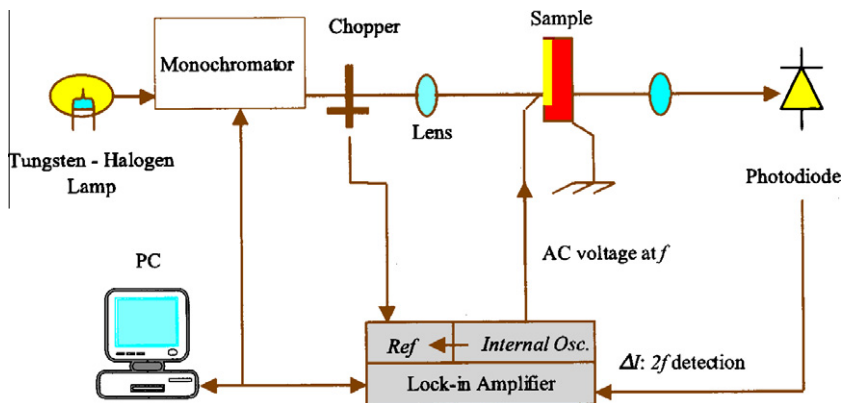


Fig. 1. Schematic diagram of EAS set-up.

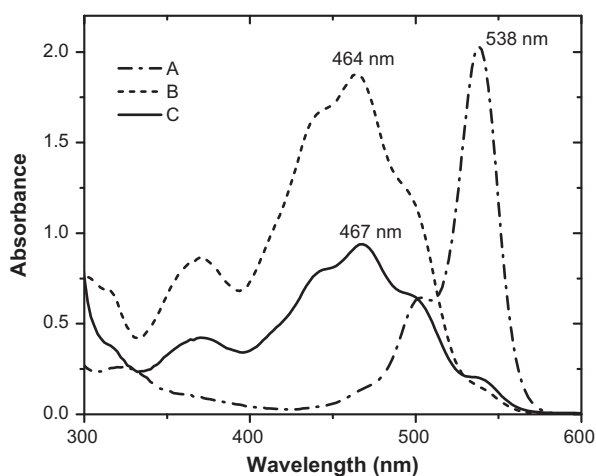


Fig. 2. Visible absorption spectra of dibromofluorescein (A); monomer (B); and polymer 1 (C) in DMF. Concentration: 1×10^{-4} M.

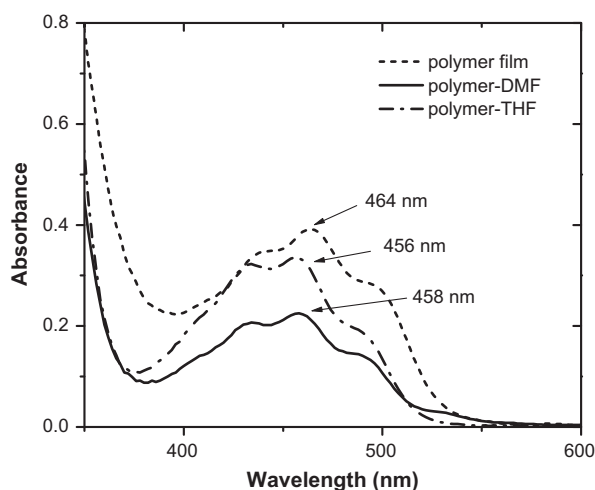


Fig. 4. UV-Visible absorption spectra of polymer 2.

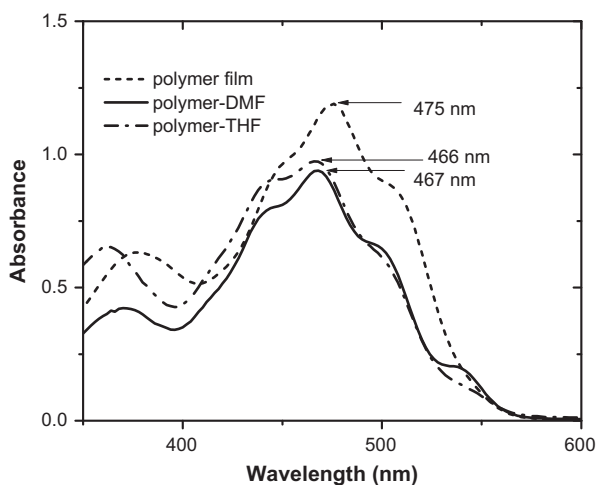


Fig. 3. UV-Visible absorption spectra of polymer 1.

aggregated. The THF solution is yellowish while the DMF solution is orange.

The evaluated $\chi^{(3)}$ spectra of polymers 1 and 2 are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The $\chi^{(3)}$ values were taken from the maximum peaks of imaginary part because they are derived from

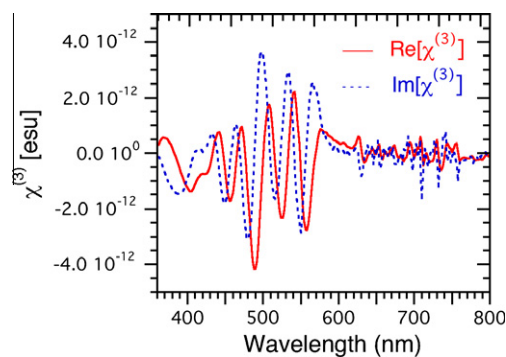


Fig. 5. $\chi^{(3)}$ Spectra of polymer 1 obtained by EAS.

the experimental data. The real values contain some ambiguity originating from Kramers–Kronig transformation, and the real part can have some offset (constant shift of the value) depending on the wavelength range for transformation. Polymer 1 presented a maximum imaginary peak $\chi^{(3)}$ of 3.5×10^{-12} esu, while polymer 2 showed a maximum peak of 2.5×10^{-12} esu. The $\chi^{(3)}$ of dipropargyloxyfluorescein monomer (III) of Scheme 2, dispersed in PMMA by 1% w/w, was also determined, and it was found to be only 0.04×10^{-12} esu. Enhancement of $\chi^{(3)}$ nearly two order of magnitude is consistent with the fact that the polymer contained 45% w/w of dye units, indicating that the dye concentration is an

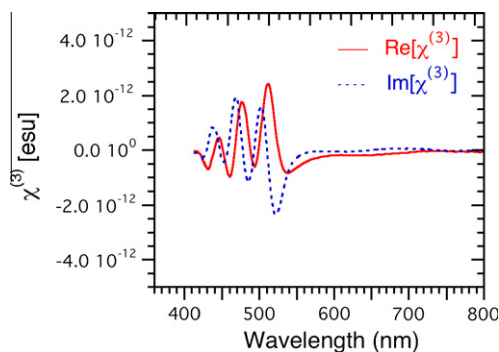


Fig. 6. $\chi^{(3)}$ Spectra of polymer **2** obtained by EAS.

important factor for $\chi^{(3)}$. Polymer **1** contained 60% w/w dye, and it showed even higher $\chi^{(3)}$ value of 3.5×10^{-12} esu. Previously the $\chi^{(3)}$ of various dibutylfluoresceins such as of phloxine and eosin, dispersed in PMMA by 10% w/w, were determined to be on the order of 10^{-13} esu [12,13]. In this case also increase in the dye concentration significantly enhanced the $\chi^{(3)}$ values. These $\chi^{(3)}$ values of these polymers represent those of H-aggregated xanthene dyes. The fluorescein dyes in these studies have neither phenolic protons nor metal phenolate and there is no dissociation to form ionic structures, and therefore the 3-NLO properties are only from electronic contribution.

It seems that EAS technique gives $\chi^{(3)}$ values numerically lower than those determined by other methods using a laser, such as Z-scan and DFWM techniques. For example, the $\chi^{(3)}$ value of oligodiphenylbutadiyne was found to be on the order of 10^{-12} esu by EAS, while the $\chi^{(3)}$ was determined to be 5.9×10^{-10} esu by the close aperture Z-scan technique with 25 ps laser pulse at wavelength 1064 nm [19]. A polymer containing 57% w/w of the propargylfluorescein (**III**) in its main chain showed a $\chi^{(3)}$ value of 3×10^{-10} esu by the DFWM technique with a ps laser at 532 nm [3], while the Polymer **2** having the same dye unit (**III**) showed a $\chi^{(3)}$ of 2.5×10^{-12} esu by EAS. Narayana Rao and coworkers have discussed the $\chi^{(3)}$ values obtained by EAS and FWM experiments for a butadiene-linked porphyrin polymer [9]. Rau et al. [20] also have mentioned significant differences up to 14 times in $\chi^{(3)}$ determined by Z-scan and third harmonic generation (THG) for various organic solvents. In any third order NLO measurement using a laser such as Z-scan, THG, and DFWM processes, three optical electric fields interact to induce the nonlinear polarization, while in EAS one field is the weak monochromated light and the other two fields are the externally applied low-frequency electric field. Therefore, the influence of resonance effect is significantly different between the former three methods and EAS.

The Z-scan experiment was also carried out for the spin-coated films for comparison with EAS technique, using a pulsed Nd-YAG laser (26 ps) at 532 nm. However, the $\chi^{(3)}$ could not be obtained due to rapid degradation of the films by the laser. The results demonstrate the advantage of EAS in terms of significantly lower damage in the sample during measurement.

4. Conclusion

New polymers containing high xanthene dye concentrations were prepared and their $\chi^{(3)}$ were determined by EAS. According to the UV-Visible absorption spectra, the dye molecules in the polymers are considered to exist as H-aggregates. The $\chi^{(3)}$ values of the polymers **1** and **2** were found to be 3.5 and 2.5×10^{-12} esu, respectively. The concentration of dye is an important factor for the bulk $\chi^{(3)}$ values, and our polymers showed significant enhancement in $\chi^{(3)}$ compared with guest–host materials. The magnitude of $\chi^{(3)}$ by the EAS is about two orders less than that obtained by other methods.

Acknowledgements

The authors are grateful to financial supports of this work to the DGAPA (Project No. IN114810) and to CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) under the contract number of 49849-R. Jaquelin Martínez and Gustavo Gomez thank for their postgraduate scholarship given by CONACyT. Jorge A. Reyes thanks to his Projects DGAPA 108510 and CONACyT under the contract number of 80019. Thanks are also due to Miguel Canseco, and Gerardo Cedillo, for their assistance in thermal analysis, and NMR spectroscopy, respectively.

References

- [1] L. Fomine, A. Garcia, S. Fomine, M.A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, *Polym. J.* 29 (1997) 626–629.
- [2] S. Fomine, L. Fomina, H. Quiroz-Florentino, J.M. Mendez, T. Ogawa, *Polym. J.* 27 (1995) 1085–1093.
- [3] L. Fomine, A. Pineda, T. Ogawa, R. Perez, M. Sotelo, *Polym. J.* 27 (1995) 712–718.
- [4] A.Y. Nooraldeen, M. Palanichant, P.K. Palanisamy, *J. Int. Nonlinear Sci.* 7 (3) (2009) 290–300.
- [5] T. Kikteva, D. Star, Z. Zhao, T.L. Baisley, G.W. Leach, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1124–1133.
- [6] Q.M. Ali Hassan, *Mod. Phys. Lett. B* 21 (27) (2007) 1869–1877.
- [7] R. Rathnagiri Krishnamurthy, R. Alkondan, *Optica Appl.* XL (1) (2010) 187–196.
- [8] A. Samoc, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Polish J. Chem.* 76 (2002) 345–358.
- [9] W.D.R. Joseph, N.R. Pradhan, S. Singh, D.N. Narayana Rao, *Curr. Sci.* 86 (9) (2004) 1283–1287.
- [10] R.J. Kruhlak, M.G. Kuzyk, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 22 (3) (2005) 643–654.
- [11] C. Poga, M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 11 (1) (1994) 80.
- [12] T. Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada, H. Sasabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 327 (1999) 9–12.
- [13] T. Noh, T. Isoshima, T. Ogawa, T. Wada, H. Sasabe, *Proc. SPIE* 3796 (1999) 160–169.
- [14] M.F. Beristain, M. Nakamura, K. Nagai, T. Ogawa, *Des. Monomers Polym.* 12 (2009) 257–263.
- [15] O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 171–177.
- [16] X.F. Zhang, Q. Liu, H. Wang, Z. Fu, F. Zhang, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 200 (2008) 307–313.
- [17] A. Song, J. Zhang, M. Zhang, T. Shen, J. Tang, *Colloids Surf., A* 167 (2000) 253–262.
- [18] A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, G.B. Behera, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1973–2011.
- [19] M.F. Beristain, T. Ogawa, G. Gomez-Sosa, E. Muñoz, Y. Maekawa, F. Halim, F. Smith, A. Walser, R. Dorsinville, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 521 (2010) 237–245.
- [20] I. Rau, F. Kajzar, I. Luc, B. Sahraoui, G. Boudebs, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 25 (2008) 1738–1747.

SECOND-ORDER NONLINEAR OPTICAL SUSCEPTIBILITIES OF POLY[(HEXA-2,4-DIYNYLENE-1,6-DIOXY)DIBENZOATES] CONTAINING AZO CHROMOPHORE *DISPERSE RED 19* BY ELECTROABSORPTION SPECTROSCOPY

GUSTAVO GÓMEZ-SOSA and TAKESHI OGAWA*

*Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria,
México DF 04510, México
ogawa@servidor.unam.mx

TAKASHI ISOSHIMA[†] and MASAHIKO HARA

*Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, Frontier Research System,
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),
2-1, Hirosawa, Wako, Saitama, 351-0198, Japan
[†]isoshima@riken.jp*

Received 5 September 2006

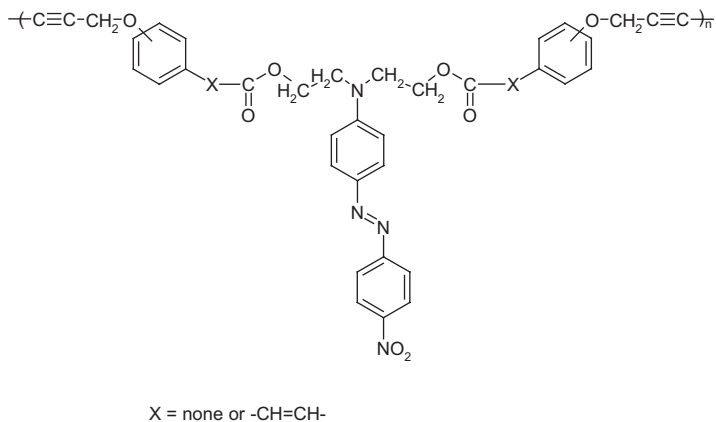
The second-order nonlinear optical susceptibilities $\chi^{(2)}$ of two isomeric polymers containing an azo dye, *Disperse Red 19*, were determined by the first-order electroabsorption spectroscopy (EAS), and compared with values previously obtained by SHG measurements. The *para*-polymer was found to have higher susceptibility than the corresponding *meta*-polymer. $\chi^{(2)}$ were found to be $5\text{--}6 \times 10^{-8}$ esu, which are comparable to those obtained by the Maker Fringe method.

Keywords: Electroabsorption spectroscopy; azo-polymers; second-order nonlinear optical susceptibility.

1. Introduction

Organic polymers that have second-order nonlinear optical (NLO) susceptibility were intensively explored by many researchers in the last decades. However, no materials were found to satisfy every requirement for device applications, and the research in this field slowly faded in recent years. The principal reasons for this are poor second-order NLO coefficients, and poor SHG stability due to inevitable relaxation of poled chromophores. Recently, we have reported some new types of polymers based on rigid main chain and azobenzene side chain (Scheme 1).

*Corresponding author.



Scheme 1. Poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydibenzoates) and poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydicinnamates) containing *Disperse Red 19*.

They presented very high SHG coefficients as high as 250–350 pm/V.^{1,2} This result demonstrated that the polymer main chain conformation is very important for SHG response of polymeric materials: the *para*-benzoate and *para*-cinnamate polymers had about three to five times greater SHG coefficients than the corresponding *meta*-polymers. Unlike the commonly investigated SHG polymers of the polymethacrylate type, these rather rigid main chain polymers seem to have less distortion in the main chain conformation when poled, and therefore, the orientation of chromophores can be maintained, resulting in extremely high SHG coefficients. Furthermore, these polymers can be cross-linked by UV irradiation at the poling temperatures through their diacetylene groups, so that the films are converted into totally hard thermoset polymers in which the motion of chromophores is restricted. Especially, the *para*-cinnamate polymers showed indefinite stability at 80°C.³

The value of second-order NLO coefficients depends on the measurement methods and conditions, and therefore, it is of interest to determine the coefficients by a different method, in order to see if the results coincide with each other. The electroabsorption spectroscopy (EAS) is a useful tool to investigate third-order NLO properties of organic materials.^{4–6} It has been also used to determine chromophore orientation and its relaxation in polymer matrices.^{7,8} There are a few studies to determine second-order NLO coefficients by EAS, but they were determined only through second-order EAS measurements detecting the components quadratically dependent on the applied electric field, i.e., third-order NLO response.^{9–11}

Theoretically speaking, second-order NLO susceptibility $\chi^{(2)}$ can be directly determined by first-order EAS measuring a component linearly dependent on the applied electric field. In this work therefore, the second-order NLO susceptibilities of the benzoate polymers, shown in Scheme 1, were determined by the first-order EAS, and compared with values previously obtained by SHG measurements.

2. Experimental

2.1. Materials

The structures of polymers are shown in Scheme 1. They were prepared by the methods described previously.¹² The polymers had inherent viscosities of 0.3–0.4 dl/g in *N*-methylpyrrolidone (NMP) at 25°C. They were fractionated by precipitation technique from NMP/methanol, and low molecular weight portions soluble in chloroform were employed, so that they can be made into films by spin-coating from chloroform solution.

2.2. Sample preparation

The films with thickness of about 150 nm were prepared by spin-coating of their chloroform solutions (1% w/w) at 1000 rpm on ITO-coated glass at room temperature, then the films were corona-poled using a needle point cathode at a distance of 1 cm above the film surface with a voltage of 5 kV for *para*-polymer and 5.5 kV for *meta*-polymer at temperatures 10°C above their respective glass transition temperatures. After poling, semi-transparent aluminum electrodes of *ca.* 20 nm thickness were deposited by vacuum evaporation on the polymer films to construct a sandwich structure, that is shown in Fig. 1.

Linear absorption spectra of polymer samples before and after poling were measured to calculate an order parameter:

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

where A_0 and A , are absorbances before and after poling, respectively. Refractive index n and extinction coefficient k of the polymers were measured by a variable angle spectroscopic ellipsometer (model M-2000UI, J. A. Woollam Co., USA).

2.3. First-order EAS measurement

EAS experimental setup is schematically shown in Fig. 2. A tungsten-halogen lamp was used to provide UV-visible light. The light was monochromated and focused by the first lens on the polymer sample at normal incidence. The aluminum electrode of the sample was connected to an internal oscillator output of the lock-in

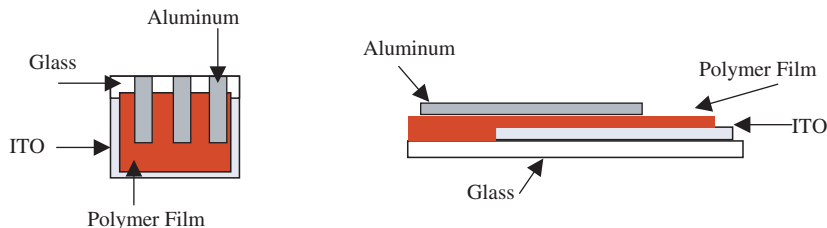


Fig. 1. Schematic sample configuration for electroabsorption measurement.

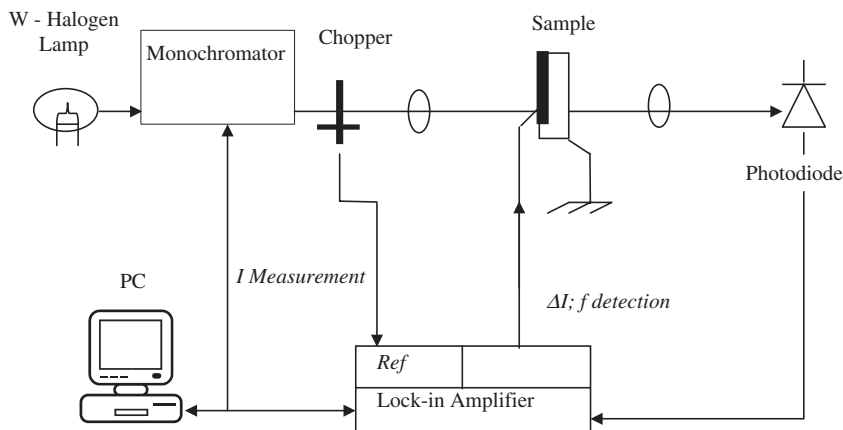


Fig. 2. Schematic diagram of electroabsorption measurement setup.

amplifier, of which amplitude and frequency were controlled by the personal computer. The ITO electrode was connected to the ground. The transmitted light was detected by the photodiode, which was connected to the computer-controlled lock-in amplifier.

The lock-in amplifier detected the component of transmitted light intensity change at the frequency f (electric field modulation frequency). This component is proportional to the applied electric field, thus the first-order EA response. The response was measured at the wavelength range of 360–800 nm. Transmission change, absorption coefficient change $\Delta\alpha$ and extinction coefficient change Δk were obtained as spectra from the response using the same procedure as the second-order EAS measurement.⁶ Refractive index change spectrum Δn was obtained from Δk by Kramers–Krönig transformation. Finally, the second-order NLO susceptibility $\chi^{(2)}$ was obtained using

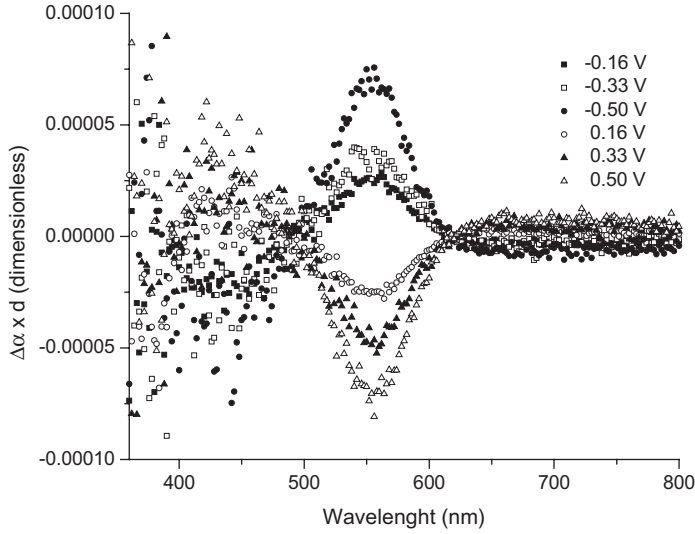
$$\text{Re}(\chi^{(2)}) = \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F},$$

$$\text{Im}(\chi^{(2)}) = \frac{n\Delta n + k\Delta k}{2\pi F},$$

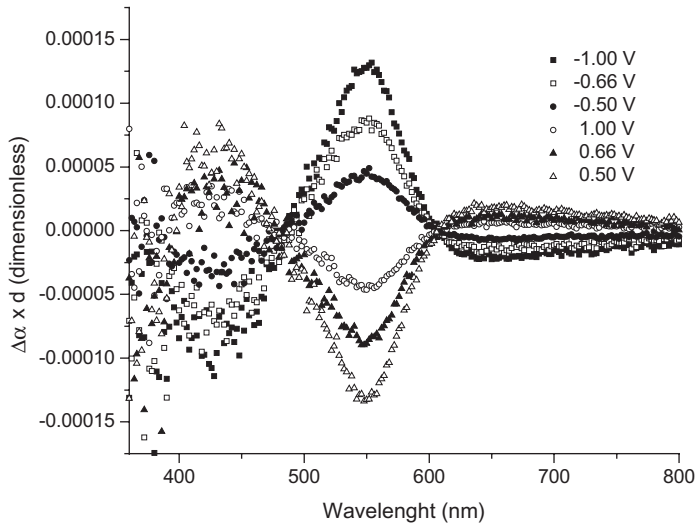
where F is the applied electric field in esu. The details of formulation will be described elsewhere.

3. Results and Discussion

According to order absorbance change, order parameters obtained by corona poling were estimated to be 0.2 for both polymers. It is known that the *meta*-polymer undergoes relaxation more quickly than the *para*-polymers.³ Therefore, the orientation parameter of the *meta*-polymer may be lower than that of the *para*-polymer at the moment of EAS measurements. Figure 3 depicts the spectra of absorption



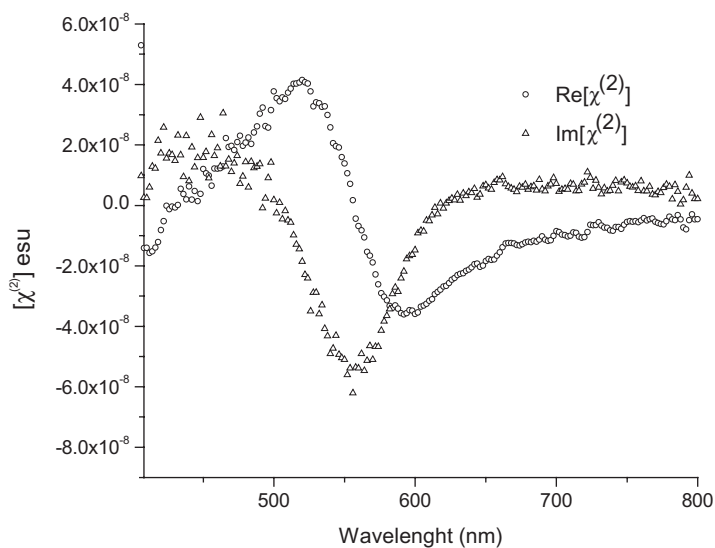
(a)



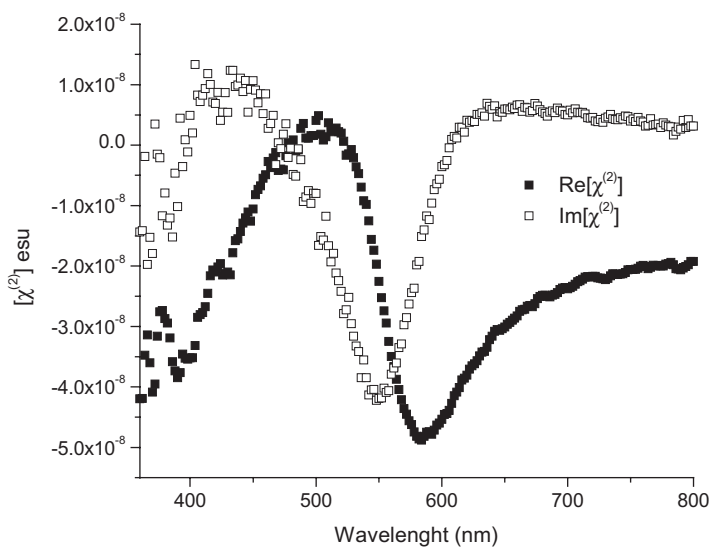
(b)

Fig. 3. Absorption coefficient change ($\Delta\alpha$) spectra of (a) *para*-polymer and (b) *meta*-polymer.

coefficient change ($\Delta\alpha$) for each polymer. A linear dependence on the applied voltage was observed, confirming that the second-order NLO response was measured. Figure 4 shows the spectra of the real and imaginary parts of $\chi^{(2)}$. For the comparison of the two polymers, the imaginary part of $\chi^{(2)}$ of each polymer is plotted in Fig. 5. The peak values of $\chi^{(2)}$ of the two polymers are summarized in Table 1. It can



(a)



(b)

Fig. 4. Real and imaginary parts of $\chi^{(2)}$ of (a) *para*-polymer and (b) *meta*-polymer.

be seen that the *para*-polymer has higher $\chi^{(2)}$ than the *meta*-polymer. The higher $\chi^{(2)}$ of the *para*-polymer is considered to be due to the linear conformation of polymer chains. The *meta*-polymer has more freedom of chain motion, and thus the relaxation takes place more readily as shown in Scheme 2.

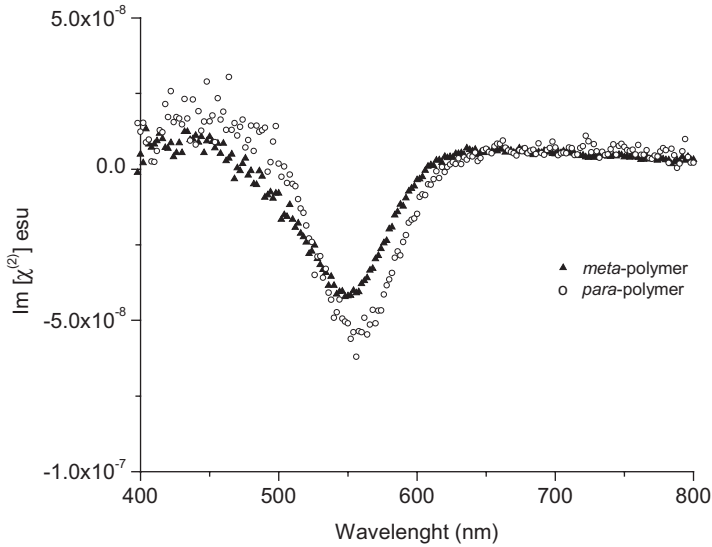


Fig. 5. Comparison of $\chi^{(2)}$ between *para*- and *meta*-polymers.

Table 1. Maximum values of $\text{Im}[\chi^{(2)}]$.

Polymer	$\text{Im}[\chi^{(2)}] \times 10^8 \text{ esu}$	$\lambda \text{ (nm)}$
<i>para</i> -	-6.20	556
<i>meta</i> -	-4.22	548

Values of SHG coefficient tensor component d_{ijk} of the *para*-polymer have been previously determined by the Maker-Fringe method²:

$$d_{31} = 32 \text{ pm/V}, \quad d_{33} = 224 \text{ pm/V}, \quad \text{at } 1064 \text{ nm.}$$

Corresponding values of d_{31} and d_{33} in esu ($1 \text{ esu} = 1 \text{ cm}^2/\text{sC}$) are

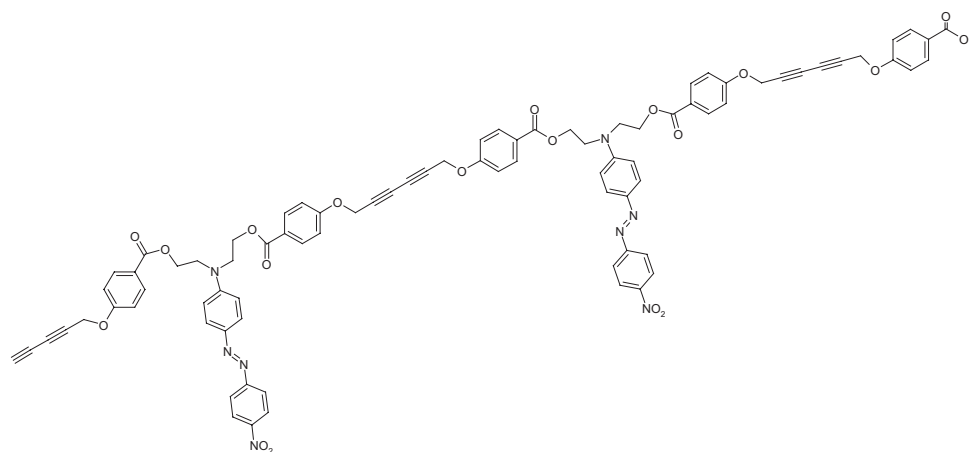
$$d_{31} = 7.6 \times 10^{-8} \text{ esu} \quad d_{33} = 5.3 \times 10^{-7} \text{ esu.}$$

Maximum value of $\chi^{(2)}$ for this polymer obtained by EAS is

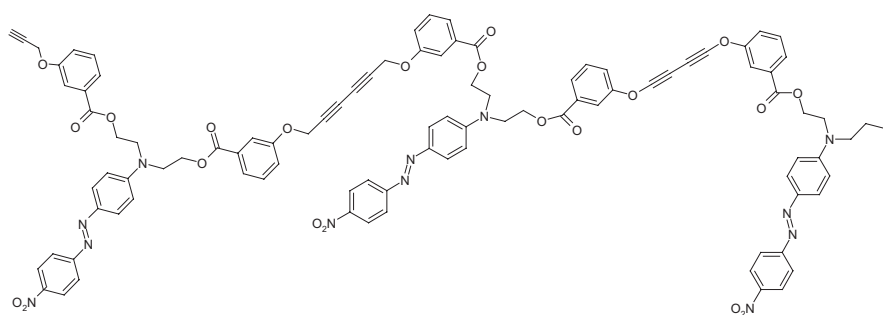
$$\text{Im}[\chi^{(2)}] = 6.2 \times 10^{-8} \text{ esu at } 556 \text{ nm.}$$

Value of d_{31} obtained by Maker-Fringe method is comparable with the value of $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ obtained by EAS. However, some considerations must be taken into account for comparison:

(a) In our EAS measurement configuration, the obtained component is $\chi^{(2)}_{113}$ (i.e, transmitted optical field through coordinate 1, incident optical field in coordinate 1 and applied electric field in coordinate 3), so that it might be considered nearer to d_{31} value than d_{33} value, although not the same.



(a)



(b)

Scheme 2. Two-dimensional drawing of (a) poly(*para*-benzoate) and (b) poly(*meta*-benzoate) containing *Disperse Red 19*.

(b) Dispersion and resonance effects can contribute in a different way among different experimental techniques. Moreover, measurement wavelength is different in the EAS and Maker–Fringe measurements.

(c) Local field factors also differ depending on the measurements, and therefore the experimental values are always somewhat dependent on them. Taking the above considerations into account, and considering that it is known to be difficult to compare values of $\chi^{(2)}$ measured with different techniques, the values obtained by these two methods coincide considerably well. Thus, it can be said that EAS is a good experimental technique for the determination of second-order nonlinear optical susceptibilities, with the additional advantage of obtaining spectral properties.

4. Conclusion

First-order electroabsorption spectroscopy was proved to be a good alternative method for the determination of spectral second-order nonlinear optical properties of diacetylene- and dye-containing polymers. The values of nonlinear optical susceptibilities obtained here were comparable to those previously determined by the Maker-Fringe technique. It was also shown that the *para*-polymer exhibited a higher second-order nonlinear susceptibility than the *meta*-polymer, due to the more stable conformation of the former.

Acknowledgment

This work was supported financially by the grant provided by the DGAPA (Dirección General de Asuntos de Personal Académico) de la UNAM under the contract number of IN104605-3.

References

1. S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe and S. Miyata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374** (2002) 503–512.
2. S. Hernandez, M. F. Beristain, H. Miura, T. Ogawa, T. Watanabe and S. Miyata, *Macromol. Symp.* **192** (2003) 123–134.
3. A. L. Pérez-Martínez, G. Gómez-Sosa and T. Ogawa, *J. Macromol. Sci. Pt. A*, **42** (2005) 1561–1572.
4. W. D. R. Joseph, N. R. Pradhan, S. Singh and D. N. Rao, *Curr. Sci.* **86** (2004) 1283–1287.
5. H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B.-L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 115–205.
6. C. Vidélot-Ackerman, T. Isoshima, A. Yassar, T. Wada, H. Sasabe and D. Fichou, *Synth. Metal* **156** (2006) 154–161.
7. M. I. Barnik, L. M. Blinov, T. Weyrauch, S. P. Palto, A. A. Tevosov and W. Haase, *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, ed. K. Singer, ACS Symposium Series, Vol. 601 (1995) pp. 288–303.
8. S. Saal and W. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 127–132.
9. K. Yang, X. Wang, W. Kim, A. Jain, L. Li, J. Kumar and S. Tripathy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **488** (1998) 801–806.
10. S. Grossman, T. Weyrauch and W. Haase, *J. Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 414–420.
11. S. Grossman, T. Weyrauch, S. Saal and W. Haase, *Opt. Mater.* **9** (1998) 236–239.
12. S. Hernandez, M. F. Beristain and T. Ogawa, *Designed Monomers Polym.* **5** (2002) 125–139.