

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“Federico II”



FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE XIX CICLO

***MATERIALI POLIMERICI PER APPLICAZIONI IN OTTICA
NON LINEARE DEL SECONDO ORDINE: SINTESI,
STRUTTURA E PROPRIETA'***

Tutore
Ch.mo Prof. A. Roviello

Relatore
Ch.mo Prof. A. Vitagliano

Coordinatore
Ch.ma Prof.ssa Rosa Lanzetta

Candidato
Borbone Fabio

INDICE

	<i>pag.</i>
<i>Abstract</i>	1
<i>Introduzione</i>	5
<i>Capitolo 1 – Ottica non lineare</i>	
<i>1.1 - Concetti di base di ottica non lineare</i>	8
<i>1.2 - Relazioni di simmetria</i>	12
<i>1.3 - Polarizzabilità molecolari</i>	14
<i>1.4 - Requisiti di simmetria</i>	16
<i>Capitolo 2 – Molecole organiche per l'ottica non lineare</i>	
<i>2.1 - Struttura di molecole NLO del secondo ordine</i>	18
<i>2.2 - Approcci quantomeccanici e modello a due livelli</i>	20
<i>2.3 - Modello a due centri e classificazione dei cromofori</i>	22
<i>2.4 - Relazioni proprietà-struttura</i>	25
<i>Capitolo 3 – Materiali polimerici per l'ottica non lineare</i>	
<i>3.1 - Poling elettrico</i>	31
<i>3.2 - Orientamento e parametro d'ordine</i>	33
<i>3.3 - Interazioni cromoforo-cromoforo</i>	37
<i>3.4 - Rilassamento di un sistema orientato</i>	41
<i>3.5 - Tipologie di polimeri NLO</i>	44
<i>3.5.1 - Sistemi guest-host</i>	44
<i>3.5.2 - Sistemi side-chain</i>	45
<i>3.5.3 - Sistemi main-chain</i>	46
<i>3.5.4 - Sistemi cross-linked</i>	47
<i>Capitolo 4 – Processi non lineari del secondo ordine ed applicazioni</i>	
<i>4.1 - Processi parametrici</i>	49
<i>4.2 - Generazioni di seconda armonica (SHG)</i>	52
<i>4.3 - Effetto elettro-ottico o effetto Pockels</i>	54
<i>4.4 - Guide d'onda</i>	55
<i>4.5 - Modulatori di radiazione</i>	56
<i>4.5.1 - Interferometro di Mach-Zehnder</i>	56
<i>4.5.2 - Modulatori spaziali</i>	57
<i>4.6 - Switch ottici</i>	58
<i>4.7 - Materiali NLO organici ed inorganici nei dispositivi</i>	59

Capitolo 5 – Presentazione dell'attività sperimentale

<i>5.1 - Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica</i>	62
<i>5.2 - Tecniche di caratterizzazione ottica non lineare</i>	64
<i>5.2.1 - Tecnica EFISH</i>	64
<i>5.2.2 - Misure di SHG e tecnica delle frange di Maker</i>	66

Capitolo 6 – Complessi di Cu(II) e Pd(II) con proprietà NLO del secondo ordine

<i>6.1 - Introduzione</i>	67
<i>6.2 - Sintesi del legante L₆</i>	73
<i>6.3 - Sintesi del legante L₇</i>	74
<i>6.4 - Sintesi del legante L₈</i>	77
<i>6.5 - Sintesi del legante L₉</i>	78
<i>6.6 - Sintesi del legante L₁₀</i>	80
<i>6.7 - Sintesi del legante L₁₁</i>	83
<i>6.8 - Sintesi dei dimeri e dei complessi piridinici modello</i>	85
<i>6.9 - Caratterizzazione chimico-fisica</i>	88
<i>6.9.1 - Caratterizzazione termica</i>	88
<i>6.9.2 - Caratterizzazione dei dimeri</i>	89
<i>6.9.3 - Caratterizzazione dei complessi piridinici modello</i>	90
<i>6.9.4 - Caratterizzazione ottica dei complessi piridinici modello</i>	96

Capitolo 7 – Polivinilpiridine per l'ottica non lineare del secondo ordine

<i>7.1 – Introduzione</i>	98
<i>7.2 - Sintesi dei polimeri</i>	100
<i>7.3 - Caratterizzazione chimico-fisica dei polimeri</i>	101
<i>7.4 - Prove di reticolazione</i>	105

Capitolo 8 – Cromofori organici reticolabili

<i>8.1 – Introduzione</i>	107
<i>8.2 - Sintesi di DM2_a</i>	110
<i>8.3 - Sintesi di DM2_b</i>	112
<i>8.4 - Sintesi di DM3_a</i>	113
<i>8.5 - Sintesi di DM3_b</i>	113
<i>8.6 - Sintesi di DM3_c</i>	114
<i>8.7 - Sintesi di DM3_d</i>	114
<i>8.8 - Sintesi PDM2_{OH}</i>	115
<i>8.9 - Sintesi PDM2_{met}</i>	115
<i>8.10 - Caratterizzazione dei materiali</i>	115
<i>8.11 - Prove di reticolazione</i>	118

Capitolo 9 – Caratterizzazione NLO

<i>9.1 - Introduzione</i>	<i>119</i>
<i>9.2 - Preparazione dei campioni</i>	<i>120</i>
<i>9.3 - Apparato sperimentale per il poling</i>	<i>121</i>
<i>9.4 - Prove di poling</i>	<i>124</i>
<i>9.5 - Determinazione del coefficiente d_{33}</i>	<i>127</i>
<i>9.5.1 - Modello di Jerphagnon e Kurtz (J-K)</i>	<i>127</i>
<i>9.5.2 - Modello di Herman e Hayden (H-H)</i>	<i>129</i>
<i>9.5.3 - Determinazione degli spessori</i>	<i>130</i>
<i>9.5.4 - Determinazione degli indici di rifrazione</i>	<i>130</i>
<i>9.5.5 - Apparato sperimentale per le misure SHG</i>	<i>132</i>
<i>9.5.6 - Misure SHG</i>	<i>133</i>
<i>9.5.7 - Stabilità delle proprietà NLO</i>	<i>137</i>
<i>Conclusioni</i>	<i>139</i>
<i>Bibliografia</i>	<i>141</i>

Abstract

The last two decades have witnessed tremendous advances in technology, especially in electronics, that greatly increased the speed of computing and telecommunication processes. However the increasing bandwidth demand is revealing the inherent physical limits of electronics, pushing towards a new revolution based on photonics. New high-performance waveguide based devices are expected to play a leading role in this field. Synthesis of new materials with stable high second order nonlinear optical activity (NLO) seems to be one of the main requirements for the development of ever more powerful and fast electro-optical devices. Among these new materials organic polymers are widely studied due to their great applicative potential deriving from their high efficiency, good optical and mechanical properties and low cost. In general a NLO polymer is constituted by a polymeric matrix containing dipolar conjugated chromophores with electron donor and acceptor groups. These materials acquire second order NLO properties by means of electric field-induced chromophore orientation within the matrix (poling). The aim of this work was the synthesis and characterization of new NLO chromophores and their second order NLO polymers. Special polymeric systems are proposed in which chromophoric metal complexes are simply grafted onto polymeric matrices by means of a coordination bond between a side-chain donor group and the metal. It was observed that these polymers show some interesting properties, such as a rather high glass transition temperature respect to the free polymeric backbone, high thermal stability and good solubility. In particular Cu(II) and Pd(II) complexes of some N-salicylidene-N'-aroylhydrazines are easily coordinated by the nitrogen of the pyridine group of poly(4-vinylpyridine) giving amorphous, simple to formulate, soluble and stable NLO polymers.

Some organic ligands were synthesized in this work where a full aromatic ring was replaced by a thiophene ring or a furan ring was added to a known conjugated structure and the effects on molecular second order NLO activity and grafted polymer thermal stability were evaluated. It is known that such heterocycles contribute, in general, to an increase of

molecular hyperpolarizabilities (β) values, determining a higher second order NLO response. The molecular characteristics are not the only factor influencing the NLO activity of the final material. The efficiency of poling procedure as well as the time stability of chromophores orientation assume great importance for practical purposes. In fact an oriented polymer is subjected to a gradual loss of NLO activity due to system relaxation involving chromophores movements and dipolar coupling, causing the molecules to return in a statistically disordered arrangement. One of the best solutions to make a time stable NLO polymer is the adoption of a high glass transition polymeric matrix that strongly reduces relaxation phenomena. An alternative way is to stabilize an oriented state by inducing cross-linking in the material. In order to investigate the possibility of cross-linking this type of metallochromophores-based polymers some ligands containing cross-linkable functions at one end were synthesized. In one case the function is an hydroxylic group. This function can be useful to stabilize the polar order both by forming chromophore-matrix hydrogen bonds and by establishing covalent bonds with cross-linking agents such as isocyanates. Some other ligands are functionalized with allylic tails. This type of function has the effect of improving the chromophores solubility and can be used to induce cross-linking by radical reaction in the presence of a radical initiator. Another ligand is characterized by the presence of a strongly acid methyl group due to the proximity of a strong electron acceptor 2,2-dicyanovinyl group. This methyl could be used in reactions with aldehydic groups placed on the polymeric matrix or on polyfunctional cross-linking agents.

The identity of the organic ligands and relative complexes with Cu(II) and Pd(II) was verified by means of the usual techniques ($^1\text{H-NMR}$, X-Ray, DSC and thermogravimetric analysis). Some mononuclear complexes ligand-metal-pyridine structures were solved by single crystal X-Ray analysis. On the basis of the results obtained with these complexes and those obtained in a previous work it is possible to outline some common features. In the case of Cu(II) complexes the coordination geometry can change from square planar, where only one pyridine molecule is coordinated to the metal, to square base pyramidal, where one more pyridine molecule is coordinated to the axial position of the metal. In the first case a second non-coordinated pyridine molecule is often present as crystallization solvent. In the case of Pd(II) complexes the only coordination geometry allowed by the electronic configuration of the ion is square planar, with only one pyridine molecule coordinated. Additional solvent molecules can be present as for the case of Cu(II) complexes. Second order NLO activity of some metallochromophores was evaluated by the EFISH technique. The quantity measured by this technique is the product $\mu\beta$ between the dipolar moment and the molecular

hyperpolarizability. The values measured vary from $500 \cdot 10^{-48}$ esu to $1600 \cdot 10^{-48}$ esu for the ligand containing the thiophene ring, indicating that this heterocycle gives a strong contribution to the improvement of the molecular nonlinear response. NLO polymers were synthesized by grafting chromophores onto commercial poly-4-vinylpyridine in concentrations from 35% wt. to 50% wt. Chromophores grafting occurs by means of coordination bond between the pyridine side group of the polymer and the metal, as seen for the mononuclear complexes. DSC and thermogravimetric analysis show the polymers containing the furan based ligand to have the best thermal stability unlike those containing the thiophene based ligand whose decomposition starts straight after the glass transition. The glass transition temperatures of these polymers are high enough (190-200°C) to insure a good time stability of the polar order and NLO properties. Cross-linkable polymers containing chromophores with allylic functions show a regular DSC diagram until the glass transition, where the curve becomes irregular due to the cross-linking radical initiation. Cross-linking experiments show these polymers to become insoluble in most strong solvents like N,N-dimethylformamide and N-methylpyrrolidone. Experimental conditions like temperatures and times of treatment are fully compatible with those typical of the poling procedure.

Another type of NLO chromophores was synthesized in this work whose structure is formed by a classical azobenzenic conjugated backbone containing a nitro group and a dialkylamino group as electron acceptor and donor. This structure was functionalized with several unsaturated tails with the aim to realize cross-linkable NLO materials. A functionalization strategy was followed in order to obtain two different type of cross-linkable materials. In the first case the chromophore contains different functions to be used sequentially for the polymerization reaction and subsequently for the cross-linking reaction. In the second case the chromophore is functionalized with two or three identical functions to be used directly to cross-link the unpolymerized material. For example a chromophore containing a methacrylic function and a hydroxylic group can be copolymerized with MMA to obtain a polymer whose hydroxylic groups can be further functionalized with methacrylic functions to give a cross-linkable polymer. Polyfunctionalization of chromophoric moieties, on the other hand, led to the formation of organic glasses that can be poled and cross-linked directly in situ.

The last part of this work was expended in setting up a new experimental apparatus for corona poling to characterize some of the synthesized polymers, in particular polymers containing the furan based ligand that have demonstrated to have both thermal stability and

high glass transition temperatures capable of time stabilize the polar order induced by poling. The samples were prepared as thin films from solutions of the polymers by spin coating deposition. The NLO characterization was performed by optimizing corona poling experimental conditions, determining the d_{33} coefficients and measuring their time stability. The corona poling was performed in argon atmosphere by use of a vertical golden wire, whose tip was at a distance of 1 cm from the film surface. Poling experiments allowed to optimize the order parameter Φ by identifying the best match between poling temperature, time and voltage.

The determination of d_{33} coefficients was performed by second harmonic generation (SHG) experiments using a Nd:YAG laser radiation at 1064 nm on poled films and on a reference x-cut quartz crystal, by applying the Maker fringe method. The polymers show very high d_{33} coefficients, equal to 224 e 121 pm/V respectively for the Cu(II) and Pd(II) based polymers, therefore showing a really strong second order nonlinear response. Time stability measurements were performed by submitting poled films to an extended thermal treatment at a temperature of 80 °C and by estimating the SHG decay in time. Both polymers lose 30% of initial activity after few days and remain stable beyond 600 hours of treatment, showing as well a good time stability of NLO activity.

Introduzione

Negli ultimi due decenni i progressi dell'elettronica hanno rivoluzionato i campi del computing e delle telecomunicazioni in termini di velocità di esecuzione dei processi. Tuttavia la crescente richiesta di banda sta evidenziando i limiti connaturati al dominio elettronico nella propagazione dei segnali e nella velocità di switching e spinge verso una nuova rivoluzione tecnologica basata sulla fotonica. Nuovi dispositivi a guida d'onda con elevate prestazioni sono destinati a ricoprire un ruolo chiave in questo campo, in quanto capaci di trasferire ed elaborare grandi quantità di dati con perdite di segnale trascurabili, bassa emissione di calore, assenza di interferenze elettromagnetiche. La possibilità che diverse lunghezze d'onda possano propagarsi attraverso il mezzo ottico consente l'elaborazione parallela di molteplici segnali contribuendo ad un drastico incremento della larghezza di banda.

Il funzionamento dei più importanti dispositivi di questo tipo si basa sulla risposta non lineare del mezzo ottico in seguito ad una perturbazione quale può essere un'intensa radiazione elettromagnetica o l'applicazione di un campo elettrico. Con l'avvento dei laser e quindi di radiazioni coerenti ad elevata intensità fu possibile evidenziare questa particolare proprietà di alcuni mezzi, che vengono definiti quindi otticamente non lineari (NLO) [1-6]. In particolare si tratta di mezzi dielettrici e diamagnetici in cui il forte campo oscillante induce una polarizzazione che ha una dipendenza non lineare dal campo elettrico ed agisce come sorgente di nuove radiazioni con proprietà alterate. Questo comportamento si traduce in una serie di fenomeni ottici non lineari di grande rilevanza. Tra questi vi è la generazione di seconda armonica (SHG), ovvero la conversione di una radiazione che attraversa il materiale in un'altra a frequenza doppia, e l'effetto Pockels, che consiste nella modulazione dell'indice di rifrazione del mezzo non lineare variando un campo elettrico applicato esternamente al materiale e sfruttato per la trasduzione dei segnali elettrici in segnali ottici nei modulatori elettro-ottici, componenti hardware chiave per lo sviluppo di reti di comunicazione sempre più veloci.

Attualmente i materiali non lineari maggiormente utilizzati nei dispositivi sono alcuni cristalli inorganici quali LiNbO_3 o KH_2PO_4 . La ricerca si concentra da tempo sullo sviluppo di nuove tipologie di materiali a base organica in grado di sostituire quelli inorganici grazie ad una serie di vantaggi che offrono e che vanno oltre la facilità di produzione ed il costo più basso. Infatti calcoli quantomeccanici e misure sperimentali confermano che speciali molecole organiche π -coniugate sono capaci di altissime risposte non lineari e che materiali basati su queste molecole presentano coefficienti elettro-ottici molto superiori in virtù della somma vettoriale delle proprietà molecolari. Inoltre l'origine puramente elettronica della non-linearità consente di raggiungere tempi di risposta ad un campo elettrico esterno molto più veloci (femtosecondi) rispetto ai cristalli inorganici in cui essa è legata allo spostamento di ioni nel reticolo [4]. Uno dei maggiori vantaggi è dato poi dai valori delle costanti dielettriche decisamente più bassi che permettono il raggiungimento di elevate ampiezze di banda, anche di 120 GHz per un dispositivo di 1 cm [7]. I primi dispositivi a base organica realizzati di recente hanno effettivamente mostrato performance eccellenti in termini di velocità di modulazione e di basso potenziale elettrico richiesto, spingendo ulteriormente la ricerca in questa direzione.

Una particolare attenzione è rivolta ai materiali NLO di tipo polimerico, capaci di unire alle caratteristiche appena esposte il vantaggio di poter essere facilmente lavorati ed ottenuti in forma di film o fibre mediante semplici tecniche di spin-coating e processi a bassa temperatura, facilitando enormemente le operazioni di integrazione con elettroniche a semiconduttore. A differenza di altri materiali i polimeri possono essere opportunamente concepiti e sintetizzati affinché mostrino le caratteristiche desiderate, agendo con modifiche chimiche sulle molecole costituenti per ottimizzarne la risposta non lineare nonché per influenzare proprietà importanti quali l'indice di rifrazione e la perdita ottica.

Esistono tuttavia alcuni problemi che limitano ancora la competitività di questi sistemi, come l'effettiva capacità di tradurre l'attività NLO molecolare in quella di bulk e la stabilità dell'attività ottica nel tempo. Il primo problema è affrontato ricorrendo a tecniche di orientamento delle specie molecolari nella matrice polimerica di non sempre facile attuazione e dalla cui efficacia dipende l'attività finale del materiale. Il secondo problema riguarda il progressivo decadimento dell'attività non lineare cui i polimeri vanno incontro in seguito al disorientamento delle specie attive che si verifica nel tempo e che viene ostacolato adottando opportune strategie, quali l'utilizzo di matrici ad elevata temperatura di transizione vetrosa o di sistemi reticolabili.

In questo lavoro è stata affrontata la sintesi di nuovi sistemi polimerici aventi attività ottica non lineare del secondo ordine. In particolare sono state ideate e sintetizzate nuove molecole organiche e complessi di leganti organici con metalli di transizione con elevata risposta non lineare ed inseriti in matrici polimeriche come pendagli laterali delle catene. I cromofori ed i relativi polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati mediante le usuali tecniche chimico-fisiche al fine di definirne le principali proprietà e verificare l'effettiva applicabilità in dispositivi. L'attività NLO dei sistemi realizzati è stata misurata valutando la risposta non lineare del secondo ordine a livello microscopico e macroscopico, determinando i coefficienti non lineari sia per le unità cromoforiche che per alcuni polimeri innestati. Per questi ultimi la caratterizzazione NLO prevedeva l'orientamento dei cromofori nella matrice mediante la tecnica del *poling elettrico*. Una parte del lavoro è stata quindi dedicata alla messa a punto dell'apparato sperimentale di *poling* e alla definizione delle condizioni ottimali per l'orientamento. È stata valutata infine la stabilità nel tempo delle proprietà NLO dei polimeri orientati allo scopo di verificare che i materiali conservassero l'attività per tempi ragionevolmente lunghi e compatibili con il funzionamento dei dispositivi optoelettronici.

Capitolo 1

Ottica non lineare

1.1 – Concetti base di ottica non lineare

Quando una radiazione elettromagnetica colpisce un mezzo molecolare dielettrico e diamagnetico essa provoca un'oscillazione nelle densità di cariche delle molecole. Il campo applicato polarizza le molecole e induce un momento di dipolo $\mu_{ind} = -er$ dove e è la carica elettronica e r è lo spostamento indotto dal campo. In un materiale lineare la quantità di spostamento di carica è proporzionale all'ampiezza istantanea del campo elettrico ed oscilla alla stessa frequenza di quest'ultimo. Le cariche oscillanti possono generare a loro volta radiazione di stessa frequenza che eccita altre cariche le quali emettono altra radiazione e così via. Il risultato è la propagazione della radiazione lungo il materiale ad una velocità inferiore a quella nel vuoto. In un materiale non lineare lo spostamento delle cariche dalla posizione di equilibrio è una funzione non lineare del campo elettrico incidente. La risposta non lineare è legata all'entità della forza che induce lo spostamento e quindi all'intensità della radiazione incidente. La figura 1.1 riporta l'andamento generico dell'energia potenziale di una carica in funzione dello spostamento e la forza necessaria per produrlo. Per piccole forze applicate lo spostamento della carica dalla posizione di equilibrio r_0 è piccolo, il potenziale è approssimativamente armonico (linea tratteggiata) e la forza ha un andamento lineare. Quando lo spostamento è grande l'approssimazione armonica non è più valida e la forza non è più una funzione lineare dello spostamento. Pertanto la risposta di una molecola è non lineare quando il potenziale che descrive il movimento delle cariche è anarmonico e l'intensità della radiazione è superiore ad una soglia di anarmonicità. Tale soglia ha un ordine di grandezza di circa 10^6 V/m ed è raggiungibile con le convenzionali sorgenti laser, come ad esempio il laser pulsato a Nd:YAG.

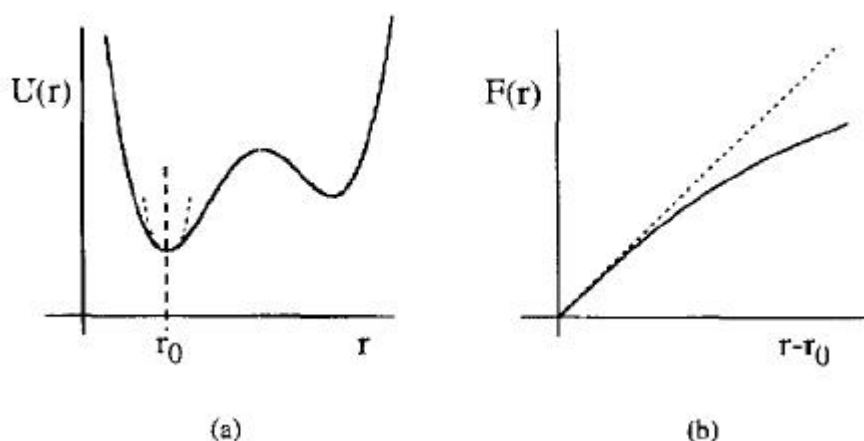


Figura 1.1 – Curva dell'energia potenziale (a) e forza associata (b) in funzione dello spostamento (adattato da Ghebremichael [8])

In un mezzo lineare la polarizzazione macroscopica indotta nel mezzo varia in modo lineare col campo ed è esprimibile come

$$(1.1) \quad P = \chi^{(1)} E$$

dove $\chi^{(1)}$ è un tensore di secondo rango detto *suscettività lineare*. La suscettività è legata alla costante dielettrica ed all'indice di rifrazione del mezzo mediante la relazione

$$(1.2) \quad n^2 = \varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$$

In un mezzo non lineare sottoposto ad un'intensa radiazione la polarizzazione è invece esprimibile mediante una serie di potenze della forza del campo

$$(1.3) \quad P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE + \dots$$

I coefficienti $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ecc. sono definiti rispettivamente *suscettività non lineari del secondo, terzo, ecc. ordine* e sono dei tensori di rango $n+1$ con $3^{(n+1)}$ elementi. La grandezza della suscettività descrive la forza del fenomeno non lineare correlato. I fenomeni più intensi sono quelli del secondo ordine, legati alla suscettività $\chi^{(2)}$. L'intensità dei fenomeni non lineari decresce con una rapidità tale che in genere quelli di ordine superiore al terzo sono difficilmente osservabili. Trascurando pertanto i termini relativi a questi ultimi e sostituendo nella (1.3) l'espressione del campo elettromagnetico oscillante $E = E_0 \cos(\omega t - kz)$ si ottiene:

$$(1.4) \quad P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz)$$

Utilizzando le identità trigonometriche

$$\cos^2(\alpha) = \frac{1}{2}[1 + \cos(2\alpha)]$$

$$\cos^3(\alpha) = \frac{1}{4}[3\cos(\alpha) + \cos(3\alpha)]$$

si ottiene

$$(1.5) \quad P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \\ + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right]$$

Nell'equazione (1.5) è evidente la presenza di termini a frequenza multipla della radiazione incidente dovuti alla polarizzazione non lineare. In particolare il secondo termine contiene un contributo indipendente dalla frequenza ($1/2 \chi^{(2)} E_0^2$) ed uno che è funzione di una frequenza doppia di quella incidente ($1/2 \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t - 2kz)$). Il primo si riferisce al cosiddetto fenomeno di rettificazione ottica, ossia alla formazione di una polarizzazione statica indipendente da ω . Il secondo termine invece è espressione di una polarizzazione che oscilla ad una frequenza doppia della radiazione incidente ed è responsabile del fenomeno di generazione di seconda armonica (SHG). Il termine del terzo ordine infine contiene un contributo in risposta di frequenza ω ed uno di frequenza 3ω , corrispondente alla generazione di terza armonica (THG).

Più importanti conseguenze si sviluppano quando il mezzo è sottoposto sia ad un campo ottico $E(\omega)$ che ad uno statico $E(0)$. L'espressione del campo totale cui è soggetto il mezzo diventa

$$(1.6) \quad E = E(0) + E(\omega) = E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)$$

Inserendo l'equazione (1.6) nell'equazione (1.3) e raggruppando i termini si ottiene

$$(1.7) \quad P = P_0 + P_\omega \cos(\omega t - kz) + P_{2\omega} \cos(2\omega t - 2kz) + P_{3\omega} \cos(3\omega t - 3kz)$$

con

$$\begin{aligned}
 (1.8) \quad P_0 &= \chi^{(0)} + \chi^{(1)}(0;0) \cdot E(0) + \chi^{(2)}(0;0,0) : E(0)E(0) + \frac{1}{2} \chi^{(2)}(0;-\omega,\omega) : E_0 E_0 \\
 &\quad + \chi^{(3)}(0;0,0,0) : E(0)E(0)E(0) + \frac{3}{2} \chi^{(3)}(0;-\omega,\omega,0) : E_0 E_0 E(0) \\
 P_\omega &= \chi^{(1)}(-\omega;\omega) \cdot E_0 + 2\chi^{(2)}(-\omega;\omega,0) : E_0 E(0) + 3\chi^{(3)}(-\omega;\omega,0,0) : E_0 E(0)E(0) \\
 &\quad + \frac{3}{4} \chi^{(3)}(-\omega;-\omega,\omega,\omega) : E_0 E_0 E_0 \\
 P_{2\omega} &= \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega) : E_0 E_0 + \frac{3}{2} \chi^{(3)}(-2\omega;\omega,\omega,0) : E_0 E_0 E(0) \\
 P_{3\omega} &= \frac{1}{4} \chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega) : E_0 E_0 E_0
 \end{aligned}$$

Poiché gli effetti ottici non lineari possono essere visualizzati come processi di interferenza di due o più onde che si scambiano energia per intercessione del mezzo non lineare, le suscettività vengono indicate con argomenti che descrivono tali processi, come evidenziato nelle equazioni (1.8). In particolare un processo del secondo ordine può essere visto come l'interazione fra tre onde, due a frequenze ω_1 e ω_2 che ne producono una terza a frequenza ω_3 . L'espressione generale sarà quindi del tipo $\chi^{(2)}(-\omega_3;\omega_1,\omega_2)$, dove $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$ e il segno negativo di ω_3 è una convenzione per indicare che il momento si conserva. Analogamente un fenomeno del terzo ordine può essere visto come un'interazione tra quattro onde. In tal modo è possibile distinguere le diverse suscettività anche dello stesso ordine presenti nelle equazioni (1.8), poiché a molte di esse corrispondono importanti effetti in ottica lineare e non lineare. Ad esempio $\chi^{(1)}(0;0)$ è la suscettività statica di primo ordine, che è legata alla costante dielettrica a frequenza zero $\epsilon_r(0)$ dall'equazione $\chi^{(1)}(0;0) = \epsilon_r(0) - 1$; $\chi^{(2)}(0;0,0)$ e $\chi^{(3)}(0;0,0,0)$ sono le polarizzabilità statiche di secondo e terzo ordine; $\chi^{(2)}(0;-\omega,\omega)$ descrive il già citato fenomeno di rettificazione ottica; $\chi^{(1)}(-\omega;\omega)$ è la suscettività ottica lineare; $\chi^{(2)}(-\omega;\omega,\omega,0)$ e $\chi^{(3)}(\omega;\omega,\omega,0)$ rappresentano le suscettività di Pockels e Kerr e descrivono la variazione dell'indice di rifrazione indotta dal campo elettrico statico applicato; $\chi^{(3)}(-\omega;-\omega,\omega,\omega)$ misura la variazione dell'indice di rifrazione con l'intensità della radiazione elettromagnetica; $\chi^{(2)}(-2\omega;-\omega,\omega)$ e $\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ sono relative alla generazione di seconda e

terza armonica; infine $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, \omega)$ descrive l'influenza di un campo elettrico esterno sul processo SHG ed è importante nella valutazione delle proprietà del secondo ordine in soluzione mediante la tecnica EFISH, descritta nella sezione 5.2.1.

1.2 – Relazioni di simmetria

Come si è visto le suscettività rappresentano dei fattori di proporzionalità che trasformano il vettore perturbazione (campo elettrico) in quello risposta (polarizzazione). In genere i materiali di maggiore interesse in ottica non lineare hanno natura non isotropa. E' il caso ad esempio dei cristalli organici, i quali sono costituiti da molecole che hanno una ben determinata orientazione all'interno della cella, oppure dei polimeri NLO, in cui le unità cromoforiche attive subiscono un processo di orientazione che rimuove il centro di inversione statistico all'interno del materiale. Per questo motivo la polarizzazione non è mai parallela al campo applicato, come avverrebbe in un mezzo isotropo. Di conseguenza i fattori di proporzionalità hanno natura tensoriale poiché mettono in relazione la risposta della polarizzazione in una direzione con componenti del campo in tre direzioni. Una generica suscettività $\chi^{(n)}$ è un tensore di rango $n+1$ con $3^{(n+1)}$ elementi. Quindi una suscettività del secondo ordine $\chi^{(2)}$ è un tensore di terzo rango con 27 elementi e una di terzo ordine un tensore di quarto rango con 81 elementi. Tuttavia il numero così elevato di elementi, in particolare quelli indipendenti (che assumono cioè valori diversi tra loro) può essere fortunatamente ridotto drasticamente applicando le simmetrie di permutazione. Nella *simmetria di permutazione intrinseca* si assume che la risposta del mezzo avvenga in un regime di stato stazionario. In questo caso la risposta deve essere indipendente dall'ordinamento dei campi elettrici $E_{\omega_1} \dots E_{\omega_n}$. Pertanto le suscettività non variano rispetto a tutte le possibili $n!$ permutazioni dei campi ω_i e i relativi indici cartesiani α_i . Nel caso di una suscettività del terzo ordine si ottiene

$$(1.9) \quad \chi_{\mu\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{(3)}(-\Omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{\mu\alpha_2\alpha_1\alpha_3}^{(3)}(-\Omega; \omega_2, \omega_1, \omega_3) = \chi_{\mu\alpha_2\alpha_3\alpha_1}^{(3)}(-\Omega; \omega_2, \omega_3, \omega_1) = \dots$$

In condizioni lontane dalla risonanza da parte del mezzo e per $\Omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n \rightarrow 0$ la simmetria di permutazione si può estendere includendo anche il primo indice cartesiano μ e la frequenza indotta Ω . In questo caso si parla di *simmetria di permutazione totale*. Un'altra importante considerazione sulla simmetria fu fatta da Kleinman nel 1962. Egli riconobbe che in molti processi non lineari in cui tutte le frequenze interagenti sono lontane dalla risonanza

e la dispersione è trascurabile l'energia viene semplicemente scambiata tra i campi senza dissiparsi nel mezzo. In questo caso le suscettività non variano rispetto alla permutazione di tutti gli indici cartesiani, senza permutazione simultanea degli argomenti delle frequenze. Questa proprietà è detta appunto *simmetria di Kleinman* [9] o *simmetria di permutazione degli indici*. Questa proprietà permette di ridurre il numero di elementi tensoriali indipendenti da 27 a 10 per $\chi^{(2)}$ e da 81 a 15 per $\chi^{(3)}$. Inoltre per tutti i mezzi con proprietà di simmetria spaziale molti elementi tensoriali sono nulli e non tutti quelli non nulli sono indipendenti. Un esempio importante sono i sistemi appartenenti alla classe di simmetria ∞m o $C_{\infty v}$, tra cui i polimeri NLO del secondo ordine riportati in questo lavoro di tesi. $\chi^{(2)}$ per questi sistemi ha sette elementi non nulli, quattro dei quali sono indipendenti

$$(1.10) \quad \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)}$$

Per la suscettività $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ relativa al fenomeno di generazione di seconda armonica il numero di elementi indipendenti si riduce a tre a causa della simmetria di permutazione intrinseca nel secondo e terzo indice. Trasformando questi sistemi isotropi in sistemi uniassiali mediante la procedura di poling il numero di elementi indipendenti di $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ si riduce a soli due [10].

Tradizionalmente le proprietà non lineari relative al fenomeno di generazione di seconda armonica vengono descritte da un tensore \mathbf{d} che è legato alla suscettività $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ dalla relazione

$$(1.11) \quad d(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$$

Grazie alla simmetria di permutazione intrinseca della suscettività $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ è possibile definire le seguenti uguaglianze

$$(1.12) \quad \begin{aligned} d_{\mu 11} &= d_{\mu 1} \\ d_{\mu 22} &= d_{\mu 2} \\ d_{\mu 33} &= d_{\mu 3} \\ d_{\mu 23} &= d_{\mu 32} = d_{\mu 4} \\ d_{\mu 31} &= d_{\mu 13} = d_{\mu 5} \\ d_{\mu 12} &= d_{\mu 21} = d_{\mu 6} \end{aligned}$$

con $\mu=1, 2, 3$. Nel caso dei polimeri orientati i due elementi tensoriali indipendenti e non nulli corrispondono a d_{33} e d_{31} . Un'altra quantità viene spesso usata per caratterizzare l'effetto Pockels, il tensore elettro-ottico r . Esso è legato alla suscettività di Pockels $\chi^{(2)}(-\omega; -\omega, 0)$ dalla relazione

$$(1.13) \quad r_{\mu\alpha\beta}(-\omega; \omega, 0) = -\frac{2}{n_{\mu}^2(\omega)n_{\alpha}^2(\omega)} \chi_{\mu\alpha\beta}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$$

dove $n_{\mu}(\omega)$ è l'indice di rifrazione per un'onda piana di frequenza ω polarizzata in direzione μ . Anche qui viene usata una notazione contratta simile a quella per d

$$(1.14) \quad \begin{aligned} r_{1\beta} &= r_{11\beta} \\ r_{2\beta} &= r_{22\beta} \\ r_{3\beta} &= r_{33\beta} \\ r_{4\beta} &= r_{23\beta} = r_{32\beta} \\ r_{5\beta} &= r_{13\beta} = r_{31\beta} \\ r_{6\beta} &= r_{12\beta} = r_{21\beta} \end{aligned}$$

con $\beta=1, 2, 3$.

1.3 – Polarizzabilità molecolari

La trattazione vista finora riguardava la risposta non lineare di un mezzo macroscopico ad un campo elettrico. In un mezzo molecolare essa rappresenta la somma dei contributi derivanti dalla risposta non lineare di ogni singola molecola. Le equazioni risultanti sono del tutto analoghe a quelle ricavate per il bulk [11], ma in questo caso le suscettività vengono espresse come polarizzabilità molecolari ed indicate per convenzione con le lettere greche minuscole in ordine ascendente. Anche in questo caso la polarizzabilità di ordine n è un tensore di rango $n+1$ con $3^{(n+1)}$ elementi. Analogamente a quanto fatto per la polarizzazione in un mezzo macroscopico si può esprimere il momento di dipolo molecolare p con la seguente equazione

$$(1.15) \quad p = p_0 + p_{\omega} \cos(\omega t - kz) + p_{2\omega} \cos(2\omega t - 2kz) + p_{3\omega} \cos(3\omega t - 3kz)$$

in cui

$$\begin{aligned}
 (1.16) \quad p_0 &= \mu + \alpha(0;0) \cdot E(0) + \frac{1}{2} \beta(0;0,0) : E(0)E(0) + \frac{1}{4} \beta(0;-\omega,\omega) : E_0E_0 \\
 &\quad + \frac{1}{6} \gamma(0;0,0,0) : E(0)E(0)E(0) + \frac{1}{4} \gamma(0;-\omega,\omega,0) : E_0E_0E(0) \\
 p_\omega &= \alpha(-\omega;\omega) \cdot E_0 + \beta(-\omega;\omega,0) : E_0E(0) + \frac{1}{2} \gamma(-\omega;\omega,0,0) : E_0E(0)E(0) \\
 &\quad + \frac{1}{8} \gamma(-\omega;-\omega,\omega,\omega) : E_0E_0E_0 \\
 p_{2\omega} &= \frac{1}{4} \beta(-2\omega;\omega,\omega) : E_0E_0 + \frac{1}{4} \gamma(-2\omega;\omega,\omega,0) : E_0E_0E(0) \\
 p_{3\omega} &= \frac{1}{24} \gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega) : E_0E_0E_0
 \end{aligned}$$

Come per le suscettività macroscopiche anche per le polarizzabilità molecolari si applicano le stesse proprietà di simmetria che consentono di ridurre il numero di elementi tensoriali indipendenti. Ad esempio, gli elementi non nulli per alcuni importanti gruppi puntuali come C_{2v} , C_{3h} e D_{3h} sono

$$\begin{aligned}
 (1.17) \quad C_{2v} &: \beta_{xxz}, \beta_{xzx}, \beta_{zxx}, \beta_{yyz}, \beta_{yzy}, \beta_{zyy}, \beta_{zzz} \\
 C_{3h} &: \beta_{yyy} = -\beta_{yyz} = -\beta_{yzy} = -\beta_{zyy}, \beta_{zzz} = -\beta_{yzz} = -\beta_{zyz} = -\beta_{zzy} \\
 D_{3h} &: \beta_{zzz} = -\beta_{yzz} = -\beta_{zyz} = -\beta_{zzy}
 \end{aligned}$$

La simmetria di permutazione intrinseca applicata alla polarizzabilità del secondo ordine $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ (detta anche iperpolarizzabilità) consente di ridurre ulteriormente il numero di elementi mediante l'uguaglianza $\beta_{rst} = \beta_{rts}$. Inoltre nelle molecole organiche π -coniugate solo pochi elementi sono significativi poiché β è fortemente influenzata dalla topologia molecolare. Se la coniugazione si estende in due dimensioni le componenti di β perpendicolari al piano della molecola (yz) sono molto piccole. Pertanto in queste molecole a simmetria C_{2v} , β_{xxx} , β_{xzx} e β_{zxx} possono essere trascurate. Infine, se si riduce la coniugazione ad una sola dimensione, come nel caso dei sistemi π con gruppi donatori e accettori riportati in questo lavoro, l'unica componente significativa di β resta β_{zzz} quella cioè parallela all'asse di coniugazione della molecola.

1.4 – Requisiti di simmetria

La capacità di una molecola o di un mezzo di manifestare un particolare tipo di risposta non lineare è strettamente legata alle proprietà di simmetria che essi mostrano. Si prenda in considerazione ad esempio una molecola con un centro di simmetria come il benzene (figura 1.2).

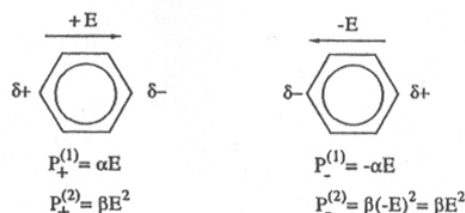


Figura 1.2 – Polarizzazione non lineare in una molecola centrosimmetrica

Se si applica un campo elettrico in direzione positiva x , la polarizzazione lineare è $p^{(1)} = \alpha E$. Se il campo è nella direzione negativa x essa è pari a $-\alpha E$. Esprimendo la polarizzazione come

$$(1.18) \quad p_x = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3$$

l'energia potenziale associata sarà

$$(1.19) \quad V_x(E) = -\int p_x dE = -\left(\frac{1}{2}\alpha E^2 - \frac{1}{3}\beta E^3 + \frac{1}{4}\gamma E^4\right)$$

Poiché la molecola è simmetrica nelle due direzioni, l'energia potenziale deve essere identica, cioè

$$(1.20) \quad V_x(E) = V_x(-E)$$

L'uguaglianza (1.20) è soddisfatta solo se nella (1.19) tutti i termini di ordine dispari sono nulli. Pertanto in tutte le molecole centrosimmetriche tutti gli elementi tensoriali β_{ijk} sono nulli e non si osserva alcuna risposta non lineare del secondo ordine. Viceversa in una molecola priva di un centro di simmetria come nel caso di un sistema donatore-accettore (figura 1.3) i potenziali nelle due direzioni sono ovviamente differenti e la molecola avrà quindi un'iperpolarizzabilità diversa da zero.

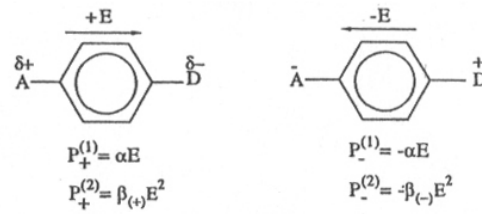


Figura 1.3 – Polarizzazione non lineare in una molecola non centrosimmetrica

Il discorso si può estendere ad un sistema macroscopico ed alle suscettività $\chi_{IJK}^{(2)}$. Questo implica che un materiale caratterizzato da un centro di simmetria non mostra alcuna risposta non lineare del secondo ordine. Di conseguenza un mezzo molecolare, sebbene costituito da molecole non centrosimmetriche, ha proprietà del secondo ordine nulle se la disposizione di queste ultime nel materiale è di tipo centrosimmetrico. La figura 1.4 mostra schematicamente quanto illustrato.

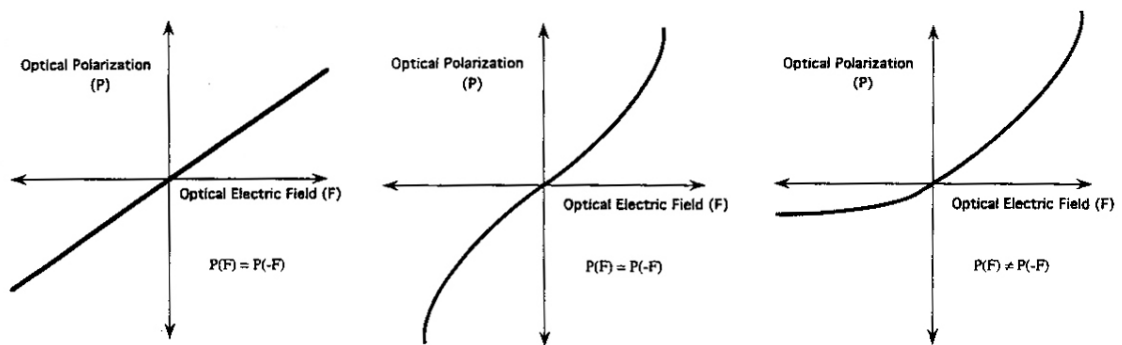


Figura 1.4 – Polarizzazione ottica in un sistema rispettivamente lineare, non lineare centrosimmetrico e non lineare non centrosimmetrico

Come si vedrà nei capitoli seguenti la rimozione del centro di inversione nei materiali NLO del secondo ordine di tipo organico rappresenta uno dei problemi cruciali per il raggiungimento di un'alta efficienza della risposta e richiede speciali tecniche di orientamento delle specie NLO attive.

Capitolo 2

Molecole organiche per l'ottica non lineare

2.1 – Struttura di molecole NLO del secondo ordine

Storicamente si è sempre osservato che i cromofori organici aventi i più alti valori di $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ hanno una struttura costituita da un sistema π coniugato recante alle estremità dei gruppi elettron-accettori ed elettron-donatori, come negli esempi riportati in figura 2.1.

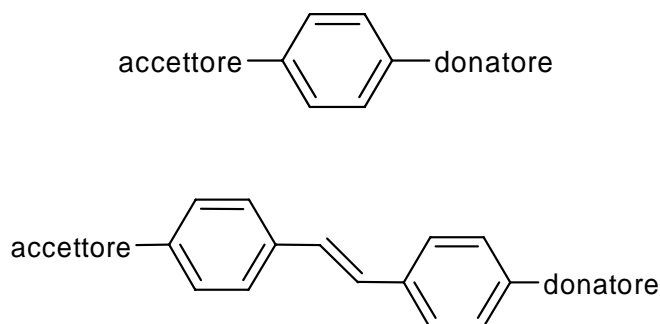


Figura 2.1 – Strutture generiche di cromofori NLO

Dalle osservazioni empiriche su queste molecole si è imparato che la risposta non lineare del secondo ordine può essere aumentata accentuando l'asimmetria elettronica, mediante l'utilizzo di gruppi donatori e accettori più potenti, ed estendendo lo scheletro coniugato tra i sostituenti [1, 12-16]. Si osserva inoltre che piccoli cambiamenti della struttura molecolare possono incidere enormemente sulla risposta NLO [17, 18]. Per spiegare gli andamenti osservati nei valori di β per le prime semplici sostanze organiche di cui furono misurati, Oudar e Chemla [19-21] nel 1975 svilupparono il modello del campo interno equivalente o *Equivalent Internal Field (EIF)*. Questo modello si basava sulla semplice premessa che introducendo un sostituyente su un sistema delocalizzato

centrosimmetrico la nube elettronica π viene polarizzata creando un momento di dipolo e che la maggior parte della risposta del secondo ordine sia attribuibile alla deformazione della distribuzione elettronica nello stato fondamentale. La perturbazione causata da un particolare sostituente radicale R fu definita come momento mesomerico del sostituente (μ_R). La relazione che lega questa grandezza a β è

$$(2.1) \quad \beta = \frac{3\gamma\Delta\mu_R}{\alpha}$$

dove α è la polarizzabilità e γ la seconda iperpolarizzabilità. In base a questo modello l'unica difficoltà per predire il valore di β è la determinazione del momento mesomerico. Per i benzeni e gli stilbeni monosostituiti la deformazione π causata da R fu definita come la differenza tra il momento di dipolo nello stato fondamentale per la specie monosostituita aromatica e quello dell'analogo monosostituito alifatico. In effetti nonostante la sua semplicità il modello si accordava bene con i dati sperimentali, che mostravano inoltre un andamento lineare di β col momento mesomerico (figura 2.2) per i vari sostituenti.

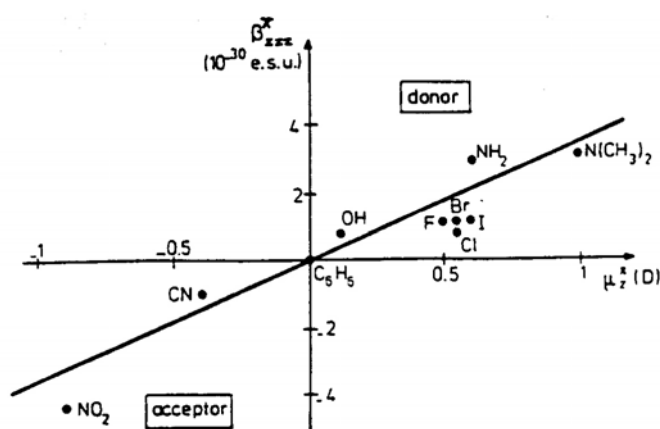


Figura 2.2 – Valori misurati di β in funzione del momento mesomerico per una serie di derivati del benzene monosostituiti (adattato da Marks [28])

Il modello *EIF* fu poi esteso per spiegare il comportamento delle molecole disostituite, dando vita ad una serie di modelli cosiddetti di additività, in cui la nonlinearità complessiva della molecola si faceva derivare semplicemente dalla somma tensoriale dei contributi dovuti ai singoli sostituenti [22]. Sebbene questi modelli funzionassero per sistemi debolmente accoppiati, essi fallivano tuttavia per i sistemi disostituiti fortemente accoppiati, poiché assumevano che β fosse definita solo dalle distribuzioni elettroniche nello stato fondamentale e che i sostituenti agissero indipendentemente [22-25].

2.2 – Approcci quantomeccanici e modello a due livelli

I modelli fenomenologici descritti per il calcolo di β sono stati presto superati dai moderni metodi quanto-meccanici. In generale si possono distinguere due tipi di approcci, il metodo *derivativo* [1] e quello della *somma sugli stati (SOS)* [26-28]. Il primo metodo mette in relazione diverse derivate dell'energia e del momento di dipolo con i termini delle espansioni in serie di potenze:

$$(2.2) \quad U(E) = U^0 - \sum_i \mu_i^0 E_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3} \sum_{ijk} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l$$

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l$$

Nelle equazioni (2.2) U^0 è l'energia in assenza di campo e μ_0 il momento di dipolo permanente. La polarizzabilità α ad esempio dipende dalla derivata seconda dell'energia e dalla derivata prima del momento di dipolo rispetto al campo E . La seconda iperpolarizzabilità γ_{ijkl} invece è data semplicemente dalla derivata quarta dell'energia e dalla derivata terza del momento di dipolo rispetto ad E . Il metodo prevede quindi il calcolo dell'energia o del momento di dipolo ricavando poi le derivate analiticamente o numericamente. Il secondo invece si basa sul metodo della teoria perturbativa sviluppato da Ward (1965) per tenere in considerazione gli effetti del campo elettromagnetico esterno sul moto degli elettroni nella molecola. L'effetto principale del campo è l'induzione di correnti oscillanti lungo la molecola che inducono polarizzazione. Inserendo il campo come una perturbazione nell' Hamiltoniano si ottiene

$$(2.3) \quad H' = -e(E^\omega \cdot r) \sin(\omega t)$$

Nell'equazione (2.3) E^ω è l'ampiezza della componente del campo alla frequenza ω e r è una coordinata associata alla posizione dell'elettrone ed è calcolata come

$$(2.4) \quad r = \sum_a r_a$$

in cui a è sommato su tutti gli elettroni e

$$(2.5) \quad -er = \mu$$

Come risultato si ottengono delle equazioni per la polarizzabilità e le iperpolarizzabilità espresse come somme infinite sui vari stati eccitati in cui i numeratori contengono integrali del tipo $er_{nn'} = \langle n | er | n' \rangle$. Quando $n=n'$ questa quantità corrisponde al momento di dipolo dello stato n' , quando $n \neq n'$ corrisponde al momento di dipolo di transizione tra i due stati. L'espressione per la polarizzabilità risulta

$$(2.6) \quad \alpha(\omega) = \sum_n \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{r_{gn} r_{ng}}{\omega - \omega_{ng}} + \frac{r_{gn'} r_{ng}}{\omega + \omega_{ng}} \right)$$

dove g si riferisce allo stato fondamentale ed n ai vari stati eccitati, con $\omega_{ng} = \omega_n - \omega_g$. La prima iperpolarizzabilità $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ è data da

$$(2.7) \quad \beta(-2\omega; \omega, \omega) = p \sum_{n_1, n_2} \left(\frac{e^3}{2\hbar^2} \right) \frac{r_{gn_2} r_{n_2 n_1} r_{n_1 g}}{(\omega - \omega_{n_1 g})(2\omega - \omega_{n_2 g})}$$

Il simbolo p indica che la sommatoria deve essere eseguita su tutte le permutazioni degli indici cartesiani i, j, k con le frequenze ω e 2ω . La complessità dell'equazione (2.7) dovuta all'elevato numero di termini derivanti dalla sommatoria può essere ridotta in modo significativo se si considera che il comportamento di alcune molecole può essere approssimato bene con il cosiddetto *modello a due livelli* [23]. In questo modello si assume che le proprietà elettroniche di una molecola sono determinate principalmente dallo stato fondamentale e dallo stato eccitato a trasferimento di carica a più bassa energia (figura 2.3).

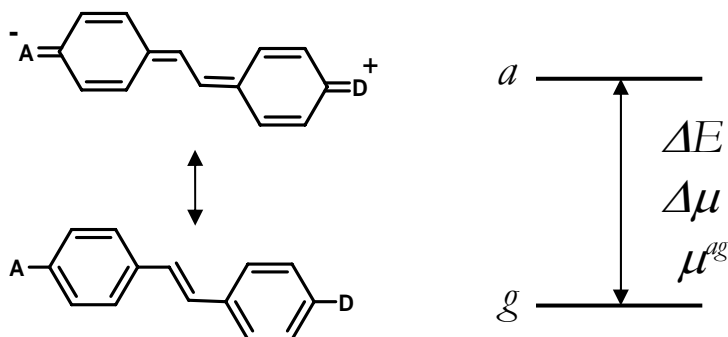


Figura 2.3 – Rappresentazione schematica degli stati energetici fondamentale (g) ed eccitato (a) e dei parametri caratteristici della transizione CT per un cromoforo NLO monodimensionale

È il caso proprio delle molecole monodimensionali, costituite da un'estesa catena π coniugata lineare sostituita alle posizioni terminali con i gruppi accettori e donatori. In questo caso solo la componente diagonale (presente cioè sulla diagonale di β) è significativa e l'equazione (2.7) si può scrivere

$$(2.8) \quad \beta_{zzz}^{ag}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{zzz}^{ag}(0) \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)}$$

dove ω_{ag} è la frequenza della transizione ottica e $\beta_{zzz}^{ag}(0)$, il contributo a due livelli alla polarizzabilità del secondo ordine estrapolato a frequenza zero, è dato da

$$(2.9) \quad \beta_{zzz}^{ag}(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \beta_{zzz}^{ag}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{6\Delta\mu_z^{ag}(\mu_z^{ag})^2}{(\hbar\omega_{ag})^2}$$

Il valore di $\beta_{zzz}^{ag}(0)$ dipende quindi dal quadrato del momento di dipolo di transizione, dalla differenza tra il momento di dipolo nello stato eccitato e quello nello stato fondamentale e dal quadrato dell'inverso della transizione energetica, ovvero il gap energetico HOMO-LUMO. L'equazione (2.8) mostra che il valore di β viene enormemente aumentato per risonanza, quando cioè la frequenza fondamentale ω e/o la seconda armonica 2ω sono vicine ad una risonanza elettronica ($\omega = \omega_{n_1g}, 2\omega = \omega_{n_2g}$). Sfortunatamente queste risonanze ad uno e a due fotoni sono di scarso utilizzo in quanto il materiale assorbe la fondamentale o la seconda armonica e l'energia viene dissipata.

2.3 – Modello a due centri e classificazione dei cromofori

Per comprendere meglio le relazioni generali esistenti tra le grandezze responsabili della risposta lineare e non di una molecola può essere utile analizzare un semplice modello molecolare a due centri, un donatore ed un accettore, separati da una lunghezza l e contenenti due elettroni. Si può osservare che le polarizzabilità possono considerarsi funzioni di un singolo parametro *LCAO*, c , che in un certo modo misura l'entità dell'accoppiamento tra donatore ed accettore. Se si considerano due orbitali atomici ϕ_1 e ϕ_2 , esistono solo due orbitali molecolari ψ_1 e ψ_2 che possono essere ottenuti mediante combinazione lineare e possono essere rappresentati in funzione di un generico parametro c che varia tra 0 e 1.

$$(2.10) \quad \begin{aligned} \psi_1 &= c\phi_1 + \sqrt{1-c^2}\phi_2 \\ \psi_2 &= \sqrt{1-c^2}\phi_1 - c\phi_2 \end{aligned}$$

Nell'approssimazione del modello a due livelli esistono solo due stati da considerare per il calcolo di β , quello fondamentale $|g\rangle$ in cui ψ_1 è doppiamente occupato e quello eccitato $|a\rangle$ in cui un elettrone è promosso da ψ_1 (HOMO) a ψ_2 (LUMO). Lo stato doppiamente eccitato va trascurato in quanto il momento di dipolo di transizione nello stato fondamentale è nullo e non dà contributo. La forza donatore/accettore aumenta con il parametro c . Infatti per $c=0$ il secondo centro è il donatore su cui è completamente localizzato l'HOMO, mentre il LUMO è localizzato sul primo centro. Per $c=1$ la situazione è invertita. Sulla base delle equazioni (2.10) è possibile ricavare delle espressioni per μ_z^{ag} e $\Delta\mu_z^{ag}$:

$$(2.11) \quad \begin{aligned} \mu_z^{ag} &= \sqrt{2}elc\sqrt{1-c^2} \\ \Delta\mu_z^{ag} &= el(1-2c^2) \end{aligned}$$

dove e è la carica elementare. Dalle equazioni (2.11) si deduce che il valore massimo del momento di dipolo di transizione, $el/\sqrt{2}$, corrisponde ad un valore di c^2 pari a 0.5 mentre il massimo per la differenza di dipolo, el , si osserva per $c^2=0.1$ (figura 2.4). Inoltre $\Delta\mu_z^{ag}$ si annulla quando μ_z^{ag} è massimo.

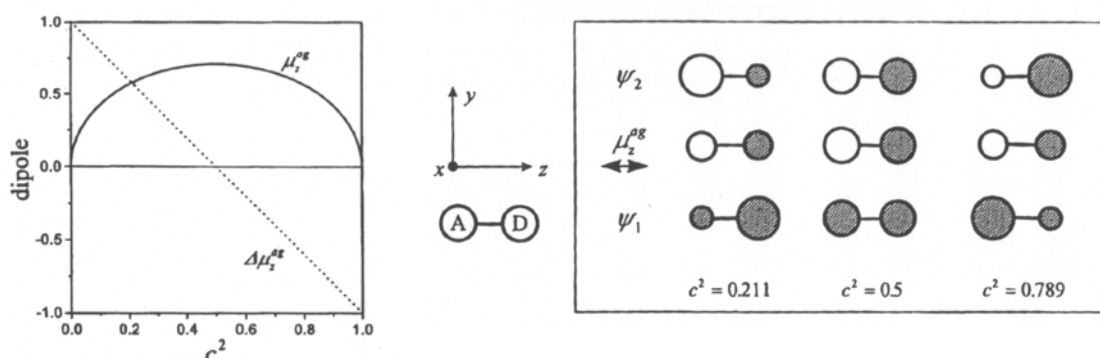


Figura 2.4 – Sinistra: momento di dipolo di transizione μ_z^{ag} e differenza di dipolo $\Delta\mu_z^{ag}$ in funzione di c^2 . Destra: illustrazione delle densità elettroniche di ψ_1 e ψ_2 e di transizione per alcuni valori di c^2 (adattato da Wolff [29])

Dall'espressione (2.8) è possibile anche analizzare l'impatto del parametro c sulla polarizzabilità β (figura 2.5).

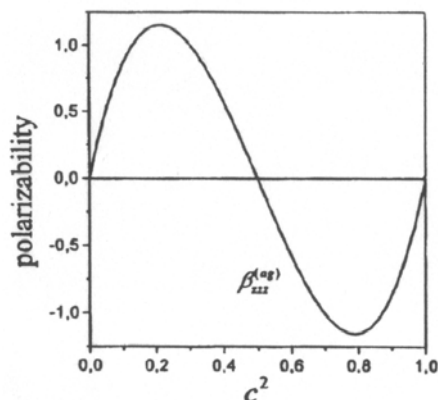


Figura 2.5 – Polarizzabilità del secondo ordine in funzione del parametro c^2 (adattato da Wolff [29])

Il contributo a due livelli è nullo a $c^2=0.1$ perché in questo punto il momento di dipolo di transizione μ_z^{ag} si annulla. Il valore di β è nullo anche a $c^2=0.5$ perché questa volta è $\Delta\mu_z^{ag}$ che si annulla. Ci sono infine due estremi a $c^2=0.211$ e a $c^2=0.789$ in cui β raggiunge i suoi valori massimi negativi e positivi, dove il segno di β è determinato da quello di $\Delta\mu_z^{ag}$. Questo andamento suggerisce anche una classificazione dei cromofori monodimensionali in base alla direzione del trasferimento di carica (figura 2.6).

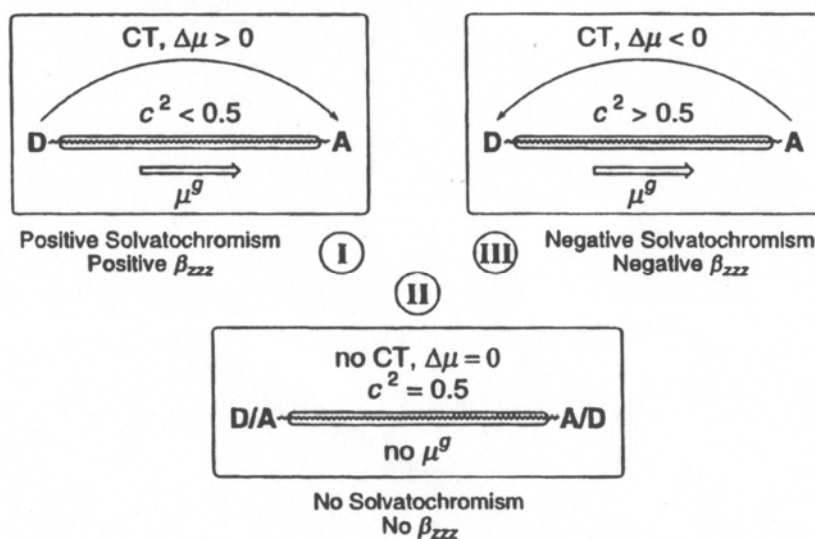


Figura 2.6 – Classificazione dei cromofori in base alla direzione del trasferimento di carica (adattato da Wolff [29])

Nei composti cosiddetti di *Classe I* il momento di dipolo viene fortemente incrementato nello stato eccitato. Essi mostrano in genere un solvatocromismo positivo,

ovvero un red-shift in solventi polari. I composti di *Classe II* hanno invece strutture centrosimmetriche e quindi non mostrano solvatocromismo e risposta del secondo ordine. I composti di *Classe III* hanno invece un solvatocromismo negativo poiché la carica si trasferisce dall' accettore al donatore in seguito all'eccitazione.

2.4 – Relazioni proprietà-struttura

Le considerazioni fatte sui modelli appena visti, in particolare per le molecole monodimensionali, permettono di trarre importanti conclusioni che trovano utilità nell'applicazione pratica alle molecole reali. Si è visto che in conseguenza dell'architettura molecolare solo la componente diagonale β_{zzz} è dominante e che esistono diversi parametri fondamentali ($\Delta\mu_z^{ag}$, μ_z^{ag} , ΔE_{ag} ovvero $\hbar\omega_{ag}$) che vanno ottimizzati per ottenere alti valori della polarizzabilità del secondo ordine. E' risultato altresì evidente che essi non possono essere ottimizzati indipendentemente l'uno dall'altro e che esistono due regimi di forte accoppiamento in cui β raggiunge il suo valore assoluto massimo. Le linee guida per l'ottimizzazione di un NLO-foro monodimensionale sono quindi riassumibili come segue:

- Poiché μ_z^{ag} misura la probabilità della transizione e β_{zzz}^{ag} dipende dal suo quadrato (che corrisponde invece all'intensità della transizione), essa deve essere fortemente permessa, cioè avere un alto coefficiente di estinzione.
- La differenza fra i momenti di dipolo nello stato fondamentale ed in quello eccitato deve essere alta. Ciò si traduce in un forte trasferimento di carica lungo un'elevata distanza tra donatore e accettore.
- Il gap energetico tra i due stati deve essere basso. Ciò si traduce in uno shift batocromico nello spettro Uv-Visibile.

La traduzione di questi principi in una struttura chimica reale non è tuttavia semplice, soprattutto se si considera che altri fattori possono incidere sul comportamento non lineare di una molecola:

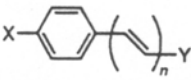
- Gli effetti di altri sistemi σ e π legati alla molecola, che nel modello considerato influenzano solo indirettamente il grado di accoppiamento tra donatore ed accettore e che nelle molecole reali possono dar vita a transizioni di ordine superiore che vengono trascurate nel modello monodimensionale.

- Il mezzo circostante, che ha una grande influenza sulle proprietà NLO. Modelli computazionali che spiegano questa influenza risultano spesso poco accurati.
- La polarizzazione reciproca delle molecole nella fase condensata.
- Il solvatocromismo.

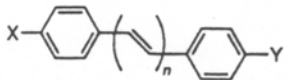
E' possibile comunque stabilire delle relazioni proprietà-struttura del tutto generali analizzando come variano i parametri di β e la risposta del secondo ordine complessiva in seguito ad opportune modificazioni strutturali riguardanti la natura e la lunghezza del ponte di coniugazione nonché la natura e la forza dei gruppi donatori ed accettori.

Due fattori strutturali che rivestono una grande influenza sulla polarizzabilità del secondo ordine di una molecola sono sicuramente la natura e la lunghezza del ponte coniugato. Esso è costituito quasi sempre da uno scheletro carbonioso in quanto solo il carbonio è in grado di formare lunghe catene insature che siano stabili. Una lunga catena garantisce che il trasferimento di carica avvenga su una grande distanza facendo aumentare $\Delta\mu_z^{ag}$. In genere con la lunghezza aumenta parallelamente anche l'intensità della transizione, quindi μ_z^{ag} . Un'espressione molto utilizzata sia in studi teorici che sperimentali stabilisce una relazione logaritmica tra la lunghezza L e β mediante il fattore esponenziale η e la costante κ :

$$(2.12) \quad \beta = \kappa L^\eta$$



X	Y	η^{expt} a	η^{calc} a
OCH ₃	COH	3.2	2.0
N(CH ₃) ₂	COH	2.7	1.7
N(CH ₃) ₂	C ₂ H(CN) ₂	2.1	1.7



X	Y	η^{expt}	η^{calc}
Br	NO ₂		2.0
SCH ₃	NO ₂		1.5
OCH ₃	CN	2.3	1.7
OCH ₃	NO ₂	2.0	1.9
N(CH ₃) ₂	NO ₂	1.9	1.5

Tabella 2.1 – Valori calcolati (PM3-FF) e sperimentali dei coefficienti η per una serie di α -fenilpolieni 4, ω -disostituiti e α , ω -difenilpolieni 4-4'-disostituiti (adattato da Marks [28])

Matsuzawa e Dixon [30] hanno paragonato i valori calcolati di η a quelli sperimentali per una serie di α -fenilpolieni 4, ω -disostituiti e α,ω -difenilpolieni 4-4'-disostituiti (tabella 2.1) notando l'esistenza di un certo accordo, sebbene i valori teorici risultassero sistematicamente più bassi di quelli sperimentali. Altri [31] hanno riportato i valori calcolati di β in funzione del numero di ponti etilenici per alcuni polieni, mostrando il netto incremento passando da uno a quattro unità:

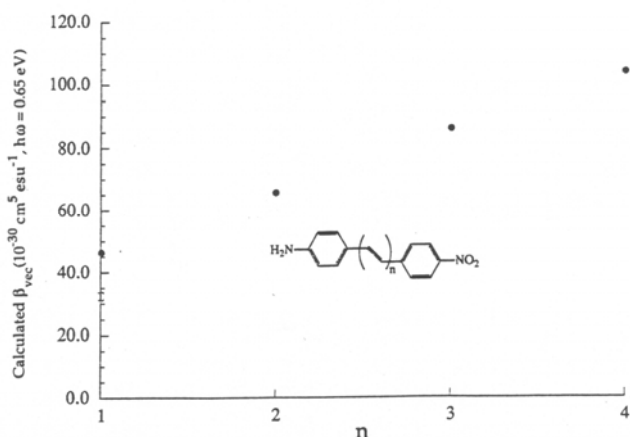


Figura 2.7 – Valori di β calcolati (ZINDO/SOS) per una serie di polieni (ad. da Marks [28])

All'aumentare dei frammenti etilenici nella catena si osserva un forte red-shift. Tuttavia è generalmente riconosciuto [32, 33] che il gap energetico legato alla transizione raggiunge un valore di saturazione all'aumentare della lunghezza di catena e con esso quindi la risposta del secondo ordine. Inoltre Morley [34] suggerisce che la migliore strategia non coincide necessariamente con il raggiungimento di alti valori di β in assoluto, quanto piuttosto con l'ottimizzazione della cosiddetta *densità di iperpolarizzazione*, esprimibile come $\rho = \beta / \text{volume molecolare}$. La figura 2.8 mostra l'andamento dei valori calcolati di ρ in funzione della lunghezza di coniugazione per gli n-meri di due strutture polifenileniche e polivinileniche

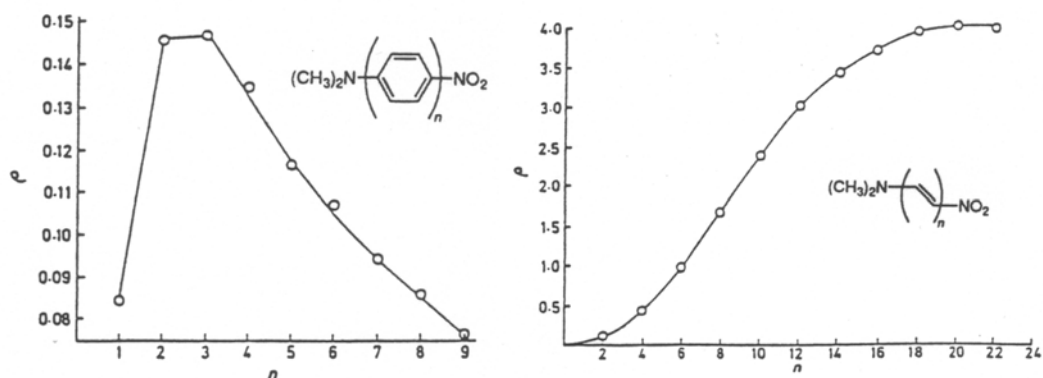


Figura 2.8 – Densità di iperpolarizzabilità per strutture polifenileniche e polivinileniche (ad. da Marks [28])

Si osserva che mentre per il polivinilene la lunghezza ottimale è di circa 20 unità, per il polifenilene il massimo è raggiunto già dopo 3 unità. Ciò sta a significare che oltre questo limite il volume molecolare aumenta più velocemente di β . Questo effetto può essere attribuito alla rotazione degli anelli attorno all'asse di catena che disturba la coniugazione. In generale l'efficienza di coniugazione è maggiore nelle catene composte interamente di legami C-C sp^2 . Il motivo risiede nel fatto che in una catena poliaromatica è presente un evidente contributo dovuto all'energia di stabilizzazione aromatica. Il passaggio allo stato eccitato a trasferimento di carica implica la perdita dell'aromaticità (v. figura 2.3), a differenza di un sistema polienico. Tuttavia questi ultimi sono altamente flessibili e quindi hanno una scarsa omogeneità conformazionale, lontana dalla conformazione ideale planare per un sistema coniugato. Inoltre risultano decisamente instabili rispetto a processi fotochimici (isomeria cis-trans, ciclizzazione) e termici (per iniziazione radicalica). Altri sistemi alternativi ai doppi legami C=C sono stati ipotizzati, come ad esempio la combinazione isoelettronica boro-azoto che tuttavia mostra un'efficienza di coniugazione inferiore ed un carattere zwitterionico, nonché un elevato gap HOMO-LUMO. Molto più interessanti sono invece i sistemi con ponti azo, N=N. Infatti si è osservato sperimentalmente che, a parità di coppia donatore-accettore, questi ultimi conferiscono alla molecola valori di β leggermente superiori rispetto ai ponti CH=CH. Probabilmente la spiegazione risiede in una maggiore planarità degli azocomposti che può aumentare il trasferimento di carica. Il capostipite di questi composti è certamente il Disperse Red 1 (DR-1, $\beta=125 \times 10^{-30}$ esu), largamente studiato ed impiegato nei materiali per innumerevoli applicazioni in optoelettronica. Un modo per migliorare l'efficienza della coniugazione molto utilizzato consiste nel sostituire anelli benzenici con eterocicli aromatici. Questi ultimi infatti, pur conservando un'elevata stabilità termica, a differenza dei polieni, possiedono una energia di stabilizzazione aromatica inferiore rispetto ad un normale anello benzenico [35] e conferiscono una maggiore mobilità agli elettroni π coinvolti nella transizione CT. Molti lavori [36-40] hanno confermato che alcuni eterocicli sono responsabili di forti aumenti di β , in particolare il tiofene, presente in effetti nelle strutture dei cromofori tra più attivi noti in letteratura (tabella 2.2). L'ultimo fattore strutturale che incide fortemente sui parametri che definiscono la risposta non lineare di una molecola è certamente la natura dei gruppi donatori ed accettori. Fra i gruppi donatori più ampiamente utilizzati nei cromofori si distingue il gruppo NH_2 . Esso infatti ha un elevato potere donatore unito al vantaggio di poter essere facilmente funzionalizzato con code alchiliche che, oltre ad incrementare ulteriormente la forza donatrice, possono svolgere funzioni strutturali all'interno della molecola. Infatti lo si

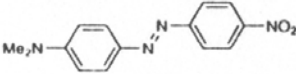
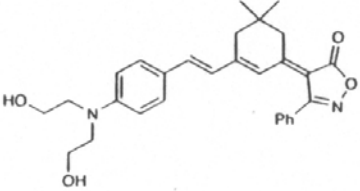
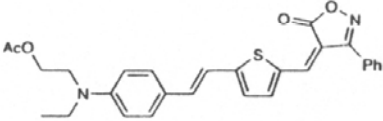
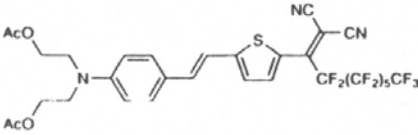
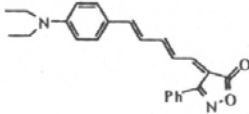
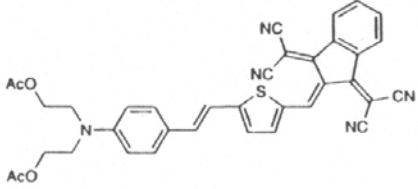
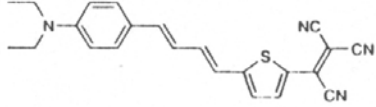
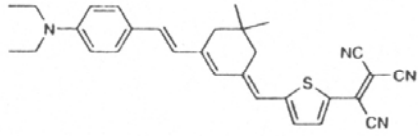
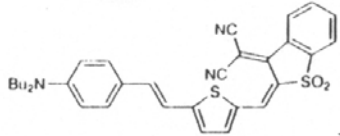
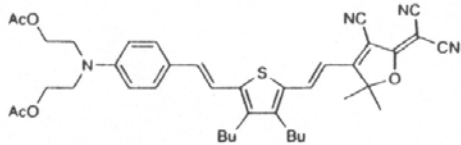
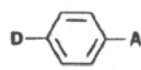
Structure		$\mu\beta$ (10^{-48} esu)
	DR	580
	APII	926
	ISX	2000
	FCN	3300
	APTEI	4000
	TCI	6100
		9800
		13,000
	SDS	15,000
	FTC	18000

Tabella 2.2 – Valori di $\mu\beta$ misurati per alcuni cromofori NLO del secondo ordine (adattato da Dalton [41])

trova spesso legato ad un anello benzenico ed a gruppi metilici, etilici o etanolici (tabella 2.2), questi ultimi recanti una funzione ossidrilica che può essere sfruttata ad esempio per l'inserimento della molecola in una catena polimerica.

Per quanto riguarda i gruppi accettori, ne esistono diversi con potere attrattore crescente, anche se quest'ultimo non può essere definito in modo assoluto in quanto viene modulato dall'accoppiamento con un particolare donatore. Tuttavia alcuni autori [17,18] hanno mostrato come si possa definire un trend qualitativo del potere accettore, in particolare analizzando le variazioni dell'iperpolarizzabilità al variare del gruppo accettore per un determinato donatore. La tabella 2.3 riporta un esempio nel caso del benzene disostituito in posizione para.



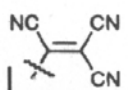
		-NO ₂	-NO	-CN	-CHO	-COCF ₃	-POPh ₂	-PO(OPh) ₂
H ₂ N-	5.1/3.6	1/1		0.50/0.58			0.32/0.15	0.40/0.17
Me ₂ N-	6.3/3.9	1.9/1.6	1.8/1.7	0.85/0.80	1.0/0.93	1.9/1.3		1.03/0.37

Tabella 2.3 – Polarizzabilità del secondo ordine (β_0 e β_0/M) di alcuni derivati del benzene (adattato da Wolff [29])

E' evidente che i gruppi nitro e dicianovinile mostrano il potere accettore più elevato, anche se quest'ultimo ha una scarsa stabilità. Più di recente è stato provato come il gruppo 3-ciano-5,5-dibutil-2-dicianometilene-4-metil-2,5-diidrofurano (figura 2.9 [41, 42]) sia in assoluto il più forte e stabile accettore in grado di conferire ad una molecola eccezionali proprietà del secondo ordine (v. tabella 2.2).

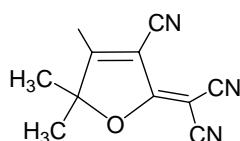


Figura 2.9 - 3-ciano-5,5-dibutil-2-dicianometilene-4-metil-2,5-diidrofurano

La natura dei gruppi si ripercuote ovviamente anche sulla stabilità termica della molecola. E' noto che legami C-H benzilici e non in posizione α rispetto ad un eteroatomo sono deboli e suscettibili di attacco radicalico e vanno per questo evitati. Si deduce quindi come molecole con donatori difenilammino siano sistematicamente più stabili dei rispettivi gruppi dialchilammino [43, 44]. Nel caso degli accettori il gruppo nitro può risultare fotoriducibile in alcuni mezzi e spesso conferire instabilità termica. Può essere sostituito con gruppi solfonici che tuttavia comportano in genere uno shift ipsocromico ed una diminuzione dell'iperpolarizzabilità [45].

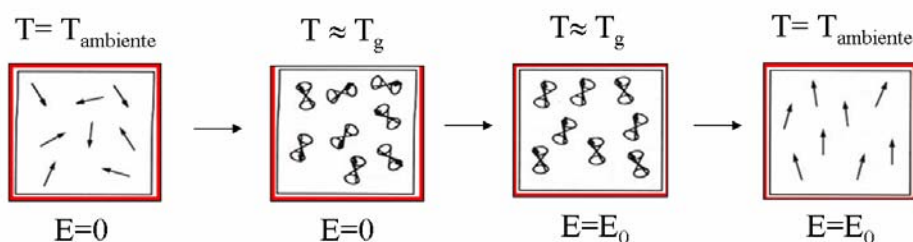
Capitolo 3

Materiali polimerici per l'ottica non lineare

Il concepimento e la sintesi di molecole con un'elevata risposta non lineare del secondo ordine rappresenta solo il primo passo verso la realizzazione di un materiale ad elevate prestazioni che possa essere effettivamente utilizzato in dispositivi optoelettronici. A tale scopo sono richieste importanti proprietà quali un'alta qualità ottica, trasparenza, bassa perdita ottica e non ultima una discreta lavorabilità, al fine di realizzare strutture quali fibre e film sottili. Per questo motivo le matrici polimeriche amorfe rappresentano da sempre il mezzo più adatto ad ospitare le unità cromoforiche NLO-attive [46-52], potendo vantare peraltro ottime proprietà meccaniche e termiche nonché un basso costo di produzione. Il problema principale di questi materiali è legato alla disposizione statisticamente centrosimmetrica che assumono naturalmente le molecole all'interno del polimero. Come dimostrato in precedenza infatti (vedi Capitolo 1), la manifestazione di una risposta non lineare del secondo ordine è subordinata all'assenza di un centro di simmetria sia a livello microscopico che macroscopico. Questo problema può essere risolto mediante una procedura di orientamento dei cromofori chiamata *poling elettrico*.

3.1 - Poling elettrico

Il poling elettrico consiste nell'applicazione di un campo elettrostatico attraverso il materiale che induca le unità cromoforiche dipolari ad orientarsi lungo la direzione del campo. Questa procedura prevede diverse fasi:



Inizialmente i cromofori hanno un'orientazione casuale all'interno della matrice. Il materiale viene riscaldato ad una temperatura prossima alla transizione vetrosa in modo da conferire alle molecole un certo grado di libertà di movimento. L'applicazione successiva del campo elettrico per un certo periodo di tempo consente ai cromofori di orientarsi lungo la direzione e il verso del campo. Con il campo ancora applicato, il materiale viene poi raffreddato lentamente, in modo da impartire un'orientazione permanente. Con questa procedura si induce nel materiale un asse rotazionale polare con infiniti piani speculari, ovvero una simmetria di tipo ∞mm o $C_{\infty v}$. I due metodi di poling maggiormente utilizzati sono senza dubbio il poling con elettrodi a contatto ed il corona poling. In entrambi i casi il materiale viene depositato su un substrato sottoforma di film sottile mediante la tecnica di spin coating (vedi). Nel primo caso il campo viene prodotto da due elettrodi fra i quali è depositato il polimero [53, 54]. Gli elettrodi possono avere forma allungata ed essere disposti in orizzontale nel piano del film. Alternativamente, nella cosiddetta configurazione a sandwich, due film di polimero vengono depositati su substrati di ITO e successivamente fusi insieme sotto pressione ed a temperature prossime alla T_g per ottenere una configurazione finale del tipo ITO/polimero/ITO. La differenza principale fra le due disposizioni è ovviamente la diversa orientazione finale dei cromofori, rispettivamente parallela e perpendicolare al piano del film. La tecnica largamente più usata è il *corona poling* (figura 3.1) [55-59], in cui il film è depositato su un substrato che viene posto a contatto con un elettrodo collegato a terra.

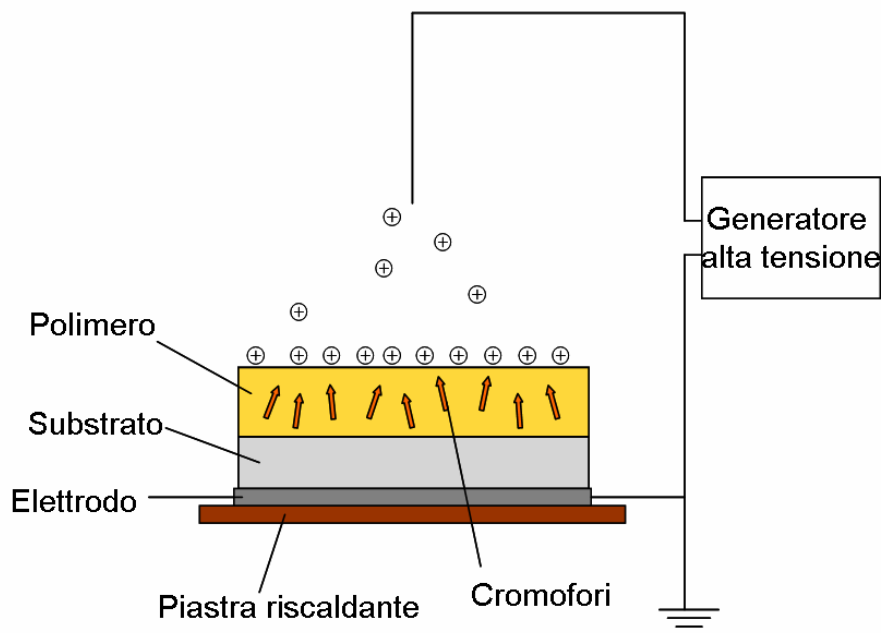


Figura 3.1 – Rappresentazione schematica del processo di corona poling

All'altro elettrodo (corona), in genere la punta di un ago o un filo d'oro o di platino molto sottile, viene applicata una elevata tensione (5-10 KV). Le molecole del gas circostante (azoto, argon, elio) vengono ionizzate e seguendo le linee del campo vanno a depositarsi sul film. La natura isolante del polimero impedisce la chiusura del circuito e favorisce l'accumulo di un'elevata densità di cariche sulla superficie. Questo espediente consente di raggiungere valori di campo elettrico locale molto elevati, dell'ordine di alcuni MV/cm, difficilmente ottenibili con elettrodi a contatto. Il meccanismo di ionizzazione prevede che a causa del campo elettrico estremamente elevato nelle vicinanze dell'elettrodo corona gli elettroni naturalmente presenti nel gas circostante vengono accelerati ad energie abbastanza elevate da ionizzare le molecole e gli atomi del gas. A seconda della polarità dell'elettrodo, sia ioni positivi che negativi possono essere emessi nella regione di ionizzazione. In un corona poling positivo il processo di collisione avviene interamente nella fase gas e non coinvolge l'elettrodo in maniera attiva. Nel caso di un corona poling negativo avvengono processi simili ma questa volta l'elettrodo è intimamente coinvolto, in quanto sorgente secondaria di elettroni. Per questo motivo il corona poling negativo tende ad essere meno stabile e dipende fortemente dalla composizione del gas in cui avviene la scarica.

3.2 – Orientamento e parametro d'ordine

Si consideri un sistema di riferimento in cui una generica molecola monodimensionale sia orientata con l'asse molecolare ad un angolo α rispetto alla direzione del campo elettrico (figura 3.2).

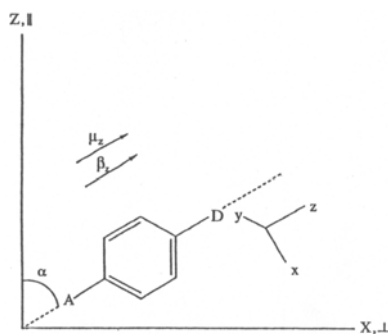


Figura 3.2 – Relazioni spaziali tra momento di dipolo molecolare, componente vettoriale dell'iperpolarizzabilità, coordinate molecolari e sistema di riferimento macroscopico

La probabilità di trovare una molecola in un segmento angolare inferiore $d\alpha$ è data da

$$(3.1) \quad F(\alpha) \sin \alpha d\alpha$$

dove $F(\alpha)$ è la funzione di distribuzione orientazionale definita come

$$(3.2) \quad F(\alpha) = e^{-U(\alpha)/kT}$$

e $U(\alpha)$ è l'energia potenziale della molecola in presenza del campo. Essa è data dalla somma di un contributo di energia associata alle interazioni intermolecolari col contributo dovuto all'interazione del dipolo col campo. Si può quindi scrivere

$$(3.3) \quad \begin{aligned} U(\alpha) &= U_1(\alpha) - \mu \cdot E \\ E &= E_{ext} f(0) \end{aligned}$$

dove E_{ext} è il campo esterno applicato e $f(0)$ il fattore di campo locale. Aniché specificare $F(\alpha)$ per descrivere lo stato di allineamento del sistema si utilizza una quantità correlata, ovvero l'orientazione media dei dipoli nel sistema. In accordo con la legge di distribuzione di Boltzmann essa si può esprimere come

$$(3.4) \quad \langle \cos^n \alpha \rangle = \int_0^\pi G(\alpha) \cos^n \alpha \sin \alpha d\alpha$$

dove $G(\alpha)$ è la funzione di distribuzione dell'orientazione lungo l'angolo α . Per un sistema all'equilibrio termico essa è correlata all'energia libera di Helmholtz $A=U-TS$ dalla relazione

$$(3.5) \quad G(\alpha) = \frac{\exp[-A(\alpha)/kT]}{\int_0^\pi \exp[-A(\alpha)/kT] \sin \alpha d\alpha}$$

Poiché in genere l'entropia del sistema viene trascurata ed in prima approssimazione si ignorano le interazioni intermolecolari, dalle equazioni (3.4) e (3.5) si ricava

$$(3.6) \quad \langle \cos^n \alpha \rangle = \frac{\int_0^\pi \exp[-\mu E / kT] \cos^n \alpha \sin \alpha d\alpha}{\int_0^\pi \exp[-\mu E / kT] \sin \alpha d\alpha} = \frac{\int_0^\pi \exp[-\mu E_{ext} f(0) / kT] \cos^n \alpha \sin \alpha d\alpha}{\int_0^\pi \exp[-\mu E_{ext} f(0) / kT] \sin \alpha d\alpha}$$

Le soluzioni sono rappresentate dalle funzioni di Langevin $L_n(u)$ che sono direttamente legate ai valori medi dei polinomi di Legendre. Le prime soluzioni sono

$$(3.7) \quad L_1(u) = \coth(u) - \frac{1}{u} = \langle P_1(\cos \alpha) \rangle$$

$$L_2(u) = 1 + \frac{2}{u^2} - \frac{2}{u} \coth(u) = \frac{1}{3} (2 \langle P_2(\cos \alpha) \rangle + 1)$$

$$L_3(u) = \left(1 + \frac{6}{u^2}\right) \coth(u) - \frac{3}{u} \left(1 + \frac{2}{u^2}\right) = \frac{1}{5} (2 \langle P_3(\cos \alpha) \rangle + 3 \langle P_1(\cos \alpha) \rangle)$$

dove $u = \mu E_{\infty} f(0) / kT$. Il valore medio del polinomio di Legendre del secondo ordine si definisce *parametro d'ordine* [3]:

$$(3.8) \quad \Phi = \langle P_2(\cos \alpha) \rangle$$

Il suo valore è 0 se il sistema è completamente disordinato ed 1 se perfettamente ordinato, se cioè se tutti i cromofori hanno l'asse dipolare orientato lungo la stessa direzione. Pertanto esso può considerarsi come la misura della percentuale di cromofori orientati. Va tuttavia sottolineato che esso si riferisce esclusivamente alla direzione di orientamento e quindi distingue tra il caso in cui tutti i dipoli puntano nello stesso verso ed il caso in cui essi puntano casualmente lungo il verso del campo ed in verso opposto. Il parametro d'ordine può essere determinato da misure di indice di rifrazione parallelo, $n_{\parallel} = n_0 + \Delta n_3(\omega)$, e perpendicolare, $n_{\perp} = n_0 + \Delta n_1(\omega)$, alla direzione di poling mediante la relazione

$$(3.9) \quad \Phi = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{n_{\parallel} + 2n_{\perp} - 3n_0}$$

dove n_0 è la costante dielettrica prima del poling. Insieme all'indice di rifrazione anche lo spettro di assorbimento subisce dei cambiamenti in seguito all'orientazione dei cromofori che possono essere utilizzati per valutare il grado di orientamento. Se si assume che il momento di transizione è parallelo al momento di dipolo permanente nello stato fondamentale si può ricavare il parametro d'ordine misurando l'assorbanza A_0 di un

campione non polato e quella dello stesso campione polato con luce polarizzata nel piano perpendicolare alla direzione di poling [55, 60]:

$$(3.10) \quad \Phi = 1 - (A_{\perp} / A_0)$$

Man mano che il poling procede i cromofori si orientano nel polimero in modo che il momento di dipolo permanente si allinei con la direzione del campo. Poiché il momento di transizione si assume parallelo a quello permanente l'assorbimento in direzione perpendicolare a quella di poling diminuisce (figura 3.2) [61, 62].

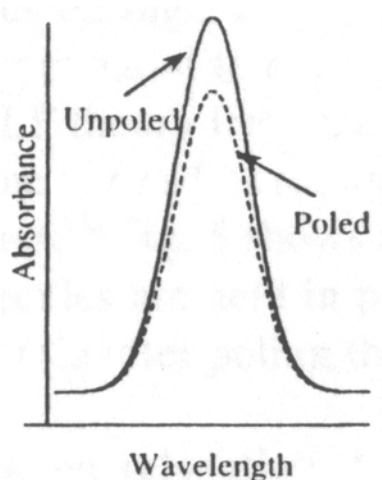


Figura 3.2 – Spettro di assorbimento di un polimero NLO prima e dopo il poling

La dipendenza del parametro d'ordine dal tempo durante il poling si può esprimere con una relazione esponenziale del tipo

$$(3.11) \quad \Phi(t) = \Phi_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

dove Φ_{∞} è il valore massimo corrispondente alla saturazione. La costante di tempo τ dipende dalle condizioni del poling (temperatura) e da caratteristiche intrinseche del materiale come la viscosità o la forma e la mobilità delle molecole.

Parallelamente alla diminuzione di assorbimento si osserva anche uno spostamento della lunghezza d'onda del massimo (figura 3.3). Questo fenomeno è una conseguenza dell'effetto Stark indotto dal campo elettrico.

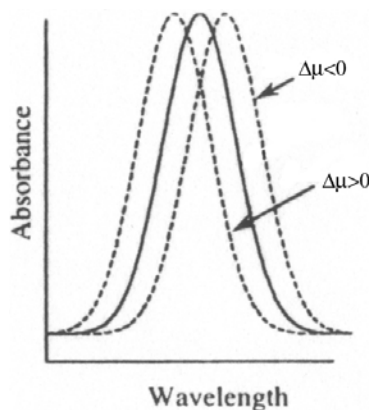


Figura 3.3 – Spostamento della banda di assorbimento in seguito al poling.

La variazione relativa dipende dal campo di poling E_p e può essere espressa dalla relazione

$$(3.11) \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong -\frac{\lambda}{c} \frac{\Delta\mu}{\hbar c} E_p$$

in cui $\Delta\mu$ è la differenza di dipolo degli stati fondamentale ed eccitato. Il segno di questa differenza stabilisce se si ha un *red-shift* o un *blue-shift*.

Tuttavia anche altri effetti possono determinare variazioni nello spettro di assorbimento, come ad esempio la decomposizione termica dei cromofori che può verificarsi durante il poling e che comporta una riduzione dell'assorbimento non dovuta all'orientamento. Pertanto spesso è necessario verificare che determinate condizioni di poling non danneggino il materiale eseguendo delle prove di ricottura a temperature prossime o superiori alla T_g , al fine di riportare il sistema nella configurazione centrosimmetrica e verificare che l'assorbimento ritorni al suo valore iniziale.

3.3 – Interazioni cromoforo-cromoforo

Per cromofori dipolari soggetti ad un campo di poling il coefficiente elettro-ottico r può essere messo in relazione con l'iperpolarizzabilità β dall'espressione

$$(3.12) \quad r = \frac{2N\beta f(\omega)\langle \cos^3 \alpha \rangle}{n^4}$$

dove N è la densità numerica di cromoforo, n è l'indice di rifrazione e $f(\omega)$ il prodotto dei fattori di campo locale (fattori di Debye). Nell'approssimazione del modello del gas orientato in cui si trascurano le interazioni cromoforo-cromoforo ($U_1(\alpha)=0$), $\langle \cos^3 \alpha \rangle$ assume il valore

$$(3.13) \quad \langle \cos^3 \alpha \rangle = \frac{\mu E}{5kT} = \frac{\mu f(0)E_{ext}}{5kT}$$

e il coefficiente elettro-ottico diventa [63]

$$(3.14) \quad r = \frac{2f(\omega)f(0)N\mu\beta E_{ext}}{5kTn^4} = \frac{2f(\omega)f(0)(w\rho N_A)\mu\beta E_{ext}}{M_w 5kTn^4}$$

dove w è la frazione in peso di cromoforo, ρ la densità, N_A il numero di Avogadro e M_w il peso molecolare del cromoforo. Dall'equazione (3.14) si deduce che il coefficiente elettro-ottico è una funzione lineare della quantità di cromoforo (w) e del momento di dipolo. Se si raggruppano le grandezze relative all'unità cromoforica si può definire una figura di merito $\mu\beta/M_w$, ovvero un parametro che in linea teorica permette di confrontare molecole differenti direttamente sulla base del contributo che esse offrono alla non-linearità ottica macroscopica. Tuttavia questo semplice passaggio non si osserva per cromofori con alti valori di $\mu\beta$ e per elevate concentrazioni. In questo caso, infatti, non può più considerarsi valida l'approssimazione del modello del gas orientato e le interazioni elettrostatiche cromoforo-cromoforo non possono essere trascurate. Di conseguenza la risposta non lineare è destinata a diminuire. Uno dei modelli analitici che spiega questo comportamento è quello di London [64], in cui i cromofori vengono considerati di forma sferica e le interazioni sono mediate rispetto alle orientazioni relative di cromofori vicini (figura 3.4), cioè rispetto ai due angoli α e ϕ .

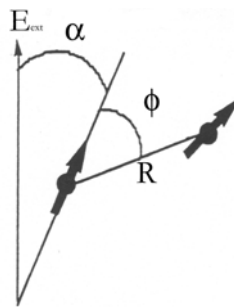


Figura 3.4 – Orientazioni relative dei cromofori

In questo caso il termine di energia relativo alle interazioni intermolecolari non è più nullo e le equazioni di U e $\langle \cos^3 \alpha \rangle$ diventano

$$(3.15) \quad U = -\mu f(0) E_{ext} \cos \alpha - W \cos \phi$$

$$(3.16) \quad \langle \cos^3 \alpha \rangle = \frac{\mu f(0) E_{ext}}{5kT} \left(1 - L^2 \frac{W}{kT} \right)$$

$$\text{con } W = \frac{1}{R^6} \left(\frac{2\mu^6}{3kT} + 2\mu^6 \alpha' + \frac{3I\alpha'^2}{4} \right)$$

dove L è la funzione di Langevin, R è la distanza media tra i cromofori, α' la polarizzabilità, I il potenziale di ionizzazione. Dal confronto delle equazioni (3.13) e (3.16) si nota la presenza di un termine di attenuazione $-L^2(W/kT)$ che modifica il parametro d'ordine e dipende dal rapporto tra l'energia elettrostatica cromoforo-cromoforo, W , e l'energia termica kT . Questo termine introduce una dipendenza del parametro d'ordine dalla quantità di cromoforo (che si ripercuote sulla distanza R in modo che $W \propto N^2$). La figura 3.5 mostra la forte diminuzione del parametro d'ordine per piccole diminuzioni della distanza media al di sotto di un certo valore limite (quindi quando la concentrazione supera una determinata soglia) e che all'aumentare del momento di dipolo della molecola la curva si sposta verso destra, segno che nelle stesse condizioni di poling è necessaria una concentrazione inferiore di cromoforo per ottenere lo stesso parametro d'ordine. La figura 3.6 mostra corrispondentemente che il massimo nella curva del coefficiente elettro-ottico in funzione della concentrazione di cromoforo si sposta a valori più bassi della concentrazione all'aumentare delle interazioni elettrostatiche.

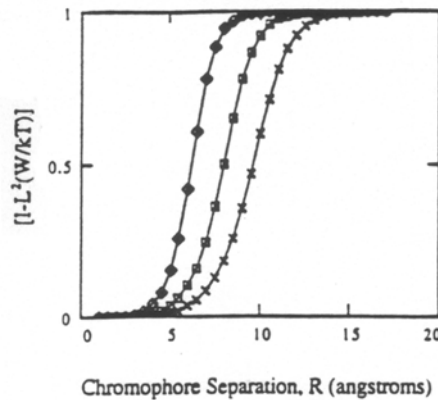


Figura 3.5 – Variazione dell'attenuazione dell'ordine polato con la distanza media tra i cromofori (R) per $\mu=5.0$ D (rombi), 7.5 D (quadrati) e 10 D (croci) (da Harper [63])

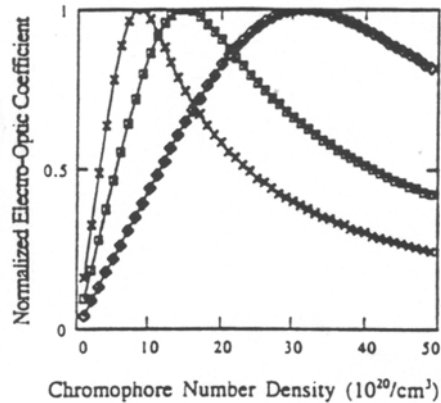


Figura 3.6 – Variazione del coefficiente elettro-ottico normalizzato con la densità numerica dei cromofori per $\mu=5.0 D$ (rombi), $7.5 D$ (quadrati) e $10 D$ (croci) (da Harper [63])

Il modello appena descritto è stato ricavato supponendo che i cromofori avessero una forma sferica. In realtà come è stato sottolineato finora le molecole che offrono alte risposte non lineari hanno in genere una forma allungata e possono essere assimilate meglio ad ellissoidi prolata. In questo caso la trattazione teorica si complica notevolmente. Tuttavia facendo uso di metodi numerici e tenendo conto delle dinamiche molecolari si possono ricavare dati che ben si accordano con i valori sperimentali. In figura 3.7 si riporta il confronto tra dati sperimentali per il cromoforo FTC [42] ed i calcoli teorici per molecole di forma sferica ed ellissoide prolata.

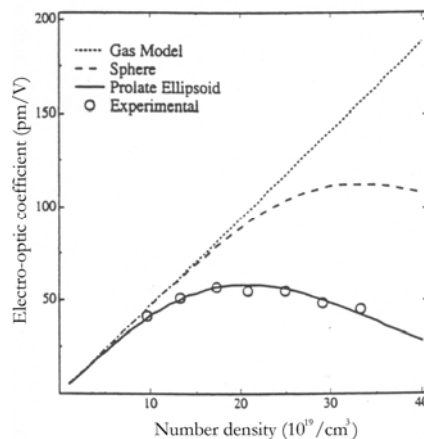


Figura 3.7 – Coefficienti elettro-ottici teorici e sperimentali in funzione della densità numerica dei cromofori per il cromoforo FTC (adattato da Dalton [42])

Il modello teorico ed i dati sperimentali confermano che una forma più idrodinamica ed una minore resistenza alla rotazione offerte da una molecola di sferica garantirebbero un netto incremento dell'acentricità del sistema con un conseguente forte aumento della risposta non lineare. Nella pratica la realizzazione di tale forma è alquanto difficile, ma può essere avvicinata mediante l'introduzione di sostituenti laterali di tipo σ nelle zone centrali della molecola.

3.4 – Rilassamento di un sistema orientato

Al termine della procedura di poling, quando cioè il materiale viene raffreddato a temperatura ambiente, il campo elettrico viene rimosso. Nel caso del corona poling le cariche depositatesi sulla superficie del polimero iniziano a neutralizzarsi e sui cromofori non viene più esercitata alcuna forza che li costringa in una disposizione orientata. Di conseguenza le molecole, soggette a moti di agitazione termica e ad interazioni elettrostatiche, tenderanno in un tempo più o meno lungo a ritornare in uno stato di disordine, con conseguente diminuzione della risposta non lineare del secondo ordine del materiale. Ovviamente la velocità con cui questo processo ha luogo rappresenta un parametro critico per l'applicabilità del materiale all'interno di un dispositivo. Uno dei fattori che determina la stabilità dell'orientamento nel tempo in un materiale polimerico è senza dubbio la differenza tra la temperatura alla quale viene sottoposto il materiale nelle normali condizioni di esercizio e la sua temperatura di transizione vetrosa. Maggiore è questa differenza, minore risulterà la mobilità dei cromofori all'interno del materiale alla temperatura di utilizzo e quindi più lento il rilassamento del sistema.

Esistono diversi modelli che descrivono il rilassamento di un sistema orientato. Uno di questi è il modello di Debye [65], in cui il rilassamento dell'ordine molecolare viene definito da un parametro ξ , espresso dalla una funzione esponenziale (3.17):

$$(3.17) \quad \xi(t) = \xi_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

dove τ è la costante di decadimento caratteristica. I dati sperimentali relativi a polimeri dopati mostrano tuttavia che il modello a singolo esponenziale non descrive pienamente la dipendenza osservata. Anche per sistemi con specie dopanti identiche ci si aspetta che l'intorno microscopico sia diverso, quindi i tempi di rilassamento caratteristici non possono essere equivalenti. Una descrizione più corretta deve tenere in conto tutti i tempi caratteristici, come nell'equazione (3.18):

$$(3.18) \quad P(t) = P_0 \sum_i n_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad \text{con} \quad \sum_i n_i = n$$

dove τ_i e n_i sono rispettivamente il tempo di decadimento caratteristico e il numero di molecole dell'i-esima specie. L'equazione (3.18) non è ovviamente trattabile per $n \approx 10^{24}$, per cui i tempi di rilassamento individuale sono stati combinati in due tempi di rilassamento

rappresentativi, definiti tempi di decadimento veloce e lento. La funzione che meglio si adatta a descrivere questo modello è ovviamente di tipo bi-esponenziale [66]. Se il campione viene orientato mediante corona poling questo modello tiene anche in conto nella costante di tempo veloce il processo di decadimento della carica superficiale quando il campo viene rimosso. Uno dei modelli più usati è quello di Kohlrausch, Williams e Watts, o modello KWW [67, 68]. Il parametro ξ è definito dall'equazione

$$(3.19) \quad \xi(t) = \xi_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

dove τ è il tempo di rilassamento effettivo e $0 < \beta \leq 1$ è il grado di non-esponenzialità. Quest'ultimo parametro viene anche considerato come la larghezza della distribuzione dei tempi di rilassamento e cresce all'aumentare della temperatura. Per $\beta=1$ si ottiene la distribuzione di Debye mentre per $\beta < 1$ la distribuzione dei tempi si allarga. Lindsay et al. [69] hanno confrontato i modelli KWW e bi-esponenziale per dati di SHG di un polimero funzionalizzato a catena laterale (side-chain). Gli andamenti sono mostrati in figura 3.8. Il grado di allineamento con i dati sperimentali dipende ovviamente dal numero di parametri variabili presenti nel modello. La figura 3.9 mostra invece un confronto fra i modelli a singolo e doppio esponenziale e KWW per un polimero PMMA-DANS. Dal confronto delle figure si può notare che non esiste un modello che abbia un significato fisico universalmente accettato per descrivere il rilassamento dei cromofori e che la scelta più opportuna può variare a seconda del tipo di materiale in esame.

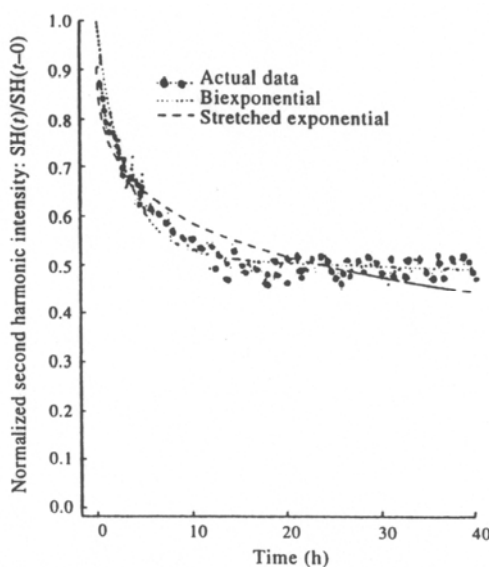


Figura 3.8 – Andamento dei modelli bi-esponenziale e KWW per i dati di seconda armonica di un polimero funzionalizzato (adattato da Ghebremichael [8])

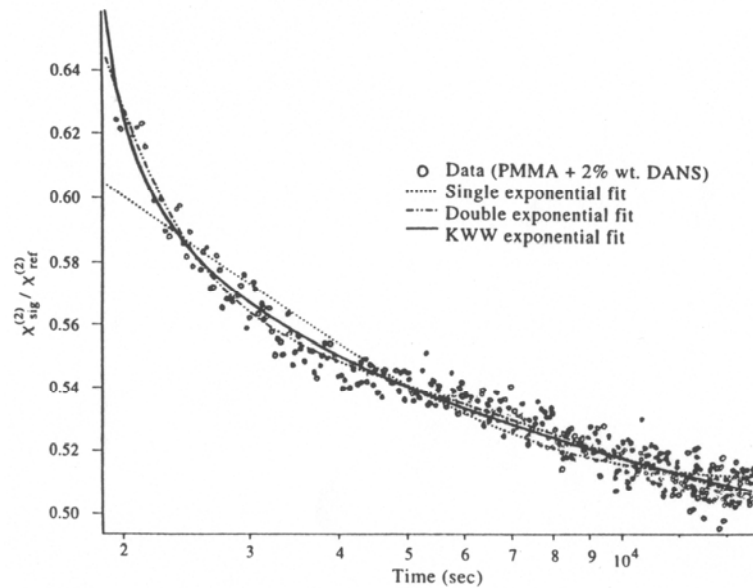


Figura 3.9 - Confronto fra i modelli KWW, a singolo e doppio esponenziale per un polimero PMMA-DANS (adattato da Ghebremichael [8])

Il tempo di decadimento τ è una funzione della temperatura e ben descritta dall'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$(3.20) \quad \tau(T) = A e^{\frac{B}{T-T_0}}$$

dove A e B sono costanti universali e T_0 è una temperatura caratteristica del polimero che in genere risulta superiore di 50°C a quella di transizione vetrosa [70]. Per temperature inferiori alla transizione vetrosa l'andamento di τ può essere espresso da un'equazione di tipo Arrhenius:

$$(3.21) \quad \tau(T) = A' e^{\frac{E_0}{RT}}$$

In base a queste relazioni si è potuto stabilire la dipendenza dei tempi di rilassamento dalla temperatura di esercizio e da quella di transizione vetrosa [71]. In figura 3.10 si riporta un esempio per un sistema side-chain in cui la stabilità è stata calcolata usando un'equazione WLF modificata.

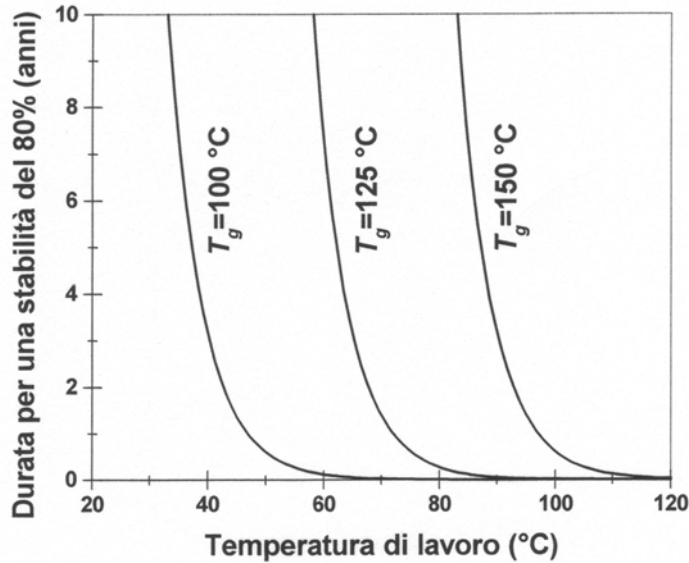


Figura 3.10 – Rappresentazione della stabilità dell'orientamento in funzione della temperatura di lavoro e della temperatura di transizione vetrosa per polimeri side-chain

3.5 – Tipologie di polimeri NLO

Un altro importante fattore che incide sulla stabilità del poling è rappresentato dalla natura del sistema polimerico, ovvero da i diversi approcci che si possono seguire per inserire un cromoforo NLO all'interno di una matrice polimerica. Di seguito si riporta una descrizione di quelli maggiormente impiegati.

3.5.1 – Sistemi guest-host

Nei sistemi guest-host i cromofori sono dispersi all'interno della matrice polimerica (figura 3.11). Uno dei vantaggi di questi sistemi è la semplicità di preparazione, che consiste nel mescolamento dei due componenti già sintetizzati indipendentemente. Un altro aspetto positivo è rappresentato dall'elevata mobilità dei cromofori nella matrice rispetto a sistemi legati che facilita notevolmente il processo di poling. Tuttavia per lo stesso motivo il rilassamento dell'ordine può essere relativamente rapido. Inoltre la solubilità spesso scarsa dei cromofori nel polimero non consente il raggiungimento di concentrazioni sufficientemente alte per un'ottimale risposta non lineare. Molti polimeri guest-host sono stati studiati utilizzando diverse matrici polimeriche [72-74], su tutte PMMA e policarbonati. Si è visto che i fattori che incidono sui tempi di rilassamento sono soprattutto la dimensione dei cromofori [75-77] e le interazioni cromoforo-matrice [75]. Come ci si attenderebbe, infatti, cromofori con volumi molecolari inferiori hanno una mobilità rotazionale maggiore [77-78], mentre interazioni secondarie fra polimero e cromoforo (legami idrogeno) possono

stabilizzare il poling in una matrice piuttosto che in un'altra. Altri fattori importanti sono la storia termica [79] e i meccanismi di rilassamento specifici di un polimero, ma quello che influisce più di tutti è ancora la temperatura di transizione vetrosa [80-82]. L'adozione di polimeri ospitanti quali polimmidi termoplastiche ha dato i migliori risultati, consentendo di raggiungere valori di T_g superiori a 200°C [80, 81, 83, 84].

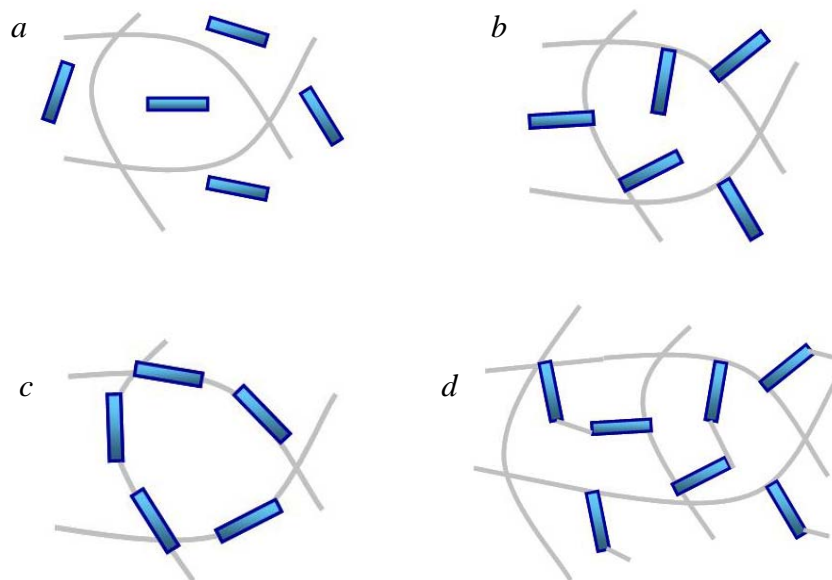


Figura 3.11 – Rappresentazione schematica di sistemi polimerici guest-host (a), side-chain (b), main-chain (c) e cross-linked (d).

3.5.2 – Sistemi side-chain

Nei sistemi side-chain i cromofori sono incorporati nella matrice mediante legame chimico (figura 3.11) presentandosi come pendagli laterali. Questi polimeri hanno il vantaggio di poter incorporare grosse quantità di cromoforo e di raggiungere concentrazioni anche del 90% in peso senza mostrare separazione di fase, cristallizzazione o formazione di gradienti di concentrazione. Inoltre il rilassamento dell'ordine polare è sostanzialmente più lento poiché il movimento dei cromofori è limitato dall'ancoraggio alla catena polimerica. Sebbene la minore mobilità dei cromofori rispetto ai sistemi guest-host rappresenti uno svantaggio nella fase di poling e non consenta di raggiungere parametri d'ordine altrettanto elevati, questo effetto è più che compensato dal carico molto più elevato di cromoforo, che può superare anche di 10 volte quelli raggiungibili con i sistemi guest-host, rendendo questi polimeri molto più attraenti per applicazioni in ottica non lineare. Inoltre come conseguenza del legame cromoforo-catena si osserva in genere un deciso innalzamento della temperatura di transizione vetrosa del polimero rispetto allo stesso privo della catena laterale costituita

dal cromoforo. Al contrario, un analogo sistema guest-host soffre di un abbassamento della T_g a causa dell'effetto plasticizzante di molecole relativamente piccole disperse nella matrice. Anche in questo caso sono state studiate molte tipologie di polimeri, tra cui PMMA, poliesteri e poliuretani [85-92]. La sintesi prevede di solito un'opportuna funzionalizzazione ad un'estremità del cromoforo e l'inserimento in catena mediante copolimerizzazione con comonomeri analoghi a basso peso.

3.5.3 – Sistemi main-chain

Come nei sistemi side-chain, anche in quelli main-chain i cromofori sono incorporati nella catena mediante legame chimico, ma in questo caso le molecole sono parte integrante della catena e si dispongono parallelamente ad essa. La differenza principale è che sono richiesti movimenti di segmenti più grandi di catena sia per orientare che per disorientare i cromofori. Pertanto, da un lato il poling può risultare più difficile, dall'altro il rilassamento dell'ordine polato viene significativamente inibito. Inoltre un polimero main-chain può mostrare proprietà meccaniche e tensili migliori rispetto ad uno side-chain. In un tipico polimero main-chain i cromofori sono inseriti nella catena mediante un concatenamento testa-coda [93-95]. In questo modo i dipoli risultano già perfettamente orientati in direzione e verso lungo la catena ed il momento di dipolo risultante si potrà scrivere

$$(3.22) \quad \mu_{tot} = N\mu$$

dove μ è il momento di dipolo di una singola unità ed N il numero di unità cromoforiche in catena. Nell'equazione (3.14) il coefficiente elettro-ottico (ed in modo analogo la suscettività del secondo ordine) risulta ora proporzionale a N^2 piuttosto che ad N , il che si traduce almeno teoricamente in un forte incremento dell'attività ottica non lineare del secondo ordine rispetto ad un sistema di N cromofori indipendenti. Questo effetto raggiunge comunque un valore di saturazione all'aumentare di μ . Inoltre questo fattore di incremento si riduce drasticamente quando il sistema non riesce a raggiungere un'orientazione di equilibrio nel campo elettrico esterno, soprattutto nel caso di lunghe catene in cui l'entanglement riduce fortemente la mobilità. Tra i principali svantaggi di questi polimeri c'è inoltre la scarsa solubilità, che può essere migliorata mediante inserimento di lunghi pendagli laterali e limitando i pesi molecolari medi. Sistemi alternativi [96, 97] prevedono l'inserimento dei cromofori in direzione perpendicolare a quella di catena. Se da un lato l'effetto di cooperatività dei dipoli viene perso, dall'altro i cromofori acquistano una mobilità molto superiore.

3.5.4 – Sistemi cross-linked

Come si è visto i processi di rilassamento che riducono l'attività dei polimeri orientati possono essere soppressi sia aumentando la temperatura di transizione vetrosa che migliorando le interazioni cromoforo-matrice. Un'estremizzazione di quest'ultimo approccio consiste nell'indurre una reticolazione nel materiale, ovvero nel creare nuovi legami chimici atti ad immobilizzare cromofori o segmenti di catena [98, 99]. L'effetto di riduzione della mobilità dipende ovviamente dal numero, dalla natura e dai siti di reticolazione. Inoltre per non interferire con il processo di poling la reticolazione va indotta o completata contemporaneamente o successivamente ad esso. Esistono diversi approcci per ottenere sistemi reticolati che differiscono in base al tipo di legame tra i componenti:

1. Sistemi guest-host in cui la reticolazione coinvolge solo la matrice polimerica ed eventualmente un iniziatore o un reticolante. In questo caso non si forma alcun legame cromoforo-matrice e le specie attive restano semplicemente disperse all'interno del reticolato
2. Sistemi guest-host in cui i cromofori sono provvisti di funzioni reticolanti e partecipano alla reticolazione legandosi alla matrice.
3. Sistemi side-chain in cui il cromoforo è inizialmente legato alla catena polimerica ma non partecipa alla reazione di reticolazione.
4. Sistemi side-chain in cui sono presenti una o più funzioni reticolanti sui cromofori.
5. Sistemi monomerici polifunzionali in cui non è presente alcuna matrice polimerica preformata ed i cromofori contengono diverse funzioni reticolanti. In questo caso il mezzo amorfo è costituito dagli stessi cromofori o da miscele con molecole funzionalizzate in modo analogo. Questi materiali presentano inizialmente temperature di transizione vetrosa molto basse e mobilità dei cromofori estremamente elevate, che favoriscono notevolmente il processo di poling. La possibilità poi di indurre direttamente una reticolazione nel sistema orientato consente di raggiungere ottimi valori di parametro d'ordine e buone stabilità temporali.

Una grande varietà di materiali NLO reticolabili sono stati studiati, tra cui poliuretani [100-102], poliammidi [103-104] e resine epossidiche [105-106]. Dagli studi è emerso che in tutti i casi la stabilità temporale del poling aumenta fortemente con la reticolazione. Uno degli svantaggi di questi sistemi è legato alla possibilità che il processo di

reticolazione porti ad un peggioramento della qualità ottica del film, a problemi di infragilimento e di adesione al supporto, a stress meccanici, ecc. Questi problemi possono diventare importanti in applicazioni che richiedono elevata qualità ottica come le guide d'onda.

Capitolo 4

Processi non lineari del secondo ordine ed applicazioni

4.1 – Processi parametrici

Molti dispositivi optoelettronici funzionano sfruttando diversi processi ottici non lineari del secondo ordine. In generale esistono due modi di visualizzare un processo del secondo ordine. Nel primo si considera che una componente di campo alteri l'indice di rifrazione del mezzo modificando le caratteristiche di propagazione di un raggio nel mezzo. La componente del campo primario può essere un campo elettrostatico o una radiazione elettromagnetica. I processi che rientrano in questa classificazione vengono chiamati spesso processi parametrici in quanto risultano dalla modulazione dei parametri del mezzo. Il secondo modo di visualizzare un effetto non lineare del secondo ordine è quello visto nel Capitolo 1, in cui tale effetto risulta dalla non-linearità della polarizzazione in risposta ad uno o più campi incidenti a varie frequenze. Gli oscillatori che si muovono alle nuove frequenze fungono da nuove sorgenti di radiazione elettromagnetica e danno vita a fenomeni come la generazione di seconda armonica. Come si è visto tutti i processi del secondo ordine dipendono dalla suscettività del secondo ordine

$$(4.1) \quad \chi_{IJK}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1)$$

dove $\omega_3 = \omega_2 \pm \omega_1$ e I, J, K indicano le componenti cartesiane dei campi interagenti e delle onde di polarizzazione. Se si considerano due onde interagenti, a seconda di come si sommano le componenti di frequenza si assiste a diversi fenomeni parametrici, schematizzati in figura 4.1.

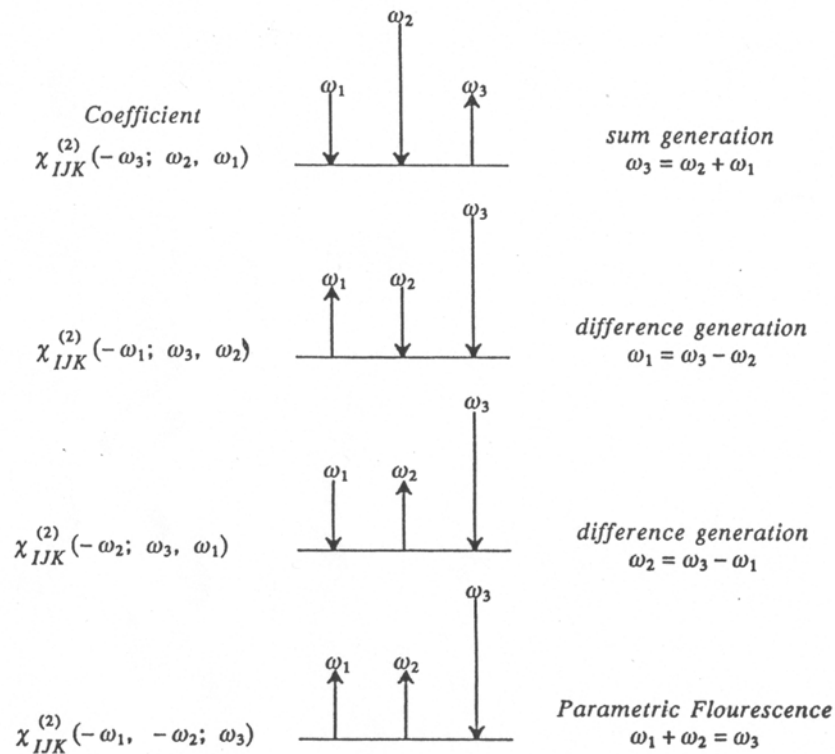


Figura 4.1 – Schema dei processi parametrici (adattato da Prasad [1])

Nel fenomeno di generazione di frequenze somma un quanto di radiazione a frequenza ω_1 ed uno a frequenza ω_2 diffondono emettendo un quanto di radiazione a frequenza ω_3 . Pertanto le due radiazioni in ingresso perdono potenza in favore di quella in uscita a frequenza ω_3 . Questo fenomeno viene sfruttato nella conversione di segnale e nel trasferimento di informazioni. Nella figura 4.1 la presenza di una freccia più lunga indica che anche nel caso in cui una delle sorgenti è debole e l'altra è sufficientemente forte il fenomeno si osserva comunque. Ad esempio supponiamo che un raggio laser nell'infrarosso, ω_1 , sia portatore di informazioni in termini di modulazione dell'ampiezza. Se si dispone di un raggio "pompa" nel visibile di intensità fissa, ω_2 , esso può combinarsi con ω_1 in un materiale NLO e produrre un nuovo segnale amplificato a frequenza ω_3 nel visibile, dove la rivelazione del segnale è molto più efficiente. Un'altra applicazione consiste nella generazione di intense radiazioni nell'IR se si dispone di due radiazioni ω_1 ed ω_2 entrambe nel visibile. Nella generazione di frequenze differenza un quanto di radiazione sorgente a frequenza ω_3 diffonde stimolato dall'emissione di un quanto a frequenza inferiore ω_2 , emettendo un quanto di radiazione a frequenza $\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$. Questo fenomeno può essere sfruttato nel cosiddetto processo di *amplificazione parametrica* (figura 4.2), che viene impiegata in dispositivi di amplificazione del segnale e nei laser tunabili. Se si dispone

infatti di un segnale a frequenza ω_2 di debole intensità (detto “segnale”) esso può essere amplificato per interazione con una sorgente intensa a frequenza ω_3 (detta “pompa”) attraverso il mezzo non lineare, con generazione di un raggio (detto “idler”) a frequenza $\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$.

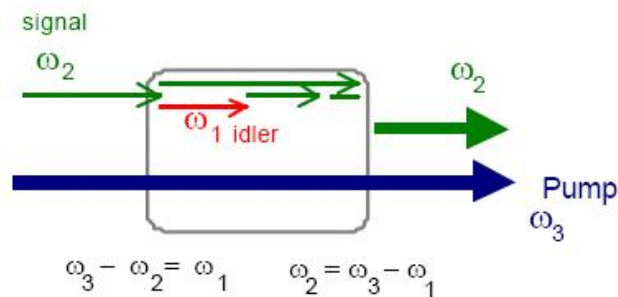


Figura 4.2 – Processo di amplificazione parametrica

Se si dispone esclusivamente di una pompa che attraversa il mezzo non lineare è possibile ottenere un output ad una qualsiasi frequenza ω_2 sfruttando il fenomeno della *fluorescenza parametrica*. Esso consiste nella diffusione spontanea (non stimolata) di un quanto di radiazione a frequenza ω_3 ed emissione di due quanti di radiazione a frequenze ω_1 ed ω_2 . Sebbene le coppie di frequenze ω_2/ω_1 che si possono formare sono infinite e la loro intensità è paragonabile pertanto ad un rumore di fondo, è possibile amplificare una determinata frequenza ω_2 sfruttando il principio dell'*oscillatore parametrico*. In questo dispositivo (figura 4.3) un materiale NLO viene posto in una cavità tra due specchi che lasciano passare la pompa ω_3 e riflettono parzialmente le frequenze ω_1 e ω_2 (o una di esse).

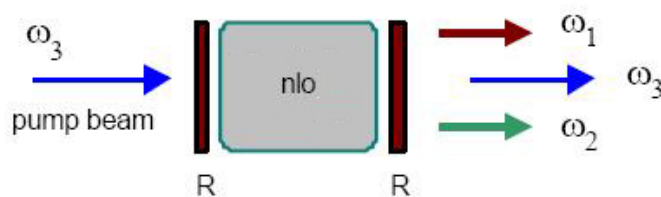


Figura 4.3 – Schema di un oscillatore parametrico

Variando opportunamente la geometria dell'esperimento si può scegliere una particolare coppia di frequenze ω_2/ω_1 che verranno amplificate passando ripetutamente attraverso il mezzo. Isolando il segnale (ω_2) dall'idler (ω_1) è possibile realizzare una nuova ed intensa sorgente laser a frequenza modulabile. Questo dispositivo viene utilizzato nella generazione di impulsi modulabili a picosecondo nel vicino infrarosso.

4.2 – Generazione di seconda armonica (SHG)

Nel caso in cui nell'equazione (4.1) $\omega_3=2\omega$ e $\omega_1=\omega_2=\omega$ si ha il fenomeno di generazione di seconda armonica (SHG), ovvero da una singola pompa a frequenza ω si genera una nuova radiazione a frequenza doppia. L'efficienza di questo processo è espressa dall'equazione

$$(4.2) \quad \eta = \frac{512\pi^5 d^2 l^2 P_\omega}{n_{2\omega} n_\omega^2 \lambda^2 c} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2$$

dove l è il cammino ottico, $d=1/2\chi^{(2)}$, Δk è la differenza di fase tra l'onda fondamentale e la seconda armonica, $x=\Delta k l/2$, P_ω è la potenza della radiazione incidente, n_ω e $n_{2\omega}$ sono gli indici di rifrazione alla lunghezza d'onda della fondamentale e delle seconda armonica rispettivamente. Se $\Delta k=0$ allora $(\sin x/x)^2=1$ e l'efficienza di conversione dipende solo dal quadrato del cammino ottico l^2 , dal quadrato del coefficiente non lineare d^2 e dalla potenza incidente P_ω . In questa condizione, detta di *phase matching*, una quantità significativa di energia si accumula nell'onda armonica. Viceversa quando si verifica uno sfasamento ($\Delta k \neq 0$) l'energia viene trasferita dall'onda armonica a quella fondamentale. In generale nei materiali NLO la condizione di phase-matching non è realizzabile. Ciò dipende dal fenomeno di dispersione dell'indice di rifrazione che, in particolare per i materiali organici, si estende ben al di fuori della banda di assorbimento nel visibile (figura 4.4), e resta in genere non trascurabile per una grande porzione dello spettro fuori dalle condizioni di risonanza.

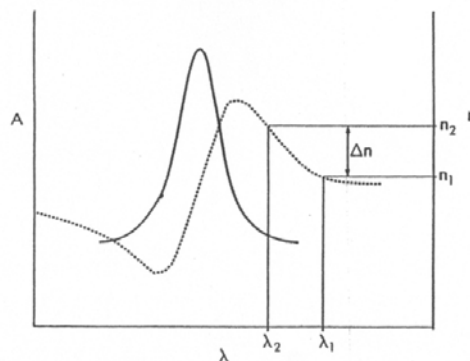


Figura 4.4 – Assorbimento ottico e dispersione dell'indice di rifrazione in un tipico materiale NLO organico (adattato da Prasad [1])

Nell'espressione della differenza di fase si ha

$$(4.3) \quad \Delta\phi = \Delta k l = \frac{2\pi l}{\lambda_2} \Delta n$$

dove $\lambda_2 = \lambda_1/2$ è la seconda armonica. Se non ci fosse dispersione Δn sarebbe nullo a prescindere dalla distanza percorsa nel mezzo. In generale ciò non si verifica ed è impossibile mantenere le condizioni di phase-matching oltre pochi micron. Si definisce pertanto una *lunghezza di coerenza* con l'espressione

$$(4.4) \quad l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_2}{2(n_{2\omega} - n_\omega)} = \frac{\lambda_1}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}$$

corrispondente al cammino ottico per il quale il rendimento di conversione è massimo. Per $l < l_c$ l'energia fluisce dalla fondamentale alla seconda armonica che cresce di intensità. Quando $l > l_c$ la seconda armonica cede energia alla fondamentale fino ad annullarsi per $l = 2l_c$. Questo ciclo si ripete con andamento sinusoidale lungo tutto il mezzo non lineare (figura 4.5 C). Poiché la lunghezza di coerenza dei materiali è in genere troppo corta per ottenere una significativa conversione di potenza dalla frequenza fondamentale a quella armonica, spesso si ricorre alla cosiddetta tecnica del *quasi-phase-matching* [107]. Esso consiste nell'invertire il flusso di energia nelle regioni in cui l'intensità della seconda armonica decresce modulando spazialmente il segno del coefficiente non lineare del mezzo d . Ciò può essere realizzato ad esempio invertendo la direzione di poling nel materiale ogni lunghezza di coerenza lungo il percorso della radiazione (figura 4.6). Il risultato è che in ogni segmento del materiale si ha interferenza costruttiva (figura 4.5 B) e l'intensità della seconda armonica cresce in maniera analoga, ma con un'efficienza ovviamente minore, rispetto ad una condizione ideale di phase-matching (figura 4.5 A).

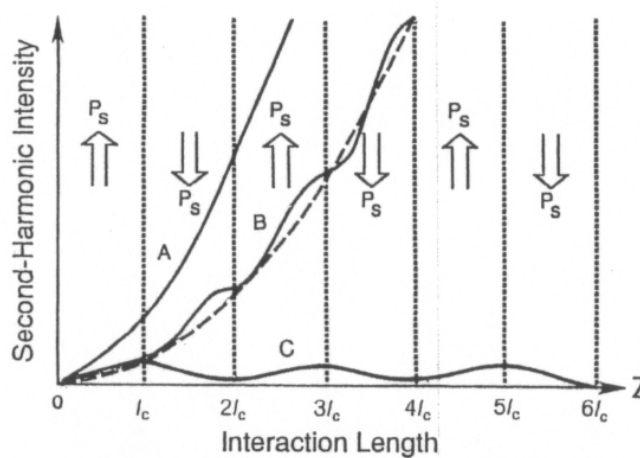


Figura 4.5 – Andamento dell'intensità di seconda armonica in funzione della lunghezza di coerenza in tre casi: processo phase-matched (A), processo in un sistema polato periodicamente in direzioni opposte alternate (B) e in un processo non phase-matched (C) (adattato da Prasad [1])

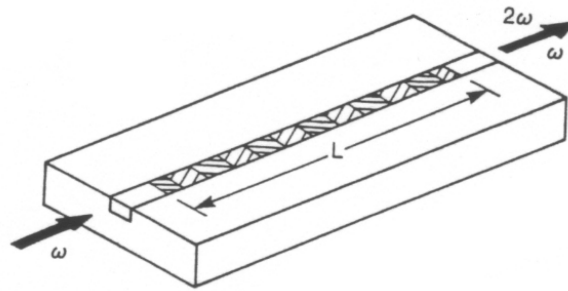


Figura 4.6 – Schema di una guida d'onda per raddoppio di frequenza. Il materiale è polato periodicamente per raggiungere le condizioni di quasi-phase-matching.

Uno schema alternativo più semplice da realizzare e molto utilizzato è quello di rimuovere la non-linearità nelle zone in cui il flusso energetico è sfavorevole, creando un pattern alternato di zone polate in direzione opposta oppure polate e non polate (figura 4.6). Alcune delle tecniche maggiormente utilizzate a tale scopo sono il poling periodico [108-111], il photobleaching [112] e l'ablazione laser [113].

4.3 – Effetto elettro-ottico o effetto Pockels

Come è stato mostrato nel capitolo I, quando un materiale non lineare è sottoposto ad un campo elettrico statico o quasi elettrostatico, come ad esempio una radiazione elettromagnetica a bassissima frequenza, le proprietà del secondo ordine del materiale possono essere modificate. In particolare l'effetto risultante è la variazione dell'indice di rifrazione, che cambia linearmente con il campo applicato. Questo fenomeno viene definito effetto elettro-ottico o effetto Pockels e può essere visto anche come un processo a tre onde di cui una a frequenza zero, come espresso nell'argomento della relativa suscettività del secondo ordine $\chi^{(2)}(-\omega;\omega,0)$. La relazione che lega il coefficiente elettro-ottico r al coefficiente non lineare del secondo ordine (relativo al fenomeno SHG) d è

$$(4.5) \quad r = -\frac{4\pi}{n^4} d$$

L'effetto Pockels è uno dei fenomeni tecnologicamente più importanti per le applicazioni dei materiali non lineari. Esso trova applicazione nei dispositivi di modulazione della luce come l'interferometro di Mach-Zender [114], descritto nei paragrafi successivi.

4.4 – Guide d'onda

Nei dispositivi optoelettronici i materiali NLO vengono utilizzati sottoforma di guide d'onda, le quali offrono una serie di vantaggi rispetto ad un mezzo *bulk*. Una guida d'onda è un mezzo in cui la propagazione dell'onda è confinata in una o due dimensioni e le dimensioni del confinamento sono comparabili alla lunghezza d'onda della radiazione. In generale è costituita da una regione centrale, detta *core*, che ha un indice di rifrazione maggiore del mezzo circostante, detto *cladding* (figura 4.7). Una radiazione in ingresso con un angolo di incidenza molto basso ed inferiore all'angolo critico di riflessione totale viene riflessa dalle pareti e si propaga lungo la guida senza disperdersi.

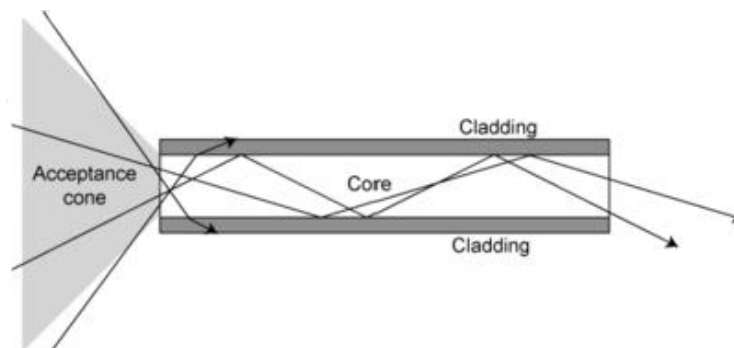


Figura 4.7 – Propagazione di un'onda in una guida

Come si è detto, i processi non lineari richiedono elevate intensità di radiazione, cioè un alto rapporto potenza/superficie irraggiata. Per ottenere tale intensità in un mezzo *bulk* è necessaria una forte focalizzazione del raggio laser, che comporta una diminuzione della distanza lungo la quale è possibile mantenere un'alta densità di potenza. Di conseguenza si sacrifica la lunghezza di interazione, dal cui quadrato dipendono molti processi non lineari. Al contrario in una guida d'onda il forte confinamento, dell'ordine della lunghezza d'onda della radiazione, fa sì che la superficie di irraggiamento sia molto ridotta ($\pi\lambda^2$ nel caso del confinamento bidimensionale di una fibra) e quindi la densità di irraggiamento molto elevata. Inoltre un'onda guidata si propaga senza modificare il proprio profilo, poiché la distanza di propagazione dipende solo dalle perdite dovute ad assorbimento e scattering del mezzo. Pertanto, nel caso di guide a bassa perdita, queste distanze possono variare dai millimetri ai centimetri, nel caso di guide per ottiche integrate, dai metri ai chilometri, nel caso delle fibre ottiche. Alcuni esempi di guide d'onda sono riportati in figura 4.8.

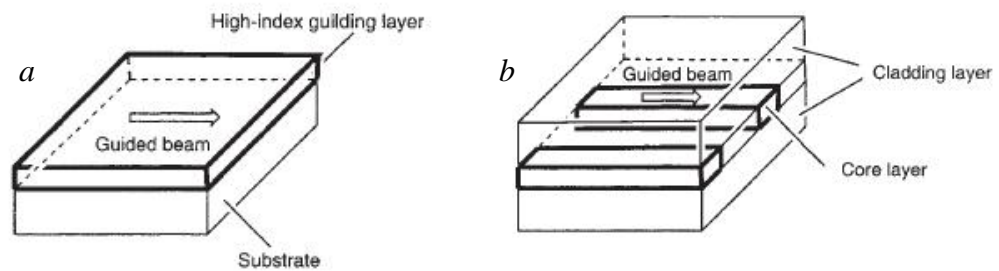


Figura 4.8 – Esempi di guide d’onda: guida d’onda planare (a) e guida d’onda a canale (b)

4.5 – Modulatore di radiazione

4.5.1 – Interferometro di Mach-Zehnder

La modulazione della luce è legata ad un cambiamento dell’indice di rifrazione di un mezzo non lineare che viene indotto mediante un controllo esterno. Il principio della modulazione sta nello sfasamento indotto nella propagazione di un segnale ottico di input mediante applicazione di un campo elettrico che porta appunto alla modulazione del segnale ottico di output. Diversi dispositivi possono essere utilizzati in varie configurazioni per modificare intensità, polarizzazione, frequenza di una radiazione. Uno di questi è l’interferometro di Mach-Zehnder [114], riportato in figura 4.9.

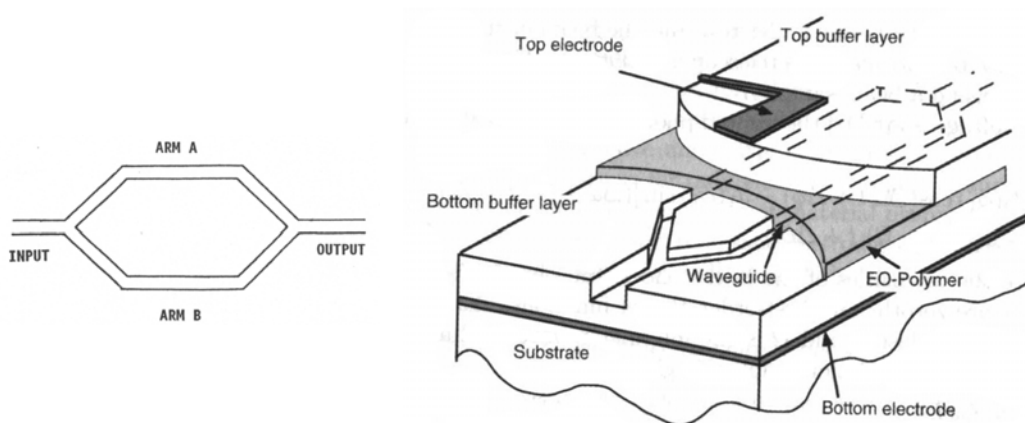


Figura 4.9 – Schema e riproduzione di un interferometro di Mach-Zehnder

Nella configurazione base un raggio ottico di input I_m entra nella guida d’onda costituita dal mezzo non lineare e viene diviso in due parti che viaggiano attraverso i due bracci A e B della guida. Ad uno dei bracci viene applicato un campo elettrico mediante una tensione applicata a due elettrodi posti ai lati del braccio. A causa della variazione

dell'indice di rifrazione, in questo braccio l'onda si propaga con velocità differente rispetto al braccio parallelo. Pertanto quando le due onde si ricombinano in uscita si trovano sfasate e l'intensità in uscita sarà data dalla relazione

$$(4.6) \quad I_{out} = I_{in}(1 + M \cos \Delta\phi)$$

dove M è il fattore di modulazione e $\Delta\phi$ la differenza di fase. Quest'ultima viene definita dalla relazione (4.3) che può essere scritta

$$(4.7) \quad \Delta\phi = \frac{2\pi\Delta nL}{\lambda} = \frac{\pi n^3 rEL}{\lambda}$$

dove L è lo spessore del materiale ed E il campo elettrico applicato. Per indurre un dato sfasamento la tensione richiesta dipende dal valore del coefficiente elettro-ottico. In molte configurazioni di un modulatore è richiesto uno sfasamento di π , al quale cioè l'interferenza tra i raggi è distruttiva e l'intensità in uscita è nulla. Per confrontare le performance di un materiale o di un modulatore quindi spesso si utilizza proprio la tensione richiesta per indurre uno sfasamento di π , V_π , che misura la forza della non-linearità. Maggiore è la non-linearità del secondo ordine, migliore la performance del dispositivo poiché più bassa è la tensione π richiesta. In genere nei modulatori integrati con circuiti semiconduttori è richiesta una tensione π inferiore a 6 V mentre nei modulatori che operano come convertitori analogico-digitale nei nodi di comunicazione mediante fibra ottica è richiesta una tensione di 1 V o inferiore [41].

4.5.2 – Modulatori spaziali

I modulatori spaziali di luce sono dispositivi che consentono di trasferire un'informazione da una radiazione all'altra e trovano diverse applicazioni nel processing dei segnali ottici. In questi dispositivi (figura 4.10) un raggio recante l'informazione, come un pattern spaziale, incide su un materiale fotoconduttore come il silicio amorfo. L'interazione genera un pattern di portatori di carica che viene intrappolato tra lo strato fotoconduttore ed il filtro della radiazione. Questo pattern crea gradienti di campo elettrico nel film di materiale elettro-ottico adiacente, inducendovi una modulazione spaziale dell'indice di rifrazione. Un secondo raggio dalla parte opposta del film può essere usato per leggere l'informazione contenuta nel film, acquisendo uno sfasamento proporzionale alla modulazione. Un dispositivo del genere opera come un convertitore intensità-fase.

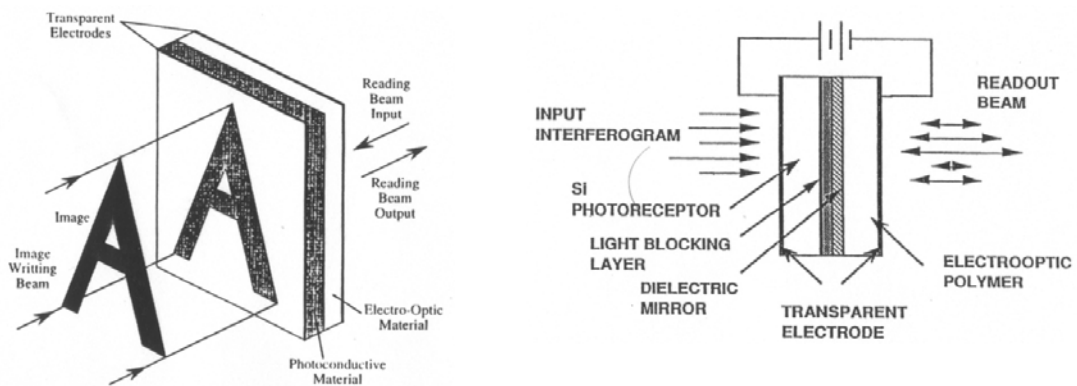


Figura 4.10 – Schema di funzionamento di un modulatore spaziale (adattato da Gebremichael [8] e da Prasad [1])

4.6 – Switch ottici

Altre importanti applicazioni dei materiali non lineari sono gli switch ottici ed i limitatori ottici. Concettualmente uno switch ottico è un dispositivo in cui esiste una relazione non lineare tra un input ottico ed il corrispondente output. L'azione di switch consiste nel passaggio della potenza del raggio in uscita da un livello basso ad uno alto o viceversa. Questo passaggio avviene al di sopra di un valore critico dell'intensità e può essere sfruttato per associare ai due regimi di intensità i valori di 0 (spento) e 1 (acceso). Alternativamente uno switch può essere utilizzato per la protezione di sensori grazie alla capacità di ridurre l'intensità di un raggio in ingresso che si trova oltre la soglia critica ad un valore al di sotto di una determinata soglia di danneggiamento (figura 4.11 A). Infine, un'ulteriore configurazione di uno switch è quella del limitatore ottico, in cui il livello di output viene mantenuto stabile ad una soglia di sicurezza quando l'input supera il valore critico (figura 4.11 B).

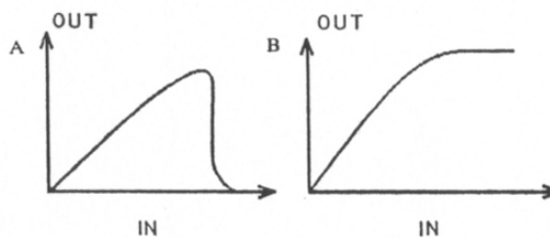


Figura 4.11 – Relazione input-output per uno switch ottico (A) ed un limitatore ottico (B) (adattato da Prasad [1])

4.7 – Materiali NLO organici ed inorganici nei dispositivi

I dispositivi visti finora, in particolare i modulatori elettro-ottici, hanno un'importanza fondamentale per le moderne applicazioni nei campi dell'informatica e delle telecomunicazioni. Attualmente il materiale non lineare maggiormente utilizzato è il niobato di litio, che ha un coefficiente elettro-ottico pari a 35 pm/V e consente il raggiungimento di tensioni π dell'ordine di 5 V. Affinché un materiale organico possa competere per l'uso in dispositivi con basse V_π sarebbe necessario un coefficiente elettro-ottico almeno uguale o superiore. In realtà i materiali organici hanno altri vantaggi che li rendono preferibili al niobato di litio per alcune applicazioni anche se il valore di r è inferiore. Uno di questi è senza dubbio una costante dielettrica molto più bassa (circa 3 contro 28 del LiNbO_3) che permettere di raggiungere ampiezze di banda superiori a 120 GHz per un dispositivo di 1 cm. Per confronto un dispositivo con niobato di litio delle stesse dimensioni mostra una larghezza di banda inferiore a 10 GHz.

In realtà, utilizzando particolari configurazioni, sono stati raggiunti anche i 90 GHz, ma dispositivi del genere hanno un'efficienza di modulazione più bassa e richiedono quindi una maggiore tensione π . Il motivo di questa grossa differenza di banda è che sia l'indice di rifrazione che la costante dielettrica in un materiale organico sono determinate dagli elettroni π , a differenza di un cristallo inorganico. Di conseguenza l'onda ottica e quella elettrica si propagano lungo distanze significative (dell'ordine dei centimetri) con la stessa velocità e quindi interagiscono senza sfasarsi. Inoltre questa lunga distanza di interazione permette anche di minimizzare la tensione π richiesta. Poiché l'efficienza dello sfasamento in un modulatore è proporzionale a $n^3 r$ (equazione 4.7), spesso si utilizza una figura di merito data dall'espressione

$$(4.8) \quad F_m = \frac{n^3 r}{\varepsilon}$$

Proprio grazie ai valori sensibilmente inferiori della costante dielettrica i sistemi polimerici hanno in genere figure di merito ben più alte (circa 100) rispetto al niobato di litio (circa 10). Infine, un altro grande vantaggio dei materiali organici è la facilità di lavorazione che consente un'integrazione con elettroniche a semiconduttore molto più semplice del niobato di litio, che richiede invece connessioni molto più complicate [115-116].

In tabella 4.1 è riportato un confronto fra le performance di materiali classici e a base polimerica. Sebbene attualmente non ci sia una commercializzazione significativa di

dispositivi a base polimerica (figura 4.12), grazie agli sforzi della ricerca in questo campo la situazione sta cambiando rapidamente e si prevede una forte espansione di questo mercato per il prossimo futuro.

Parameters	EO polymer		LiNbO ₃		GaAs
	Current	Future	Shelf	Lab	Shelf
V π (V)	3.5-5	1-3	5-7	2-5	5-7
P π (dBm)	15-18	4-13	>32	12-18	>24
V π L (Vcm)	8-10	5	10	10	>10
Bandwidth (GHz)	40	65-110	18-20	30-70	50
Insertion loss (dB)	12-14	6-9	3-5	3-5	9-12
Max. storage temp. (°C)	60-90	70-100	90 °C pkg limit	NA	80 °C pkg limit
Max. optical power (mW)	NA	NA	250	NA	30
Stability	NA	NA	small drift	low drift	low drift
Cost (1 unit)	NA	NA	\$6500	NA	\$17,000

Tabella 4.1 – Confronto fra performance di materiali NLO (adattato da Dalton [41])



Figura 4.12 – Esempio di modulatore elettro-ottico a base polimerica

Capitolo 5

Presentazione dell'attività sperimentale

Nei capitoli precedenti sono state descritte le caratteristiche che deve possedere un materiale organico per mostrare attività ottica non lineare del secondo ordine ed analizzate le problematiche connesse alla progettazione, realizzazione ed utilizzo. Si è visto che il primo passo consiste nel concepire la struttura di una molecola in modo che essa coniughi ad una elevata attività una buona stabilità termica e chimica ed una forma che la agevoli il più possibile durante il processo di orientamento. La scelta della matrice polimerica ospitante è poi un problema di importanza non secondaria ma determina le proprietà del materiale finale, su tutte la stabilità temporale del poling, parametro critico per la valutazione delle performance di un materiale NLO del secondo ordine e discriminante per un suo eventuale utilizzo all'interno di dispositivi elettro-ottici.

Seguendo questo schema il lavoro di ricerca svolto in questo ciclo di dottorato ha avuto come obiettivo la realizzazione di materiali polimerici NLO del secondo ordine con elevata attività e capaci di stabilizzare l'ordine polato. La prima parte del lavoro è dedicata alla realizzazione e caratterizzazione chimico-fisica di unità cromoforiche di tipo monodimensionale e dei relativi polimeri. Partendo da alcuni modelli di strutture molecolari di base sono state operate opportune modifiche sia allo scheletro coniugato che ai gruppi periferici con lo scopo di valutare da un lato l'impatto sulla risposta non lineare del secondo ordine delle modifiche al sistema π , dall'altro la possibilità di stabilizzare l'orientamento dei cromofori nella matrice sfruttando opportune funzioni presenti come pendagli laterali della

molecola. La seconda parte del lavoro è dedicata alla caratterizzazione ottica di alcuni dei materiali NLO sintetizzati, consistita nella messa a punto dell'apparato e delle migliori condizioni di poling per l'ottimizzazione della risposta non lineare del secondo ordine nonché della sua stabilità nel tempo. I materiali utilizzati possono distinguersi in due tipologie differenti:

- Materiali organici contenenti metalli, ottenuti innestando complessi di metalli di transizione con leganti organici su matrici polimeriche preformate.
- Materiali organici classici, ottenuti dalla polimerizzazione di cromofori organici.

5.1 - Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica

I composti preparati in questo lavoro sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico sfruttando le seguenti tecniche e strumentazioni:

- ***Spettrometria di Risonanza Magnetica Nucleare Protonica (¹H-NMR)***

L'identità dei composti sintetizzati è stata verificata mediante analisi NMR protonica utilizzando Spettrometri Varian operanti a 20 MHz, 300 MHz o 400 MHz del Centro Interdipartimentale di Metodologie Chimico-Fisiche dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II". Questo tipo di analisi ha anche consentito la stima della purezza dei campioni analizzati e, per alcuni polimeri, le percentuali effettive di cromoforo presenti.

- ***Osservazione al Microscopio Ottico***

L'osservazione della natura dei campioni (cristallinità, riconoscimento di mesofasi, isotropia ottica) e del loro comportamento durante il riscaldamento (transizioni di fase, decomposizioni) è stata effettuata utilizzando un microscopio polarizzatore Zeiss Axioscop fornito di microfornetto con programmatore di temperatura FP90 Mettler.

- ***Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)***

Le temperature e le entalpie di transizione di fase sono state determinate utilizzando un calorimetro differenziale Perkin Elmer Pyris con una velocità di riscaldamento di

10 °C/min ed in atmosfera di azoto. La taratura dello strumento è stata eseguita su un campione di Indio di purezza 99,99%.

- ***Analisi Termogravimetrica (TGA)***

La stabilità dei campioni è stata valutata facendo uso di una apparecchiatura TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. Le misure sono state eseguite in atmosfera di aria con una velocità di scansione di 20 °C/min. Questo tipo di analisi ha anche consentito la determinazione del contenuto di metallo per i campioni contenenti rame e palladio.

- ***Diffrazione di Raggi X***

Spettri di diffrazione dei raggi X sono stati eseguiti a temperatura ambiente su campioni in polvere dei polimeri sintetizzati per valutare la presenza di fasi cristalline. Gli spettri sono stati registrati su lastra fotografica piana e la radiazione utilizzata è la CuK α (1.5418 Å). Lo studio strutturale dei cristalli di alcuni cromofori modello è stato realizzato secondo i metodi standard di diffrazione automatica adoperando un diffrattometro MACH 3 Nonius del Centro Interdipartimentale di Metodologie Chimico-Fisiche dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II". La radiazione utilizzata è la MoK α (0.7107 Å).

- ***Spettrofotometria UV-Vis***

La caratterizzazione UV-Vis dei composti a basso peso molecolare, dei polimeri in polvere e dei film polimerici è stata effettuata utilizzando uno Spettrofotometro Jasco V-560 a temperatura ambiente e con una velocità di scansione di 200 nm/min.

- ***Viscosimetria***

Misure di viscosità inerente sono state eseguite su soluzioni dei polimeri ad una concentrazione di 0.500 g/dL utilizzando un viscosimetro di Ubbelohde.

- ***Spin Coating***

I polimeri sono stati ottenuti in forma di film sottili mediante la tecnica dello spin coating. L'apparecchiatura utilizzata è uno spin coater Model P6700 SCS.

- **Misure di spessore**

Lo spessore di film polimerici utilizzati per la caratterizzazione ottica non lineare è stato misurato utilizzando un profilometro KLA Tencor Alpha-Step IQ.

5.2 - Tecniche di caratterizzazione ottica non lineare

La valutazione dell'attività ottica non lineare dei cromofori e di alcuni polimeri sintetizzati è stata effettuata mediante misure di generazione di seconda armonica, sfruttando la tecnica EFISH per i cromofori modello e la tecnica delle frange di Maker nel caso di film polimerici orientati sottoposti a corona poling.

5.2.1 – Tecnica EFISH

La tecnica EFISH (Electric Field-Induced Second Harmonic generation) viene utilizzata per determinare il valore di β di una molecola mediante misure su liquidi o soluzioni. Essa consiste nell'applicare un forte campo elettrico alla soluzione in modo da indurre le molecole in essa contenute ad orientarsi in direzione del campo, analogamente a quanto avviene nel poling. La parziale rimozione del disordine orientazionale tipico di un liquido riduce la simmetria del mezzo, il quale manifesterà una risposta non lineare del secondo ordine se investito da un'intensa radiazione elettromagnetica. In figura 5.1 è riportato lo schema generale di un esperimento EFISH.

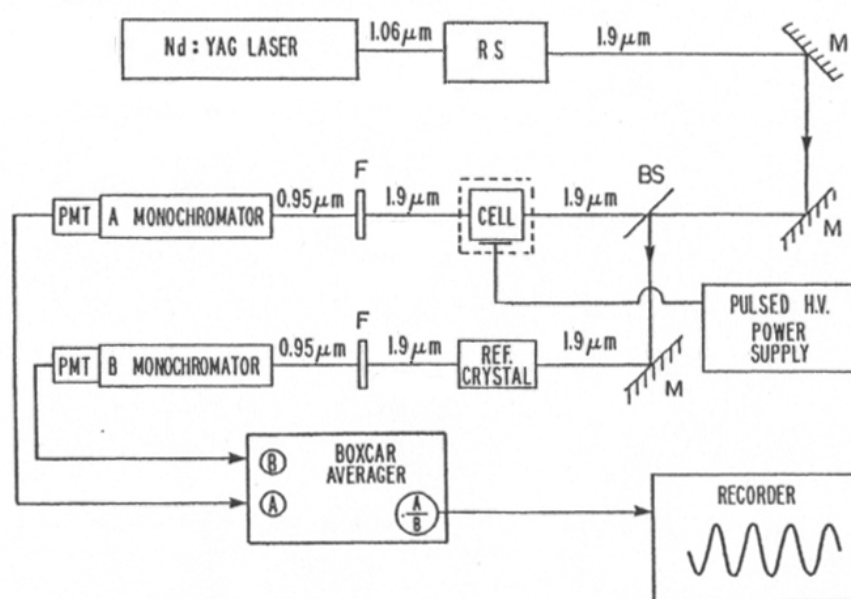


Figura 5.1 – Diagramma schematico di un apparato sperimentale per la misura dell'iperpolarizzabilità mediante tecnica EFISH.

Nello schema viene utilizzata una sorgente laser Nd:YAG a $1.06 \mu\text{m}$ che viene portata a $1.9 \mu\text{m}$ passando attraverso un Raman Shifter. In genere si utilizza un generatore di alta tensione pulsato in grado di produrre impulsi nel range 0-10 KV che vengono sincronizzati con gli impulsi del laser. Questa procedura è essenziale per l'esperimento poiché gli impulsi, a differenza di una corrente statica, contribuiscono a minimizzare problemi legati ad elettrolisi o polarizzazione della cella. La radiazione passa anche attraverso una cella di riferimento costituita da quarzo o da un altro materiale non lineare. Il segnale di seconda armonica proveniente da questa sezione viene confrontato con quello del campione per evitare errori dovuti a fluttuazioni nell'intensità della sorgente. In particolare il rapporto tra i due segnali è indipendente dall'intensità del laser per una data lunghezza della cella e viene utilizzato nell'analisi dei dati. La cella per il campione è costituita da due rettangoli di vetro posizionati ad un angolo α tra essi e da due elettrodi posizionati sopra e sotto le superfici di vetro (figura 5.2).

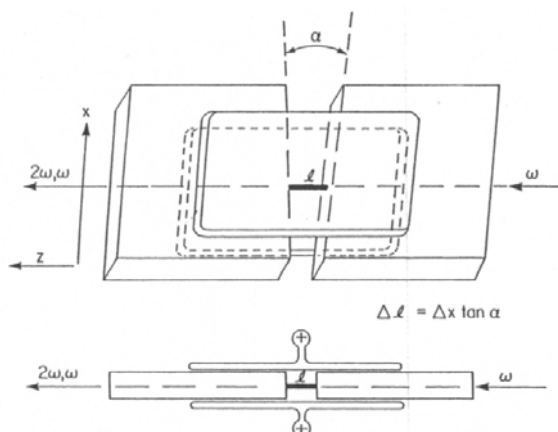


Figura 5.2 – Vista dall'alto e laterale di una cella usata per le misure EFISH (adattato da Prasad [1]).

L'esperimento viene condotto dirigendo la sorgente a frequenza ω attraverso la cella in presenza del campo e traslando la cella in direzione x . Questo movimento produce una variazione del cammino ottico Δl data dalla relazione

$$(5.1) \quad \Delta l = \Delta x \tan \alpha$$

La seconda armonica viene registrata in funzione di questa variazione. La necessità di utilizzare questa geometria è legata allo sfasamento che si crea tra l'onda fondamentale e la seconda armonica mentre si propagano attraverso il mezzo. Infatti, come evidenziato nel capitolo precedente, a causa della dispersione dell'indice di rifrazione alla fondamentale ed

alla seconda armonica, le due onde si propagano a diversa velocità. Durante il cammino l'energia fluisce tra le due onde a seconda della differenza di fase finché l'interazione non lineare finisce, ad esempio sul bordo della cella. Variando in modo costante la lunghezza della cella l'intensità della seconda armonica passerà da un massimo di interferenza costruttiva ad uno di interferenza distruttiva, con un andamento oscillatorio riportato in figura 5.3.

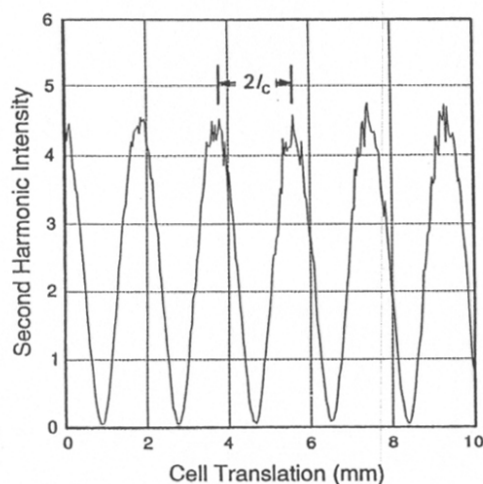


Figura 5.3 – Pattern di frange ottenuto per il cloroformio. La spaziatura tra le frange è pari al doppio della lunghezza di coerenza (adattato da Prasad [1])

In assenza di assorbimento l'intensità della seconda armonica è data dalla relazione

$$(5.2) \quad I(2\omega) = 2I_m \sin^2 \frac{\Delta\phi}{2}$$

dove I_m è l'intensità massima misurata ed è proporzionale a $(\mu_z\beta_z)^2$. Pertanto calibrando l'intensità in uscita con un campione a coefficiente non lineare noto (quarzo) è possibile risalire al valore di $\mu_z\beta_z$.

5.2.2 – Misure di SHG e tecnica delle frange di Maker

Film di polimeri orientati mediante corona poling sono stati sottoposti a misure di generazione di seconda armonica sfruttando la tecnica delle frange di Maker. La descrizione dettagliata della tecnica e degli apparati sperimentali di poling e di misura SHG è riportata nel Capitolo 9.

Capitolo 6

Complessi di Cu(II) e Pd(II) con proprietà NLO del secondo ordine

6.1 – Introduzione

Una particolare categoria di cromofori per l'ottica non lineare del secondo ordine è quella in cui un legante organico funge da complessante nei confronti di un metallo. Recentemente sono stati ideati sistemi di questo tipo dal gruppo di ricerca presso cui questo lavoro è stato svolto [117-120]. In particolare leganti costituiti da speciali N-salicilidene-N'-aroididrazine sono in grado di coordinare ioni di alcuni metalli di transizione come Cu(II) e Pd(II) dando vita a complessi particolarmente stabili. In figura 6.1 se ne riporta lo schema generale

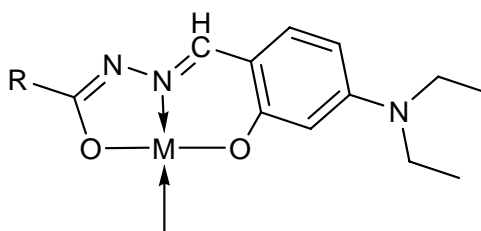


Figura 6.1 – Schema di un complesso NLO-foro

Il metallo si inserisce nel sito di coordinazione del legante organico costituito dai due atomi di ossigeno carichi negativamente e dall'atomo di azoto che partecipa alla complessazione con il suo doppietto elettronico, dando vita ad una struttura a geometria planare. La formazione di una tale struttura è subordinata alla natura del metallo che, nel caso di Cu(II), Pd(II) e Ni(II) ben si presta ad accogliere un intorno di coordinazione di questo tipo forzando lo scheletro organico in un arrangiamento coplanare. La coordinazione

del metallo determina l'acquisizione da parte del legante delle caratteristiche strutturali necessarie affinché sia in grado di mostrare una significativa risposta non lineare del secondo ordine. Infatti, come viene mostrato in figura 6.2 il legante organico non complessato presenta una struttura donatore/accettore tipica di una molecola NLO (R in questo caso contiene il gruppo accettore) ma la coniugazione del sistema π è interrotta a livello del legame ammidico e limitata quindi solo alla possibilità di una tautomeria con la forma enolica. Solo in seguito all'inserimento del metallo la coniugazione viene estesa in modo definitivo tra i gruppi donatore ed accettore, acquistando le caratteristiche per potersi definire cromoforo NLO. La formazione di un sistema rigido, inoltre, contribuisce in modo determinante al miglioramento delle proprietà di stabilità chimica e termica della molecola.

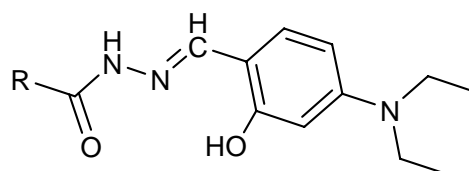


Figura 6.2 – Legante organico precursore del complesso

La complessazione del metallo da parte di una molecola di legante non è sufficiente a completare la sfera di coordinazione, in particolare per Cu(II), Pd(II) e Ni(II). E' stato osservato [118] che quando la reazione di complessazione viene effettuata in solventi non fortemente donatori si ottiene come prodotto una specie dimerica di formula generale $(ML_n)_2$, in cui la sfera di coordinazione del metallo si completa mediante coordinazione reciproca di due frammenti, come illustrato in figura 6.3.

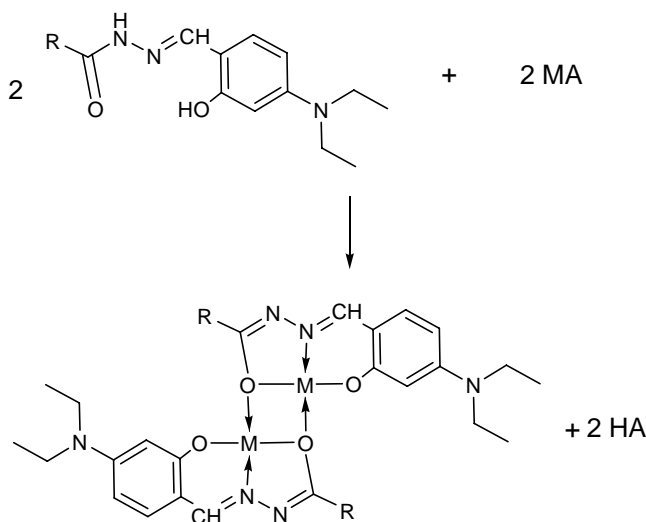


Figura 6.3 – Schema di sintesi di un complesso dimerico

A differenza di un frammento isolato, una struttura del genere presenta evidentemente un centro di inversione e non mostra quindi alcuna attività NLO del secondo ordine. Tuttavia un gruppo esterno fortemente donatore può rompere questa struttura e subentrare come agente complessante per completare la coordinazione e formare un frammento mononucleare NLO attivo (figura 6.4).

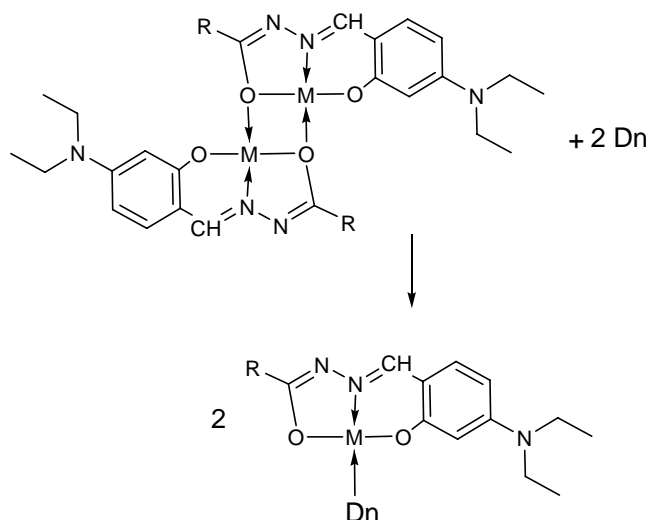
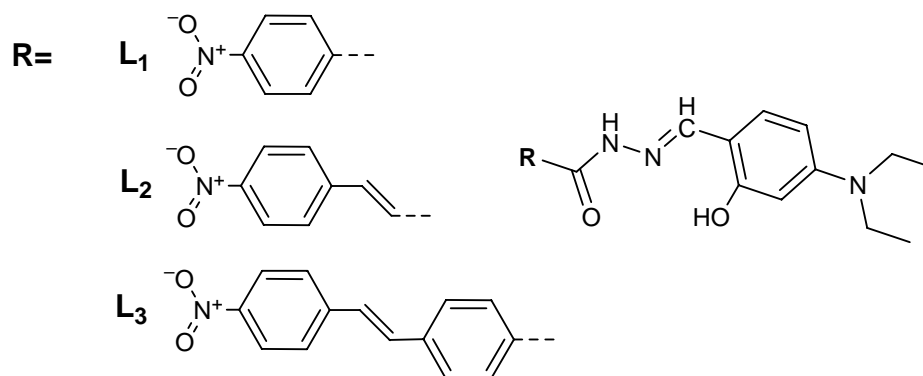


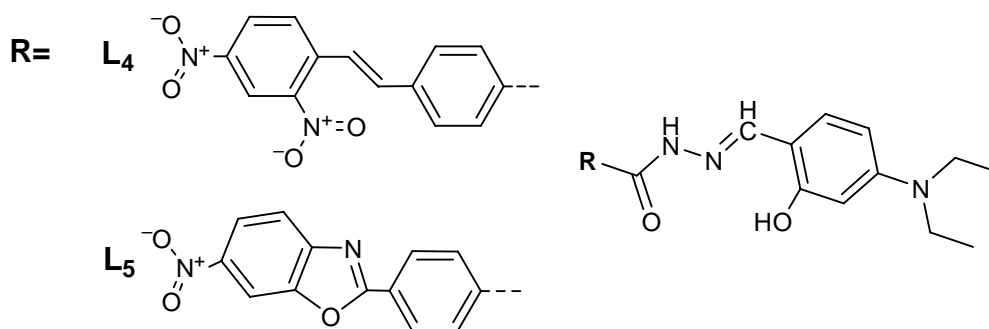
Figura 6.4 – Schema di sintesi di un complesso mononucleare

Questa reazione può essere sfruttata, come si vedrà in seguito, per innestare questi cromofori su matrici polimeriche preformate contenenti gruppi laterali donatori per ottenere polimeri NLO di tipo side-chain aventi ottime proprietà. Una delle caratteristiche di questi cromofori è la possibilità di poter studiare gli effetti sulla risposta non lineare del secondo ordine sia modificando il metallo che la natura del ponte coniugato.

Un primo lavoro [118] su queste molecole ha messo in evidenza l'effetto della lunghezza del ponte coniugato sull'attività NLO. I primi leganti sintetizzati avevano le strutture riportate in figura 6.5. E' stato osservato come passando dal legante L_1 a L_2 il valore di $\mu\beta$ raddoppia sia per il cromoforo contenente Cu(II) che per quello contenente Pd(II). Allungando ulteriormente il sistema coniugato (L_3) si è osservato invece che il valore di $\mu\beta$ aumenta di poco con Cu(II) mentre resta praticamente invariato con Pd(II). Questo comportamento è stato spiegato considerando che nel caso del legante L_2 viene a crearsi una catena polienica centrale contenente 3 doppi legami in successione che dà un forte impulso alla delocalizzazione elettronica. L'inserimento di un anello benzenico da un lato contribuisce ad incrementare il momento di dipolo della molecola μ ma dall'altro ha l'effetto di rompere il sistema polienico centrale sfavorendo la delocalizzazione elettronica con la sua energia di stabilizzazione aromatica.


 Figura 6.5 – Schema dei leganti L_1 , L_2 , L_3

In un lavoro successivo [119] sono stati messi in risalto anche gli effetti della modifica del gruppo accettore e dell'inserimento di eterocicli aromatici all'interno dello scheletro coniugato sull'attività NLO della molecola, realizzando due leganti aventi le seguenti strutture:


 Figura 6.6 - Schema dei leganti L_4 , L_5 .

Si è visto come l'inserimento di un ulteriore gruppo nitro in posizione meta rispetto a quello presente sul legante L_3 non comporta alcun miglioramento dell'attività non lineare. Al contrario il valore di $\mu\beta$ subisce una diminuzione sensibile con entrambi i metalli, probabilmente a causa dell'ingombro sterico del secondo gruppo nitro che contribuisce a distorcere la molecola rendendola meno planare. Al contrario l'inserimento di un gruppo benzossazolico è in grado di aumentare fortemente la risposta non lineare della molecola facendo raddoppiare il valore di $\mu\beta$ (circa $3000 \cdot 10^{-48}$ esu) per il cromoforo contenente Pd(II) rispetto al legante L_3 . Purtroppo un grosso svantaggio di questa molecola è rappresentato dalla sua scarsa solubilità, sia come complesso mononucleare che come dimero. Questo problema, tipico peraltro dei composti benzossazolici, ne penalizza fortemente l'utilizzo,

soprattutto per l'inserimento in una matrice polimerica. Sulla base dei risultati ottenuti si è scelto pertanto di proseguire nello sviluppo di questi cromofori realizzando nuove strutture in cui, anziché tentare di estendere ulteriormente il sistema coniugato, si cercasse di migliorare la delocalizzazione elettronica puntando sull'inserimento di eterocicli aromatici. A tale scopo, in questo lavoro sono state realizzati due leganti aventi le seguenti strutture:

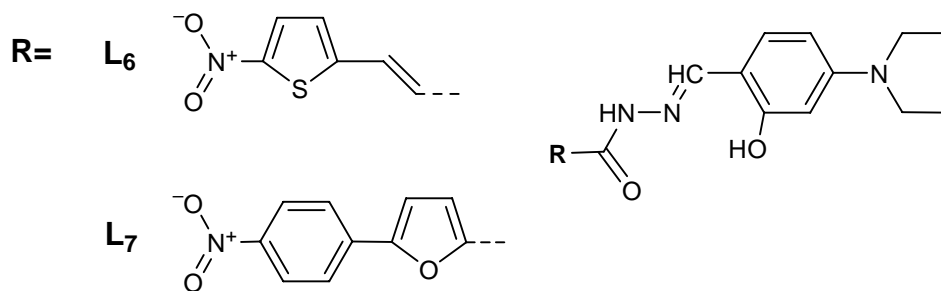


Figura 6.7 - Schema dei leganti L₆, L₇

La preparazione e la caratterizzazione NLO dei complessi di questi leganti con Cu(II) e Pd(II) consente di verificare l'effetto sulla risposta non lineare di due eterocicli aromatici come il tiofene ed il furano, che si ritrovano nelle strutture dei cromofori più attivi noti in letteratura grazie al forte contributo che conferiscono alla mobilità elettronica di una molecola coniugata. Un ulteriore aspetto che è stato indagato in questo lavoro è la possibilità di inserire delle funzioni aggiuntive su alcuni esemplari di leganti utilizzabili per indurre reticolazione nel polimero innestato. Per compiere questa indagine preliminare si è scelto di realizzare due leganti aventi le seguenti strutture:

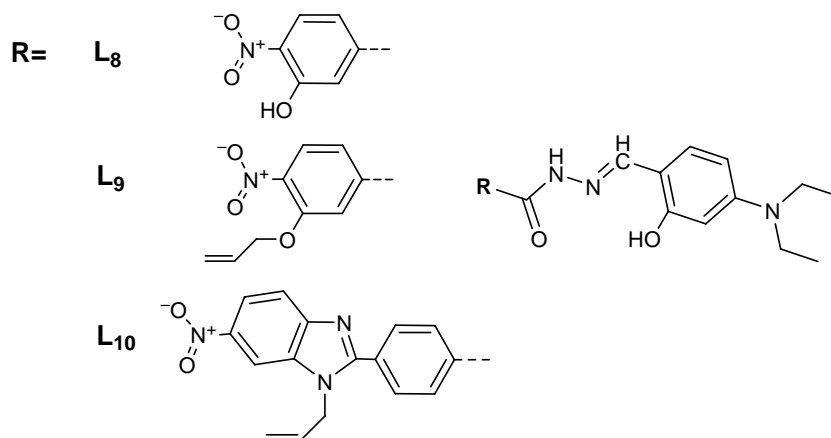


Figura 6.8 - Schema dei leganti L₈, L₉, L₁₀

Il legante L₈ ha una struttura analoga a quella del legante L₁, ma reca un gruppo ossidrilico legato ad un anello benzenico. Questa funzione può essere utile a stabilizzare il

poling mediante formazione di legami idrogeno e di interazioni cromoforo-matrice o utilizzabile direttamente in reazioni con agenti reticolanti, come ad esempio diisocianati. Nel legante L_9 l'ossidrilico è funzionalizzato con un pendaglio allilico. Questa funzione, oltre a migliorare la solubilità del cromoforo, può essere sfruttata per reticolare il polimero in presenza di un iniziatore radicalico. Il legante L_{10} invece ha una struttura analoga a quella del legante L_5 , ma presenta un gruppo benzimidazolico anziché benzossazolico. La presenza di un atomo di azoto al posto dell'ossigeno ha importanti conseguenze sulle proprietà della molecola. Innanzitutto contribuisce a ridurre drasticamente il problema di solubilità legato al gruppo benzossazolico, conservando una buona stabilità termica e chimica [121, 122] e consentendo in maniera agevole l'innesto di quantità significative di cromoforo sulla matrice polimerica. In secondo luogo l'azoto di tipo pirrolico può essere funzionalizzato in maniera analoga al gruppo ossidrilico del legante L_8 mediante alchilazione, ad esempio con un alogenuro allilico. Oltre all'utilizzo di una reazione radicalica si è pensato ad un approccio diverso ed alquanto inesplorato per indurre reticolazione nel materiale NLO, ovvero all'utilizzo di funzioni metiliche di natura acida che, in presenza di un agente reticolante funzionalizzato in maniera opportuna e di un ambiente basico che ne agevoli la deprotonazione, siano in grado di reagire ad esempio con funzioni aldeidiche, portando alla formazione di ponti covalenti fra due cromofori e ad irrigidimento del materiale. Il precursore che è sembrato più adatto alla realizzazione di un legante con funzioni metiliche acide è la molecola di 2,6-dimetil- γ -pirone (figura 6.9)

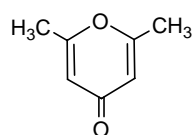


Figura 6.9 – Struttura del 2,6-dimetil- γ -pirone

La funzionalizzazione di questa molecola con un gruppo fortemente attrattore dicianovinile è in grado di aumentare fortemente il carattere acido dei due metili. Uno di essi può essere quindi sfruttato per la sintesi del legante (figura 6.10), mentre l'altro utilizzato in seguito per la reazione di reticolazione.

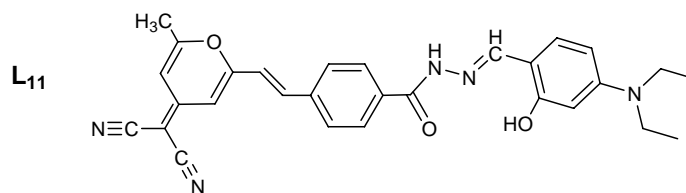


Figura 6.10 - Schema del legante L_{11}

6.2 – Sintesi del legante L_6

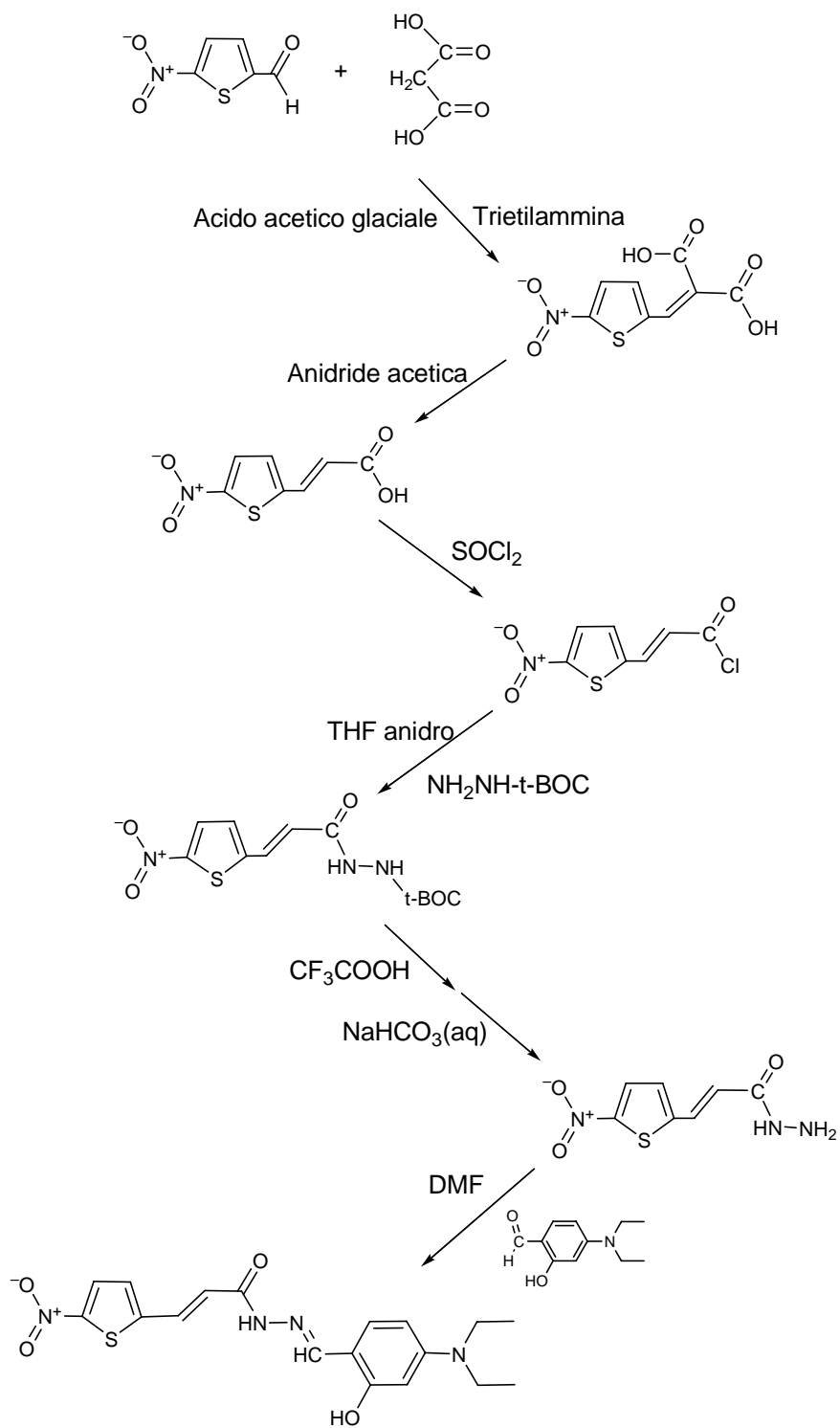


Figura 6.11 – Schema di sintesi del legante L_6

Acido (E)-3-(5-nitrotiofen-2-il)acrilico (a_6)

L'acido (E)-3-(5-nitrotiofen-2-il)acrilico è stato preparato seguendo il metodo descritto da Taniguchi e Kato [123].

(E)-3-(5-nitrotiofen-2-il)acriloil cloruro (b_6)

2.00 g (10.0 mmol) di a_6 vengono trasferiti in un pallone da vuoto. Si aggiungono 30 mL di SOCl₂ e si pone a reagire a riflusso per 30 minuti. Alla fine della reazione il cloruro di tionile viene allontanato sotto vuoto e si isola un solido giallo, utilizzato come tale nella reazione successiva.

(E)-3-(5-nitrotiofen-2-il)acriloil idrazide (c_6)

L'idrazide dell'acido *trans*-3-(5-nitro-2-tienil)acrilico è stata sintetizzata seguendo la procedura generale che passa per un intermedio *tert*-butil carbazato descritta da Gordon et al. [124]. 2.04 g (10.0 mmol) di b_6 vengono disciolti in 20 mL di THF anidro e gocciolati in una soluzione di 2.65 g (20.0 mmol) *tert*-butil carbazato in 20 mL di THF anidro tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente. Dopo 1 ora il solvente viene rimosso isolando un solido di colore marrone cui vengono aggiunti 20 mL di acido trifluoroacetico. La sospensione viene mantenuta a temperatura ambiente sotto agitazione per 2 ore. Successivamente l'acido trifluoroacetico viene rimosso sotto vuoto ed il residuo viene tritato con una soluzione acquosa di sodio idrogeno carbonato al 10%. Si ottiene un solido giallo che viene isolato mediante filtrazione sotto vuoto e lavato con acqua. Il solido viene infine ricristallizzato da acetone/eptano. Resa: 1.16 g (54.3 %). Mp: 202°C con decomposizione.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 4.56 (s, 2H); 6.56 (d, 1H, *J*=15.6 Hz); 7.46 (d, 1H, *J*=4.3 Hz); 7.59 (d, 1H, *J*=15.6 Hz); 8.08 (d, 1H, *J*=4.3 Hz); 9.52 (s, 1H).

***N*-4-dietilamminosalicilidene-*N'*-(E)-3-(5-nitrotiofen-2-il)acriloil idrazina (L_6)**

3.00 g (14.1 mmol) di c_6 e 2.85 g (14.8 mmol) di 4-*N,N*-dietilammino-2-idrossibenzaldeide sono disciolti in 50 mL di DMF all'ebollizione. Dopo 10 minuti la soluzione viene versata in 300 mL di acqua contenenti 8 mL di acido solforico concentrato. Si ottiene un solido rosso scuro che viene isolato per filtrazione e ricristallizzato in 80 mL di DMF all'ebollizione. Resa: 3.52 g (64.4 %). Mp: 216°C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 1.02 (t, 6H, *J*=6.9 Hz); 3.29 (q, 4H, *J*=6.9 Hz); 6.02 (s, 1H); 6.19 (d, 1H, *J*=9.0 Hz); 6.60 (d, 1H, *J*=15.6 Hz); 7.15 (d, 1H, *J*=9.0 Hz); 7.47 (d, 1H, *J*=4.3 Hz); 7.67 (d, 1H, *J*=15.6 Hz); 8.04 (d, 1H, *J*=4.3 Hz); 8.14 (s, 1H); 11.10 (s, 1H); 11.66 (s, 1H).

6.3 – Sintesi del legante L_7

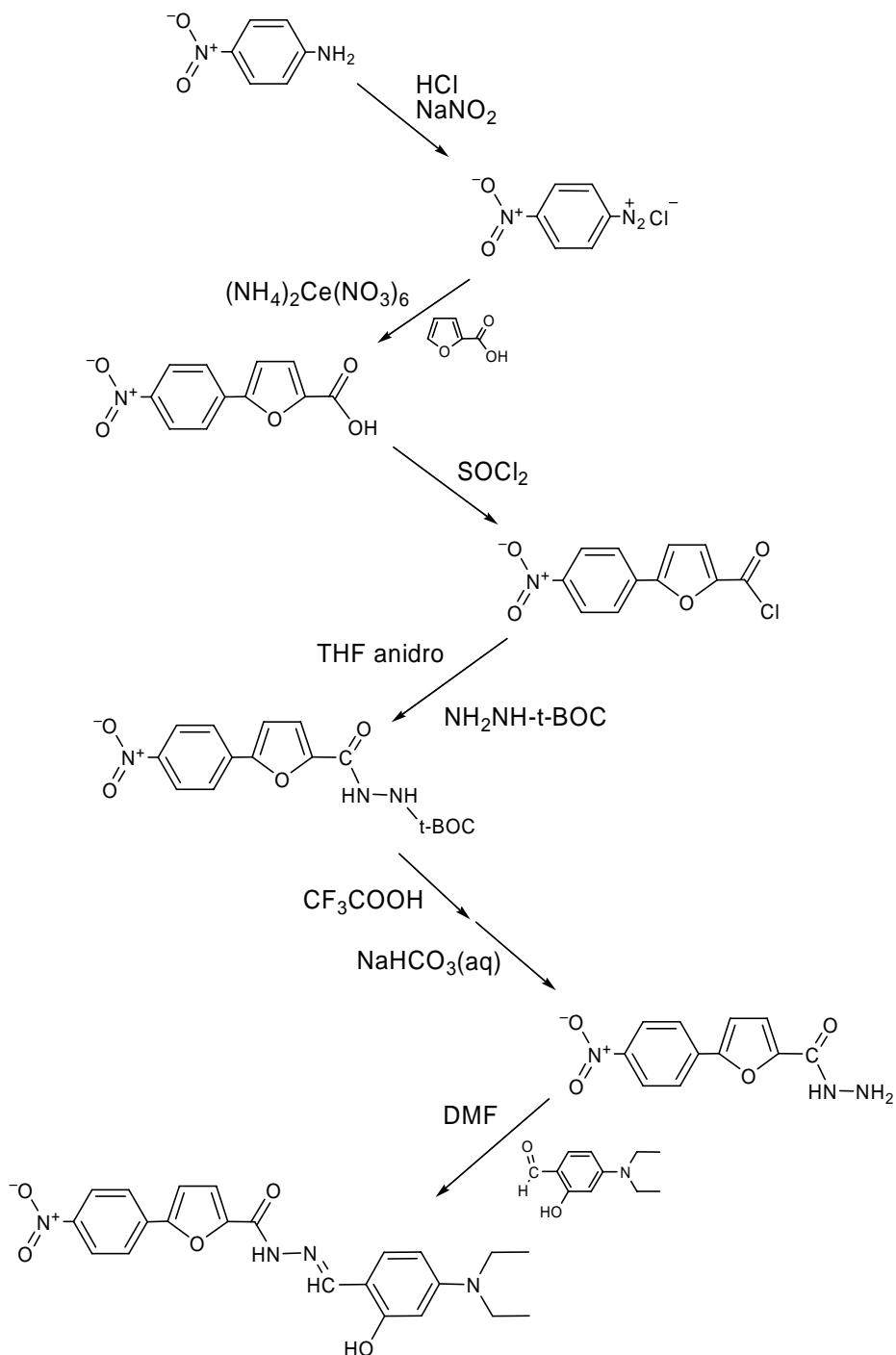


Figura 6.12 – Schema di sintesi del legante L_7

Acido 5-(4'-nitrofenil)-2-furoico (a₇)

1.38 g (10.0 mmol) di 4-nitroanilina vengono sospesi in 125 mL di acqua e si aggiungono 25 mL HCl al 37% in peso ad una temperatura compresa tra 0 e 5°C. Una soluzione contenente 0.720 g (10.4 mmol) di NaNO₂ in 25 mL di acqua viene aggiunta lentamente e sotto agitazione. Dopo 15 minuti si aggiungono alla soluzione 50 mL di acqua contenenti 1,12 g (10.0 mmol) di acido 2-furoico. 10 mL di acqua contenenti 4,00 g (7.30 mmol) di ammonio cerio (IV) nitrato vengono fatti gocciolare e la soluzione è tenuta sotto agitazione per 2 ore a temperatura ambiente. Raffreddando la soluzione ad una temperatura di circa 5°C precipita un solido di colore arancio che viene separato per filtrazione. Il ciclo di raffreddamento viene ripetuto sulle acque madri finché non si ha più precipitazione del solido. La procedura di purificazione prevede il trattamento del solido con una soluzione di KOH in eccesso e la separazione della frazione indisciolta mediante filtrazione. Abbassando il pH della soluzione rimanente si osserva la precipitazione di un solido giallo, che viene ricristallizzato da acetone/eptano. Resa: 70%. Mp: 256°C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.35 (d, 1H, *J*=4.0 Hz); 7.43 (d, 1H, *J*=4.0 Hz); 8.03 (d, 2H, *J*=8.8 Hz); 8.30 (d, 2H, *J*=8.8 Hz).

5-(4'-nitrofenil)-2-furoil cloruro (b₇)

Il 5-(4'-nitrofenil)-2-furoil cloruro viene preparato in modo analogo a quanto visto per il legante L₆. Alla fine della reazione il cloruro di tionile viene allontanato sotto vuoto e si isola un solido giallo, utilizzato come tale nella reazione successiva.

5-(4'-nitrofenil)-2-furoil idrazide (c₇)

La 5-(4'-nitrofenil)-2-furoil idrazide viene sintetizzata seguendo la stessa procedura vista nel caso del legante L₆. Il prodotto che si ottiene è un solido giallo che viene ricristallizzato da acetone/eptano. Resa: 85%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.33 (d, 2H, *J*=2.4 Hz); 8.13 (d, 2H, *J*=8.8 Hz); 8.31 (d, 2H, *J*=8.8 Hz); 9.90 (s, 1H).

N-4-dietilamminosalicilidene-N'-5-(4'-nitrofenil)-2-furoil idrazina (L₇)

La sintesi del legante L₇ è analoga a quella descritta per il legante L₆. Il prodotto ottenuto dalla ricristallizzazione in DMF è un solido arancione. Resa: 75%. Mp: 222°C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 0.97 (t, 6H, *J*=6.9 Hz); 3.21 (q, 4H, *J*=6.9 Hz); 5.99 (d, 1H, *J*=2.1 Hz); 6.17 (dd, 1H, *J*₁=9.0 Hz, *J*₂=2.1 Hz); 7.11 (d, 1H, *J*=9.0 Hz); 7.26 (d, 1H,

$J=3.6$ Hz); 7.36 (d, 1H, $J=3.6$ Hz); 8.06 (d, 2H, $J=8.7$ Hz); 8.21 (d, 2H, $J=8.7$ Hz); 8.37 (s, 1H); 11.06 (s, 1H); 11.75 (s, 1H).

6.4 – Sintesi del legante L_8

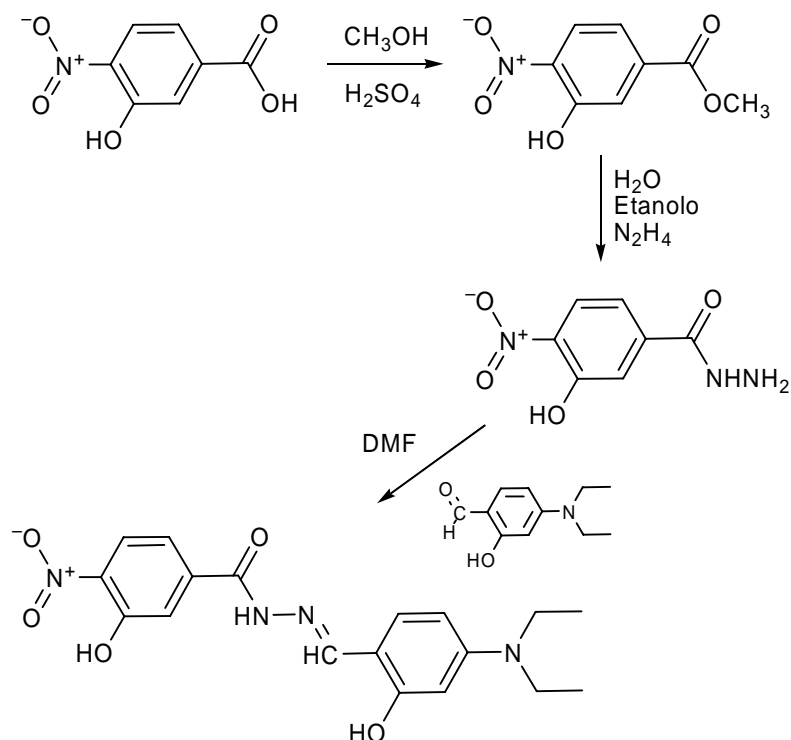


Figura 6.13 – Schema di sintesi del legante L_8

3-idrossi-4-nitrobenzoato di metile (a_8)

5.00 g di acido 3-idrossi-4-nitrobenzoico (0.0273 mol) sono sciolti in 40 mL di metanolo e 5 mL di acido solforico. La soluzione si tiene all'ebollizione per 1.5 h osservando un viraggio della colorazione dal giallo all'arancione e poi al marrone. Si aggiungono 20 mL di acqua e si raffredda a temperatura ambiente. Si forma un precipitato giallo che viene filtrato sotto vuoto. Resa: 77%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 3.93 (s, 3H); 7.6 (dd, 1H, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.4$ Hz); 7.70 (d, 1H, $J=2.4$ Hz); 10.40 (s, 1H); 8.19 (d, 1H, $J=8.8$ Hz).

3-idrossi-4-nitrobenzoidrazide (b_8)

Si sciolgono 4.00 g dell'estere a_8 in 40 mL di THF. La soluzione si aggiunge ad una miscela di 20 mL di acqua, 40 mL di etanolo e 14.7 mL di idrazina. Si tiene in agitazione per

1.5 h a temperatura ambiente. Dimezzando il volume di solvente e raffreddando si ha formazione di un precipitato di colore giallo, filtrato sotto vuoto. Resa: 67%.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 7.32 (dd, 1H, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.4$ Hz); 7.49 (d, 1H, $J=2.4$ Hz); 7.91 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 10.61 (s, 1H); 11.8 (s, 1H).

N-4-dietilamminosalicilidene-N'-3-idrossi-4-nitrobenzoil idrazina (L₈)

La sintesi del legante L_8 è analoga a quella descritta per il legante L_6 . Il prodotto ottenuto dalla ricristallizzazione in DMF e acqua è un solido marrone cristallino. Resa: 90%.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.07 (t, 6H, $J=6.9$ Hz); 3.19 (q, 4H, $J=6.9$ Hz); 6.10 (s, 1H); 6.24 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 7.19 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 7.43 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 7.59 (s, 1H); 7.98 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 8.41 (s, 1H); 11.30 (s, 1H); 11.93 (s, 1H).

6.5 – Sintesi del legante L_9

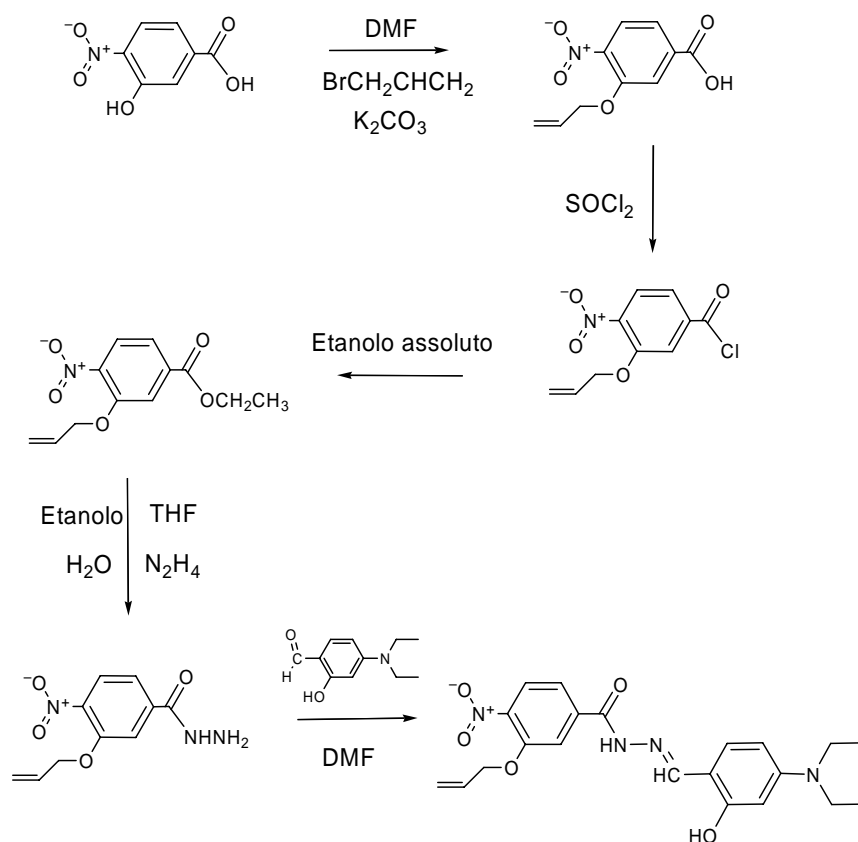


Figura 6.14 – Schema di sintesi del legante L_9

Acido 3-allilossi-4-nitrobenzoico (*a*₉)

10.0 g (54.6 mmol) di acido 3-idrossi-4-nitrobenzoico sono sciolti in 50 mL di DMF contenente 30 mL di bromuro allilico (347 mmol) e 45.0 g di carbonato di potassio. La miscela è tenuta a reflussare per 8 ore ed assume man mano una colorazione marrone. Al termine della reazione si separa il carbonato per filtrazione ed il solvente viene rimosso utilizzando una trappola ad azoto liquido. Si ottiene un liquido molto viscoso di colore marrone scuro, che viene sciolto in 100 mL di etanolo. Alla soluzione ne viene aggiunta un'altra contenente 6.12 g (109 mmol) di idrossido di potassio sciolto in 30 mL di acqua. Si dimezza il volume al rotovapor e si aggiunge acido cloridrico fino a rendere il pH acido. Si osserva la formazione di un precipitato giallo scuro che viene filtrato e asciugato in stufa. Resa: 70%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 5.25 (dd, 2H); 5.46 (d, 2H); 6.03 (m, 1H); 7.70 (s, 1H); 7.79 (d, 1H, *J*=8.4 Hz); 7.87 (d, 1H, *J*=8.4 Hz).

3-allilossi-4-nitrobenzoil cloruro (*b*₉)

Il cloruro dell'acido 3-allilossi-4-nitrobenzoico viene preparato in modo analogo a quanto visto per il legante *L*₆. Alla fine della reazione il cloruro di tionile viene allontanato sotto vuoto e si isola un solido giallo, utilizzato come tale nella reazione successiva.

3-allilossi-4-nitrobenzoato di etile (*c*₉)

Il cloruro dell'acido 3-allilossi-4-nitrobenzoico viene sciolto in 50 mL di alcol etilico assoluto. Dopo 10 minuti sotto agitazione si versa in 100 mL di acqua osservando la formazione di un precipitato giallo, filtrato sotto vuoto. Resa: 75%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 1.39 (t, 3H); 4.40 (q, 2H); 4.87 (dd, 2H); 5.41 (d, 2H); 6.07 (m, 1H); 7.73 (d, 1H, *J*=8.4 Hz); 7.84 (s, 1H); 7.93 (d, 1H, *J*=8.4 Hz).

3-allilossi-4-nitrobenzoidrazide (*d*₉)

2.50 g (10.6 mmol) dell'estere *c*₉ si sciolgono in 25 mL di THF e si aggiungono ad una miscela di 7.3 mL di idrazina (159 mmol), 13 mL di acqua e 25 mL di etanolo. La soluzione va tenuta sotto agitazione per 1.5 h a temperatura ambiente. Si riduce il volume a circa 40 mL e la soluzione si versa in 130 mL di acqua. Per raffreddamento precipita un solido giallo molto chiaro che si filtra sotto vuoto. Resa: 59%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 4.80 (dd, 2H); 5.24 (d, 2H); 6.03 (m, 1H); 7.50 (d, 1H, *J*=8.4 Hz); 7.68 (s, 1H); 7.82 (d, 1H, *J*=8.4 Hz); 9.85 (s, 1H).

N-4-dietilamminosalicilidene-*N'*-3-allilossi-4-nitrobenzoil idrazina (*L*₉)

La sintesi del legante *L*₉ è analoga a quella descritta per il legante *L*₆. Il prodotto ottenuto dalla ricristallizzazione in DMF e acqua è un solido marrone. Resa: 87%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 1.09 (t, 6H); 3.34 (q, 4H); 4.84 (dd, 2H); 5.37 (d, 2H); 6.12 (m, 1H); 6.26 (s, 1H); 7.22 (d, 1H, *J*=8.2 Hz); 7.60 (d, 1H, *J*=8.2 Hz); 7.77 (d, 1H, *J*=8.4 Hz); 8.02 (s, 1H); 8.43 (d, 1H, *J*=8.4 Hz); 9.85 (s, 1H); 11.27 (s, 1H); 11.91 (s, 1H).

6.6 – Sintesi del legante *L*₁₀

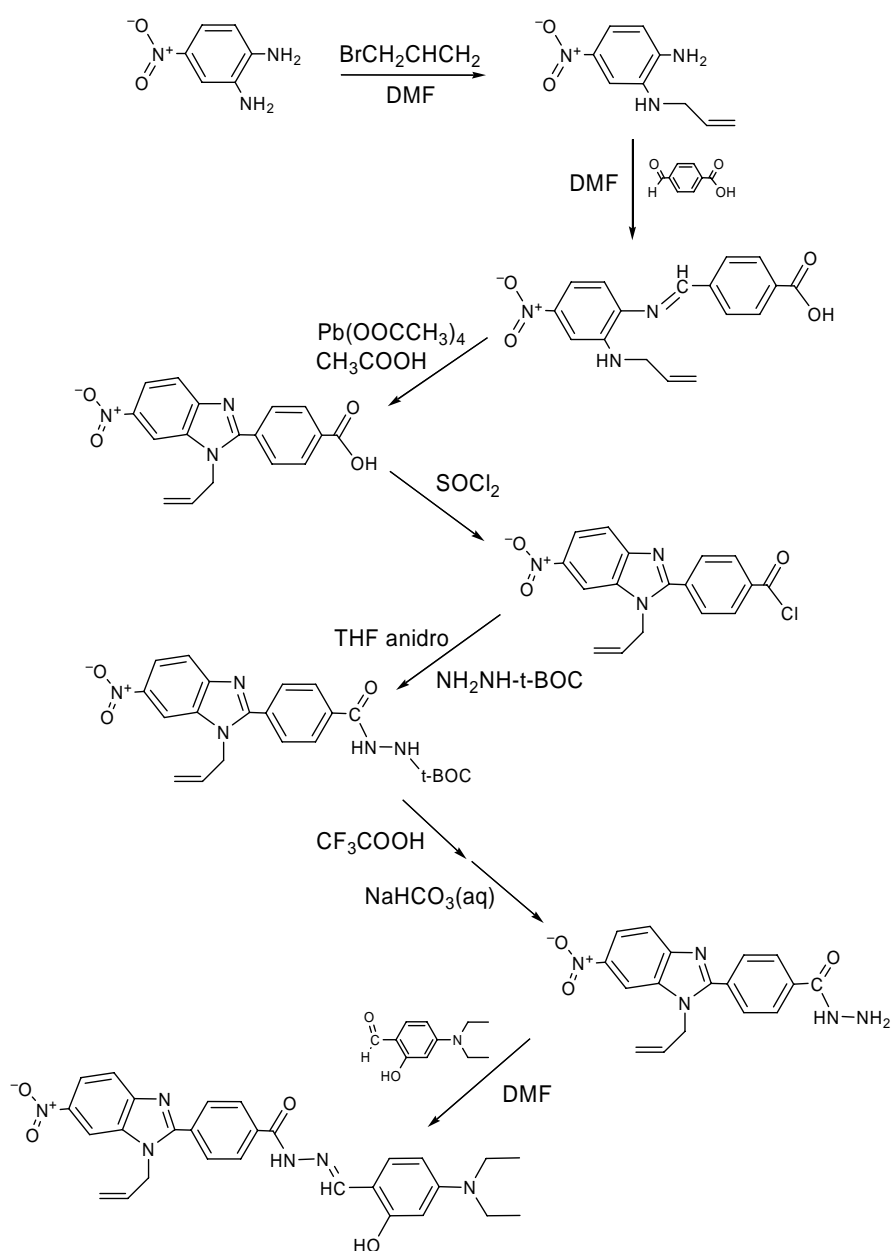


Figura 6.15 – Schema di sintesi del legante *L*₁₀

N¹-allil-5-nitrobenzen-1,2-diammina (a₁₀)

Si sciolgono 10.0 g (65.3 mmol) di 4-nitro-o-fenilendiammina in 35 mL di DMF. 1.97 g (16.3 mmol) di bromuro di allile in 4 mL di DMF sono aggiunti per lento gocciolamento ad una temperatura compresa tra 0 e 5°C. La soluzione è tenuta sotto agitazione per 4 ore. Il prodotto è recuperato per estrazione. Si aggiungono alla soluzione 10 mL di CHCl₃ e 35 mL di H₂O e si tiene in agitazione per 15 minuti. Si filtra il precipitato e si separa la fase cloroformica. Si ripete l'estrazione con altri 10 mL di CHCl₃ per due volte. Le fasi cloroformiche unite sono lavate quattro volte con 50 mL di acqua, filtrando il precipitato che si forma. A questo punto si anidrifica la fase cloroformica per aggiunta di Na₂SO₄, si filtra e si rimuove il solvente. Si ottiene un liquido rosso scuro. Resa: 95%.

¹H-NMR (CHCl₃-d) δ (ppm): 3.71 (m, 2H); 5.15 (m, 2H); 5.87 (m, 1H); 6.54 (d, 1H, *J*=8.7 Hz); 7.40 (d, 1H, *J*=2.1 Hz); 7.56 (dd, 1H, *J*₁=8.7 Hz, *J*₂=2.1 Hz).

Acido 4-((E)-(2-(allilammino)-4-nitrofenilimmino)metil)benzoico (b₁₀)

10.0g (51.7 mmol) di *a*₁₀ e 6.60 g (44.0 mmol) di 4-carbossibenzaldeide sono sciolti in 50 mL di DMF e 1 mL di acido solforico concentrato. La soluzione è tenuta in agitazione a temperatura ambiente per 1 ora e versata in 300 mL di acqua. Precipita un solido di colore rosso, filtrato e lavato più volte con acqua. L'eventuale reagente *a*₁₀ in eccesso viene eliminato mediante lavaggi del solido in cloroformio. La purificazione del prodotto prevede dissoluzione in acetone, filtrazione per rimuovere l'eventuale 4-carbossibenzaldeide presente, riprecipitazione in acqua. Resa: 89.5%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 3.48 (dd, 1H, *J*₁=16.6 Hz, *J*₂=5.8 Hz); 3.87 (dd, 1H, *J*₁=16.6 Hz, *J*₂=5.0 Hz); 5.15 (m, 2H); 5.67 (m, 1H); 6.28 (d, 2H); 6.95 (s, 1H); 7.58 (m, 3H); 7.98 (m, 3H); 8.09 (s, 1H); 13.05 (s, 1H).

Acido 4-(1-allil-6-nitro-1H-benzofimidazol-2-il)benzoico (c₁₀)

10.0 g (30.7 mmol) di *b*₁₀ sono sciolti in 100 mL di acido acetico. Si aggiungono lentamente 15.7 g (36.8 mmol) di piombo tetracetato. Si tiene in agitazione per 4 ore a temperatura ambiente. Il prodotto della reazione, di colore giallo canarino, risulta insolubile in acido acetico e viene filtrato sotto vuoto. Si lava con acido acetico ed acqua. Resa: 58%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 4.86 (d, 1H, *J*=16.6 Hz); 5.11 (s, 2H); 5.20 (d, 1H, *J*=16.6 Hz); 6.06 (m, 1H); 8.00 (m, 6H); 8.56 (s, 1H).

4-(1-allil-6-nitro-1H-benzodimidazol-2-il)benzoil cloruro (d_{10})

L'acido c_{10} viene trasformato in cloruro acilico secondo la procedura descritta in precedenza. Alla fine della reazione il cloruro di tionile viene allontanato sotto vuoto e si isola un solido di colore chiaro, utilizzato come tale nella reazione successiva.

4-(1-allil-6-nitro-1H-benzodimidazol-2-il)benzoil idrazide (e_{10})

1.50 g (4.39 mmol) di d_{10} vengono disciolti in 10 mL di DMF anidra e gocciolati in una soluzione di 1.16 g (8.78 mmol) *tert*-butil carbazato in 5 mL di DMF anidra tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente. Dopo 1 ora si precipita in 200 mL di acqua. Il solido viene recuperato, asciugato e trattato con 15 mL di acido trifluoroacetico. La sospensione viene mantenuta a temperatura ambiente sotto agitazione per 2 ore. Successivamente l'acido trifluoroacetico viene rimosso sotto vuoto ed il residuo viene triturato con una soluzione acquosa di sodio idrogeno carbonato al 10%. Si ottiene un solido giallo che viene isolato mediante filtrazione sotto vuoto e lavato con acqua. Il solido viene infine lavato in acetone. Resa: 80 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 4.80 (d, 1H, $J=16.6$ Hz); 5.03 (s, 2H); 5.10 (d, 1H, $J=16.6$ Hz); 6.08 (m, 1H); 7.96 (m, 6H); 8.50 (s, 1H); 10.68 (s, 1H).

N-4-dietilamminosalicilidene-N'4-(1-allil-6-nitro-1H-benzodimidazol-2-il)benzoil idrazide (L_{10})

La sintesi del legante L_{10} è analoga a quella descritta per il legante L_6 . Il prodotto ottenuto dalla ricristallizzazione in DMF e acqua è un solido di colore arancio. Resa: 83%.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.08 (t, 6H, $J=6.6$ Hz); 3.58 (q, 4H, $J=6.6$ Hz); 4.88 (d, 1H, $J=16.8$ Hz); 5.14 (s, 2H); 5.22 (d, 1H, $J=16.8$ Hz); 6.08 (m, 1H); 6.12 (s, 1H); 6.25 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 7.20 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 8.00 (m, 7H); 8.43 (s, 1H); 8.59 (s, 1H); 11.40 (s, 1H); 11.95 (s, 1H).

6.7 – Sintesi del legante L_{11}

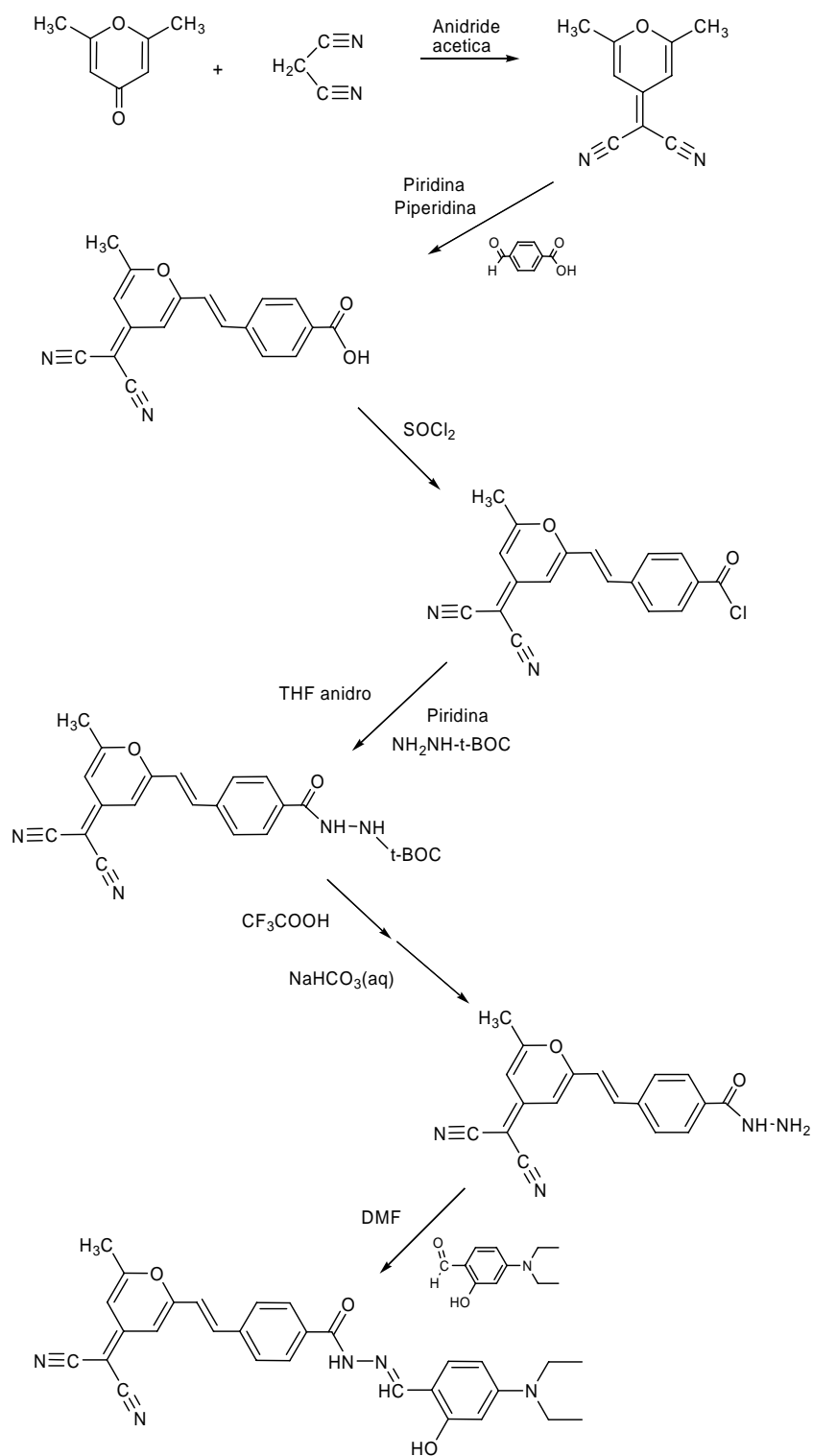


Figura 6.16 – Schema di sintesi del legante L_{11}

2-(2,6-dimetil-4H-piran-4-iliden)malononitrile (*a*₁₁)

10 g (80.6 mmol) di 2,6-dimetil-4H-piran-4-one e 5.59 g (84.6 mmol) di malononitrile sono sciolti in 20 mL di anidride acetica. La soluzione è tenuta a riflusso per 6 ore. Alla fine della reazione si lascia raffreddare a temperatura ambiente e cristallizzare. Il prodotto viene filtrato e lavato con acqua. Resa: 71 %.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 2.31 (s, 3H); 6.54 (s, 2H).

Acido 4-((1E)-2-(4-(dicianometilene)-6-metil-4H-piran-2-il)vinil)benzoico (*b*₁₁)

10 g (58.1 mmol) di *a*₁₁ e 2.91 g (19.4 mmol) di 4-carbossibenzaldeide sono sciolti in 80 mL di piridina e 1.1 mL di piperidina sono aggiunti alla soluzione tenuta a riflusso. Dopo 1 h la soluzione si versa in 200 mL di acqua e precipita un solido giallo. L'eccesso di *a*₁₁ viene rimosso mediante lavaggio con cloroformio. Il prodotto è ricristallizzato da acetone/acqua. Resa: 60%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.48 (s, 3H); 6.67 (s, 1H); 6.93 (s, 1H); 7.55 (q, 2H); 7.76 (d, 2H, *J*=8.4 Hz); 7.95 (d, 2H, *J*=8.4 Hz); 12.98 (s, 1H).

4-((1E)-2-(4-(dicianometilene)-6-metil-4H-piran-2-il)vinil)benzoil cloruro (*c*₁₁)

L'acido *b*₁₁ viene trasformato in cloruro acilico secondo la procedura descritta in precedenza. Alla fine della reazione il cloruro di tionile viene allontanato sotto vuoto e si isola un solido di colore marrone, utilizzato come tale nella reazione successiva.

4-((1E)-2-(4-(dicianometilene)-6-metil-4H-piran-2-il)vinil)benzoil idrazide (*d*₁₁)

L'idrazide *d*₁₁ viene sintetizzata seguendo la stessa procedura vista nel caso del legante *L*₁₀. Il prodotto che si ottiene è un solido marrone che viene ricristallizzato da DMF e acqua. Resa: 78%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 2.50 (s, 3H); 6.69 (s, 1H); 6.96 (s, 1H); 7.58 (q, 2H); 7.79 (d, 2H, *J*=8.4 Hz); 7.98 (d, 2H, *J*=8.4 Hz); 10.50 (s, 1H).

***N*-4-dietilamminosalicilidene-*N'*-4-((1E)-2-(4-(dicianometilene)-6-metil-4H-piran-2-il)vinil)benzoil idrazina (*L*₁₁)**

La sintesi del legante *L*₁₁ è analoga a quella descritta per il legante *L*₆. Il prodotto ottenuto dalla ricristallizzazione in DMF e acqua è un solido di colore violaceo. Resa: 85%.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 0.97 (t, 6H, *J*=6.9 Hz); 2.32 (s, 3H); 5.98 (s, 1H); 6.12 (d, 1H, *J*=9.0 Hz); 6.55 (s, 1H); 6.79 (s, 1H); 7.04 (d, 1H, *J*=9.0 Hz); 7.37 (q, 2H); 7.67 (d, 2H, *J*=8.1 Hz); 7.81 (d, 2H, *J*=8.1 Hz); 8.27 (s, 1H); 11.29 (s, 1H); 11.66 (s, 1H).

6.8 – Sintesi dei dimeri e dei complessi piridinici modello

Si riportano le procedure di sintesi dei complessi dimerici e di quelli piridinici. Per i leganti L_9 ed L_{10} si è scelto di utilizzare esclusivamente Pd(II) per la sintesi dei complessi in quanto il rame è un noto inibitore delle polimerizzazioni radicaliche ed interferirebbe quindi nelle reazioni che coinvolgono la funzione reticolante allilica.

Dimero (CuL₆)₂

40 mL di acqua contenenti 0.467 g (2.57 mmol) di acetato di rame(II) monoidrato sono versati in una soluzione di 1,00 g (2.57 mmol) di legante L_6 in 100 mL di DMF all'ebollizione sotto agitazione. Precipita un solido scuro che viene filtrato dopo raffreddamento e lavato ripetutamente con acqua. Resa: quantitativa.

Complesso CuL₆Py

1.00 g (2.57 mmol) di legante L_6 sono disciolti in 20 mL di piridina sotto agitazione. 0.467 g (2.57 mmol) di acetato di rame(II) monoidrato vengono aggiunti alla soluzione bollente. 20 mL di acqua vengono aggiunti lentamente e dopo alcuni minuti la soluzione è lasciata raffreddare a temperatura ambiente. Si osserva precipitazione di un solido cristallino scuro, isolato per filtrazione sotto vuoto e lavato con acqua. Resa: 86%.

Dimero (PdL₆)₂

Una soluzione di 1.00 g (2.57 mmol) di legante L_6 e 0.987 g (2.57 mmol) di Pd(II) bisbenzonnitrile dicloruro in 20 mL di DMF viene tenuta a 80-100°C per 5 minuti. Si aggiungono poi 60 mL di acqua contenenti 2,00 g di sodio acetato. Precipita un solido scuro che viene filtrato e lavato con acqua. Resa: quantitativa.

Complesso PdL₆Py

1.00 g (2.57 mmol) di legante L_6 e 0.987 g (2.57 mmol) di Pd(II) bisbenzonnitrile dicloruro sono sciolti in 35 mL di piridina. Alla soluzione bollente si aggiungono 30 mL di acqua. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si osserva la precipitazione di cristalli scuri del complesso PdL₆Py che vengono filtrati e lavati con acqua. Resa: 84%.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 1.21 (t, 6H, $J=6.8$ Hz); 3.39 (q, 4H, $J=6.8$ Hz); 6.24 (dd, 1H, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.4$ Hz); 6.35 (d, 1H, $J=2.4$ Hz); 6.88 (d, 1H, $J=15.6$ Hz); 7.05 (d, 1H, 4.4 Hz); 7.19 (d, 1H, 8.8 Hz); 7.45 (d, 1H, $J=15.6$ Hz); 7.53 (t, 2H Py, $J=6.8$ Hz); 7.65 (s, 1H); 7.80 (d, 1H, 4.4 Hz); 7.93 (t, 1H Py, $J=7.6$ Hz); 8.93 (d, 2H Py, $J=5.4$ Hz).

Dimero (CuL₇)₂

1.00 g (2.37 mmol) di legante *L*₇ è disciolto in 40 mL di DMF all'ebollizione. Si aggiungono 0.520 g (2.60 mmol) di acetato di rame(II) monoidrato e dopo 10 minuti il complesso viene precipitato aggiungendo 5 mL di acqua. Il solido di colore marrone viene filtrato e lavato con acqua. Resa: quantitativa.

Complesso CuL₇Py

1.00 g di dimero (CuL₇)₂ viene sciolto in 15 mL di piridina all'ebollizione. Dopo 5 minuti 10 mL di acqua sono aggiunti lentamente per precipitare un solido cristallino di colore marrone. Resa: quantitativa.

Dimero (PdL₇)₂

1.00 g (2.37 mmol) di legante *L*₇ viene sciolto in 30 mL di THF all'ebollizione. Si aggiunge poi una soluzione di 0.920 g (2.40 mmol) di Pd(II) bisbenzonnitrile dicloruro in 10 mL di THF ed una contenente 1.00 g di sodio acetato in 20 mL di acqua. Aumentando il pH a 9 si osserva la precipitazione di un solido rosso scuro, che viene filtrato e lavato prima con acqua e poi con acetato di etile. Resa: quantitativa.

Complesso PdL₇Py

1.00 g di dimero (PdL₇)₂ viene sciolto in 15 mL di piridina all'ebollizione. Dopo 5 minuti si aggiungono lentamente 10 mL di acqua per precipitare un solido cristallino di colore arancio. Resa: quantitativa.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 1.21 (t, 6H, *J*=10.2 Hz); 3.40 (q, 4H, *J*=10.2 Hz); 6.24 (dd, 1H, *J*₁=14.1 Hz, *J*₂=3.6 Hz); 6.37 (d, 1H, *J*=3.6 Hz); 6.93 (d, 1H, *J*=5.1 Hz); 7.12 (d, 1H, 5.1 Hz); 7.22 (d, 1H, *J*=14.1 Hz); 7.54 (t, 2H Py, *J*=10.2 Hz); 7.79 (s, 1H); 7.90 (m, 1H Py + 2H); 8.24 (d, 2H, *J*=13.2 Hz); 8.95 (d, 2H Py, *J*=8.1 Hz).

Dimero (CuL₈)₂

Si sciolgono 1,42 g (3.83 mmol) del legante *L*₈ in 40 mL di DMF e si aggiungono 0,802 g (4.02 mmol) di acetato di rame(II) monoidrato. Si tiene all'ebollizione per 15 minuti e si versa in una soluzione di 100 mL di acqua e circa 3 g di acetato di sodio. Precipita un solido marrone scuro, filtrato sotto vuoto. Si lava due volte con acqua. Resa quantitativa.

Dimero (PdL₉)₂

0.470 g (1.23 mmol) di Pd(II) bisbenzotrile dicloruro si sciolgono in 10 mL di THF e si aggiungono ad una soluzione di 0.500 g del legante **L₉** (1.23 mmol) in 10 mL di THF. La soluzione si tiene qualche minuto a caldo e sotto agitazione. Ad essa si aggiunge una soluzione di acqua e acetato di sodio. La soluzione vira al rosso e si versa in una soluzione formata da 100 mL di acqua e 0.300 g di idrossido di sodio. Si forma un precipitato di colore arancio che viene filtrato sotto vuoto. Si lava il precipitato con acqua e poi con eptano bollente. Si lascia raffreddare e si filtra. Resa quantitativa.

Dimero (PdL₁₀)₂

Si sciolgono 0.965 g (1.88 mmol) del legante **L₁₀** in 20 mL di DMF a caldo e 0.721 g (1.88 mmol) di Pd(II) bisbenzotrile dicloruro in 10 mL di DMF. Quest'ultima soluzione si aggiunge a quella del legante e si tiene all'ebollizione per 10 min. Successivamente si aggiunge a piccole porzioni una soluzione di 0.300 g di KOH in 20 mL di H₂O fino a quando non si forma un precipitato arancione, filtrato e lavato con acqua. Resa quantitativa.

Dimero (CuL₁₁)₂

Il dimero (CuL₁₁)₂ viene sintetizzato in modo analogo al dimero (CuL₈)₂. La resa è quantitativa.

Complesso CuL₁₁Py

1.00 g (2.03 mmol) di legante **L₁₁** e 0.413 g (2.07 mmol) di acetato di rame(II) monoidrato sono sciolti in 30 mL di piridina a temperatura ambiente. Dopo alcuni minuti in agitazione si versa la soluzione in 50 mL di acqua. Precipita un solido scuro. Resa: quantitativa.

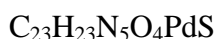
Analisi elementare

○ ***CuL₆Py***



- Valori calcolati: C 53.86 %, H 4.52 %, N 13.55 %, S 5.64 %.
- Valori sperimentali: C 53.58 %, H 4.52 %, N 13.76 %, S 5.53 %.

○ ***PdL₆Py***



- Valori calcolati: C 48.30 %, H 4.05 %, N 12.24 %, S 5.61 %.
- Valori sperimentali: C 48.54 %, H 4.23 %, N 12.08 %, S 5.70 %.

○ ***PdL₁₀Py***



- Valori calcolati: C 56.94 %, H 4.49 %, N 14.09 %.
- Valori sperimentali: C 54.72 %, H 4.85 %, N 13.63 %.

6.9 – Caratterizzazione chimico-fisica

6.9.1 - Caratterizzazione termica dei leganti

L'identità di tutti i prodotti sintetizzati è stata accertata mediante ¹H-NMR. L'analisi DSC ha permesso di valutare il grado di purezza. Si riportano come esempio alcuni termogrammi DSC in cui si può osservare lo stretto intervallo di fusione e l'assenza di fenomeni termici imputabili alla presenza di impurità.

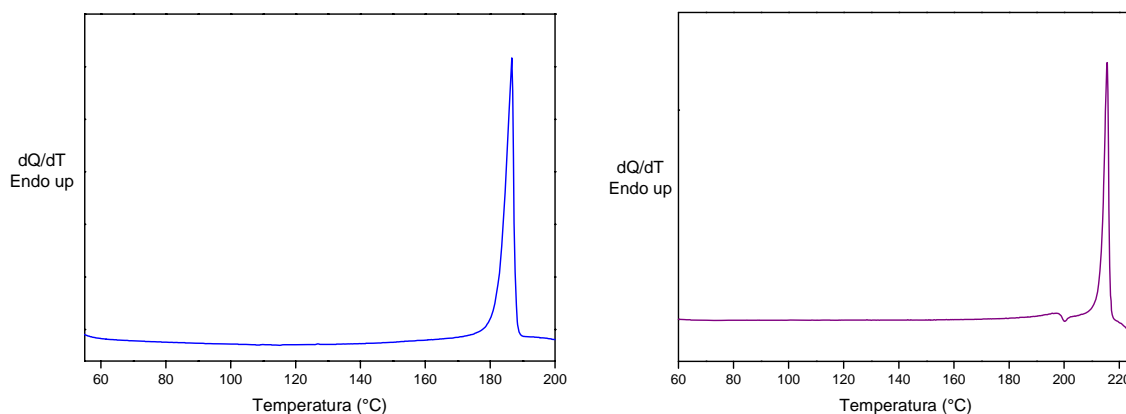
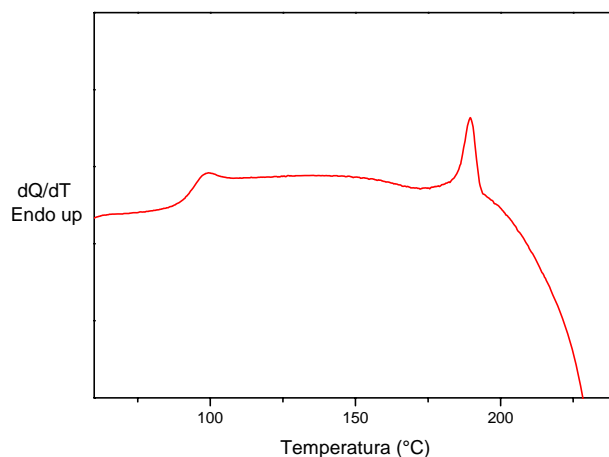


Figura 6.17 – Termogrammi DSC dei leganti *L₆*, *L₉*

Un comportamento termico particolare è mostrato dal legante *L₁₀* in figura 6.18. Si osserva infatti un picco di fusione a 190°C seguito da decomposizione ed una transizione termica a circa 93°C simile ad una transizione vetrosa. Questo comportamento può essere attribuito alla scarsa tendenza alla cristallizzazione del legante, il quale si presenta in parte cristallino, in parte in forma amorfa.


 Figura 6.18 – Termogramma DSC del legante L_{10}

6.9.2 - Caratterizzazione dei dimeri

La verifica dell'avvenuta complessazione del metallo da parte dei leganti viene effettuata mediante $^1\text{H-NMR}$. Nello spettro protonico si osserva la scomparsa dei segnali relativi ai protoni del gruppo NH e dell'OH fenolico in seguito alla formazione delle specie enolato e fenato a causa della coordinazione al metallo. Questo tipo di analisi non è applicabile ai complessi contenenti Cu(II). Una prova ulteriore si è avuta grazie all'analisi termogravimetrica, con la quale si è reso possibile accertare che la quantità di metallo presente nel residuo di decomposizione corrispondesse a quella teorica, ed all'analisi termica differenziale, che ha consentito di osservare che tutte le specie dimeriche preparate decompongono senza fondere. Si riportano le temperature di decomposizione (corrispondenti ad una perdita iniziale del 5% in peso), le percentuali teoriche e sperimentali del residuo metallico a 700°C (considerato come CuO e Pd) per alcuni complessi dimerici del rame (tabella 6.1).

<i>Dimero</i>	T_d ($^\circ\text{C}$)	$\% \text{CuO}_{\text{teor}}$ $\% \text{Pd}_{\text{teor}}$	$\% \text{CuO}_{\text{exp}}$ $\% \text{Pd}_{\text{exp}}$
$(\text{CuL}_6)_2$	296	17.1	17.2
$(\text{PdL}_6)_2$	250	21.0	22.1
$(\text{CuL}_7)_2$	310	16.0	15.9
$(\text{PdL}_7)_2$	282	19.7	20.0
$(\text{CuL}_8)_2$	269	17.8	17.9
$(\text{PdL}_9)_2$	250	20.0	20.6
$(\text{PdL}_{10})_2$	282	17.2	17.9

Tabella 6.1 – Dati termogravimetrici per i complessi dimerici

6.9.3 - Caratterizzazione dei complessi piridinici modello

Analogamente a quanto visto per i complessi dimerici, anche per i complessi mononucleari con la piridina è possibile verificare l'avvenuta complessazione del metallo da parte sia del legante che della piridina, mediante l'analisi dello spettro NMR protonico. Infatti, oltre alla scomparsa dei protoni NH ed OH, si osserva la comparsa dei protoni della piridina coordinata. Questi ultimi, in particolare i due protoni in posizione orto rispetto all'azoto, risentono della variazione dell'intorno elettronico dovuta al legame di coordinazione e risultano significativamente spostati a campi più bassi nello spettro rispetto a quelli della piridina libera. In tabella 6.2 si riportano come esempio i dati relativi ai complessi PdL_6Py e PdL_7Py confrontati con quelli della piridina non coordinata.

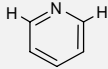
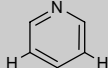

Protoni	Py	PdL_6Py	PdL_7Py
	8.55 d	8.93 d	8.95 d
	7.55 t	7.53 t	7.54 t
	7.95 t	7.93 t	7.90 t

Tabella 6.2 – Risonanze dei protoni piridinici

Per alcuni complessi piridinici è stato possibile effettuare una caratterizzazione più approfondita determinandone la struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X su cristallo singolo. Una cristallizzazione da soluzione per lenta evaporazione del solvente ha permesso di ottenere cristalli dei complessi CuL_6Py , PdL_6Py e PdL_7Py adatti ad un'indagine strutturale. La raccolta dei dati è stata effettuata su un diffrattometro Bruker-Nonius KappaCCD utilizzando la radiazione $MoK\alpha$ ($\lambda=0.71069$ Å) ed applicando una correzione semiempirica dell'assorbimento (SADABS). Per il complesso CuL_6Py sono stati raccolti 25944 riflessi ($\pm h, \pm k, \pm l$), 5985 riflessi indipendenti, con max. $\theta = 27.50^\circ$. Per il complesso PdL_6Py sono stati raccolti 150735 riflessi ($\pm h, \pm k, \pm l$), 5397 riflessi indipendenti, con max. $\theta = 27.50^\circ$. Le strutture sono state risolte con in metodi diretti [SIR97 program (A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 115)] ed il raffinamento con il metodo dei minimi quadrati a matrice completa [SHELXL-97 program (G.M. Sheldrick, SHELX-97

University of Göttingen, Germany 1997)]. Dal confronto dei risultati ottenuti per questi complessi con strutture analoghe di altri leganti riportate in lavori precedenti [118, 119] è possibile delineare alcuni aspetti in comune. Nel caso dei complessi del rame (II) la geometria di coordinazione può variare da planare quadrata, in cui una sola molecola di piridina è coordinata al metallo, a piramidale a base quadrata, in cui un'ulteriore molecola è coordinata in posizione assiale al metallo. Nel primo caso è spesso presente nella struttura una seconda molecola di piridina non coordinata come solvente di cristallizzazione. Nel caso dei complessi del palladio (II) invece la configurazione elettronica del metallo consente esclusivamente la coordinazione di una molecola di piridina, secondo una geometria di coordinazione di tipo strettamente quadrato planare. Anche in questo caso comunque possono essere presenti ulteriori molecole di cristallizzazione.

Complesso CuL₆Py

Questo complesso è un esempio di geometria quadrato planare (figura 6.19). Nella struttura è presente un'ulteriore molecola di piridina di cristallizzazione (non visibile nella figura) situata su un centro di inversione della cella elementare.

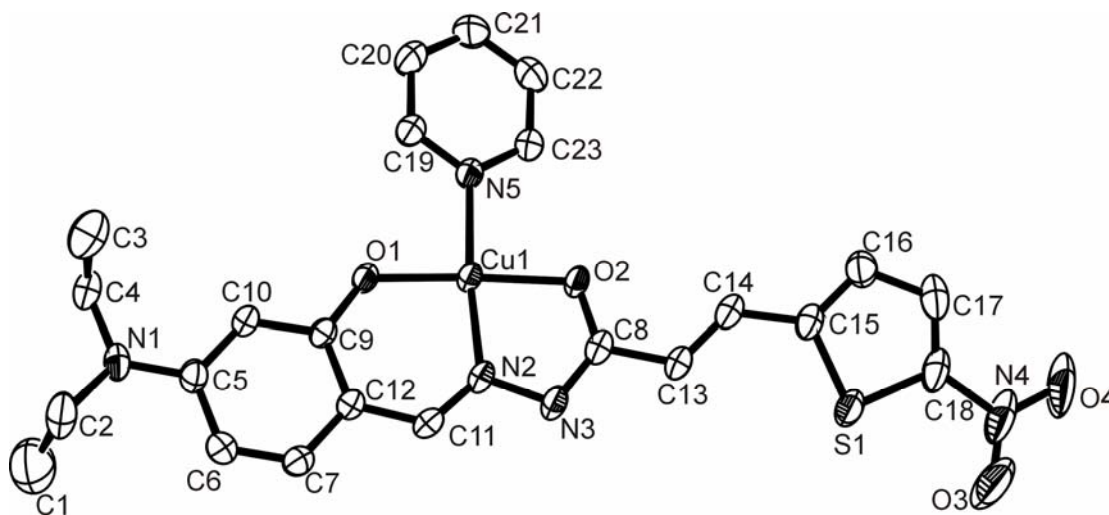


Figura 6.19 – Struttura del complesso CuL₆Py

<i>CuL₆Py</i>			
<i>Chemical formula</i>	<i>C₂₃H₂₃CuN₅O₄S</i>	β (°)	109.89
<i>Formula weight</i>	529.07	γ (°)	90.00
<i>T(K)</i>	293	V (Å ³)	2656.1
<i>Crystal system</i>	<i>Monoclinic</i>	Z, D_x (gcm ⁻³)	4.00, 1.315
<i>Space group</i>	<i>P 21/c</i>	μ (mm ⁻¹)	0.936
<i>a</i> (Å)	9.051	<i>Data/parameters</i>	5985/334
<i>b</i> (Å)	18.837	<i>R1 on F (I>2σ(I))</i>	0.0552
<i>c</i> (Å)	16.567	<i>R1, wR2</i>	0.1094
α (°)	90.00	<i>(all data) on F²</i>	0.2022

 Tabella 6.3 – Principali dati cristallografici del complesso *CuL₆Py*

I cristalli del complesso *CuL₆Py* appartengono al sistema monoclinico, gruppo spaziale P21/c. La cella elementare contiene 4 molecole di cui una cristallograficamente indipendente. La geometria della molecola è sostanzialmente planare, con tutti gli angoli diedri dello scheletro coniugato prossimi a 180°. Anche il gruppo nitro giace nel piano della molecola, mentre la piridina coordinata al metallo è leggermente ruotata rispetto al piano lungo il legame Cu₁-N₅, con un angolo di circa 17°. I due gruppi etilici danno vita a simmetria di rotazione intorno all'asse di legame N₁-C₅. La presenza del legante sotto forma di enolato è comprovata dall'aumento della lunghezza di legame C₈-O₂ (1.296 Å) rispetto al valore di un carbonile ammidico (1.23 Å [125]) e dalla diminuzione della lunghezza di legame N₃-C₈ (1.328 Å).

Le analisi termogravimetrica e calorimetrica (figura 6.20) del complesso mostrano la perdita contemporanea della molecola di piridina coordinata e di quella di cristallizzazione, che inizia ad una temperatura di circa 150°C. La perdita in peso misurata nel primo gradino (linea blu) corrisponde esattamente alla massa di 1.5 molecole di piridina, e si traduce nel diagramma DSC in un picco endotermico (linea arancione). La perdita di piridina porta alla formazione della specie dimerica (*CuL₆*)₂, come si evince dal confronto della temperatura di decomposizione termica (circa 260°C).

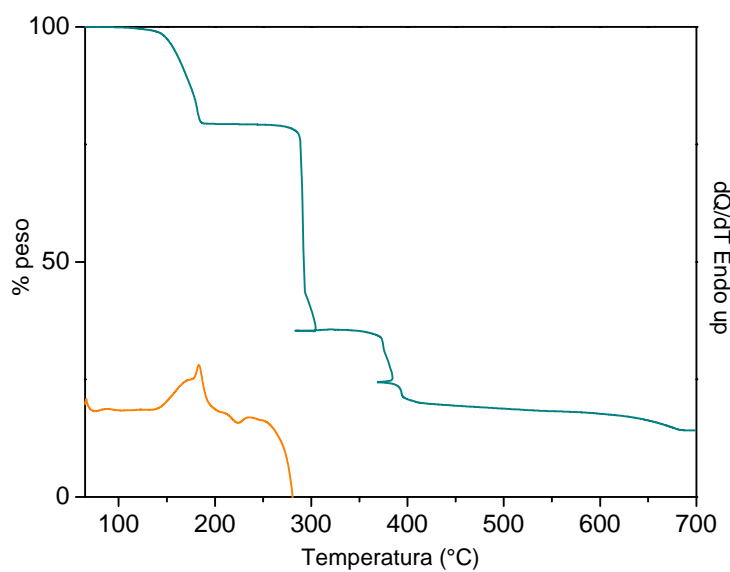


Figura 6.20 – Termogrammi DSC e TGA del complesso CuL_6Py

Complesso PdL_6Py

La struttura del complesso PdL_6Py è riportata in figura 6.21. In questo caso non sono presenti molecole di piridina di cristallizzazione.

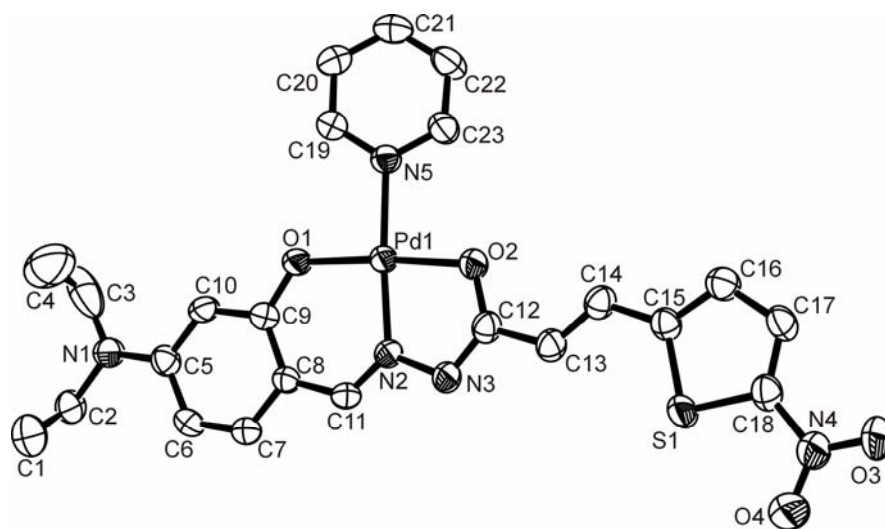
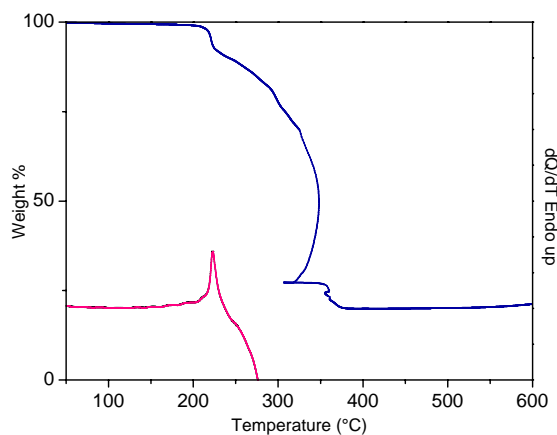


Figura 6.21 – Struttura del complesso PdL_6Py

<i>PdL₆Py</i>			
<i>Chemical formula</i>	<i>C₂₃H₂₃N₅O₄PdS</i>	β (°)	118.50
<i>Formula weight</i>	571.94	γ (°)	90.00
<i>T(K)</i>	293	V (Å ³)	2378.5
<i>Crystal system</i>	<i>Monoclinic</i>	Z, D_x (gcm ⁻³)	4.00, 1.490
<i>Space group</i>	<i>P 21/c</i>	μ (mm ⁻¹)	0.598
<i>a</i> (Å)	11.665	<i>Data/parameters</i>	5397/320
<i>b</i> (Å)	12.098	<i>R1 on F (I>2σ(I))</i>	0.0333
<i>c</i> (Å)	19.179	<i>R1, wR2</i>	0.0599
α (°)	90.00	<i>(all data) on F²</i>	0.0833

 Tabella 6.4 – Principali dati cristallografici del complesso *PdL₆Py*

I cristalli del complesso *PdL₆Py* appartengono al sistema monoclinico, gruppo spaziale P21/c. La cella elementare contiene 4 molecole di cui una cristallograficamente indipendente. Anche in questo caso la geometria della molecola è planare, con la piridina coordinata al metallo ruotata di circa 16°. I due gruppi etilici questa volta si dispongono in posizione piano-simmetrica rispetto al piano speculare perpendicolare a quello della molecola e passante per l'asse di legame N₁-C₅. La formazione della specie enolato in questo complesso comporta un aumento della distanza di legame C₁₂-O₂ ed una diminuzione di quella N₃-C₁₂ ancora maggiore rispetto al complesso *CuL₆Py*, al punto che esse vengono ad assumere lo stesso valore di 1.309 Å. Dalle analisi termogravimetrica e calorimetrica (figura 6.22) si osserva che la molecola di piridina è allontanata a temperature ben superiori (circa 220°C) rispetto a *CuL₆Py*, segno anche della maggiore forza del legame Pd₁-N₅ rispetto a Cu₁-N₅. Una temperatura così più alta non consente una riorganizzazione del complesso in forma dimerica e la perdita di piridina è seguita immediatamente da decomposizione.


 Figura 6.22 – Termogrammi DSC e TGA del complesso *PdL₆Py*

I cristalli del complesso PdL_7Py appartengono al sistema ortorombico, gruppo spaziale Pccn. La cella elementare contiene 8 molecole di cui una cristallograficamente indipendente. Dalla figura 6.23 si nota la presenza di una molecola di THF ed una di idrochinone inglobate nella struttura, quest'ultimo contenuto come stabilizzante nel solvente di cristallizzazione. La sua presenza si è rivelata fondamentale per una buona crescita dei cristalli, probabilmente per motivi legati alla stabilizzazione della struttura. La molecola ospite infatti si dispone nel piano del complesso inserendosi in una sorta di cavità generata dalla conformazione dello scheletro coniugato, con la possibilità ulteriore di instaurare un doppio legame idrogeno O_6-H-N_3 e O_6-H-O_3 . La molecola di THF invece si inserisce nella cavità individuata tra una coda etilica e la piridina coordinata, quest'ultima ruotata di circa 12° rispetto al piano del complesso. I due gruppi etilici si dispongono in posizione piano-simmetrica rispetto al piano speculare perpendicolare a quello della molecola e passante per l'asse di legame N_1-C_5 . I legami $C_{12}-O_2$ e N_3-C_{12} assumono in questo caso i valori rispettivamente di 1.282 \AA e 1.320 \AA . Dalle analisi termogravimetrica

6.9.4 - Caratterizzazione ottica dei complessi piridinici modello

Le proprietà ottiche non lineari del secondo ordine di alcuni dei complessi piridinici modello sono state determinate mediante misure del prodotto $\mu_g\beta$ utilizzando la tecnica EFISH descritta nel Capitolo 5. Le misure sono state effettuate su soluzioni dei complessi sciolti in cloroformio. I risultati sono riportati in tabella 6.6. Per quanto riguarda i complessi del legante L_6 , è possibile valutare l'effetto dell'introduzione dell'anello tiofenico nella struttura della molecola sulla risposta non lineare confrontando questi dati con quelli relativi ai complessi del legante avente struttura simile (L_2 , figura 6.5), ma recante invece un anello benzenico. Nel caso del complesso CuL_6Py l'incremento è sensibile rispetto ai $1100 \cdot 10^{-48}$ esu del complesso CuL_2Py , mentre per il complesso PdL_6Py il valore resta pressoché stabile, con una leggera diminuzione rispetto ai $1500 \cdot 10^{-48}$ esu del complesso PdL_2Py .

Complesso	$\mu_g\beta (10^{-48} \text{ esu})$	$\mu_g\beta (10^{-48} \text{ esu})/M_w$	Solvente
CuL_6Py	1600	3.0	Cloroformio
PdL_6Py	1400	2.4	Cloroformio
CuL_7Py	620	1.1	Cloroformio
PdL_7Py	620	1.0	Cloroformio
$PdL_{10}Py$	500	0.7	Cloroformio

Tabella 6.6 – Misure EFISH e figure di merito per alcuni complessi piridinici

Entrambi i complessi del legante L_7 hanno invece dei coefficienti più bassi in valore assoluto, sebbene superiori a quelli dei complessi del legante L_1 (CuL_1Py : $460 \cdot 10^{-48}$ esu, PdL_1Py : $380 \cdot 10^{-48}$ esu) dal quale si può considerare derivante il legante L_7 per inserimento di un anello furanico. In questo caso tuttavia non è possibile distinguere l'effetto di una migliore delocalizzazione elettronica favorita dall'eterociclo dall'effetto legato all'allungamento del sistema coniugato e quindi del momento di dipolo molecolare. Anche le figure di merito di questi due cromofori sono decisamente inferiori a quelle calcolate per i complessi del legante L_6 , mentre risultano molto superiori, come si vedrà in seguito, le proprietà di stabilità termica apportate da questi cromofori ai polimeri innestati su poli-4-vinilpiridina. Infine il complesso $PdL_{10}Py$ mostra un'attività decisamente inferiore rispetto a quella del complesso con struttura analoga PdL_5Py ($3000 \cdot 10^{-48}$ esu) recante un gruppo benzossazolico. La ragione di questa discrepanza potrebbe risiedere sia nella differente natura dell'eterociclo, sebbene lo scheletro coniugato resti pressoché inalterato, sia nell'ingombro sterico causato dalla funzione allilica legata all'azoto benzimidazolico, che potrebbe avere un effetto di disturbo sulla planarità della molecola.

Capitolo 7

Polivinilpiridine per l'ottica non lineare del secondo ordine

7.1 - Introduzione

La peculiarità dei cromofori contenenti metalli visti nel capitolo precedente è quella di potersi legare ad un donatore mediante legame di coordinazione. Questa proprietà può essere sfruttata per innestare il cromoforo su una matrice polimerica che contiene il donatore in catena. Uno dei polimeri di supporto più adatti a questo scopo è sicuramente la poli-4-vinilpiridina [117-120], in cui il gruppo piridinico presente in catena si coordina al metallo del cromoforo (figura 7.1) in modo analogo a quanto visto per la piridina nei complessi piridinici, i quali rappresentano quindi dei composti modello a basso peso molecolare del polimero NLO che si viene a formare.

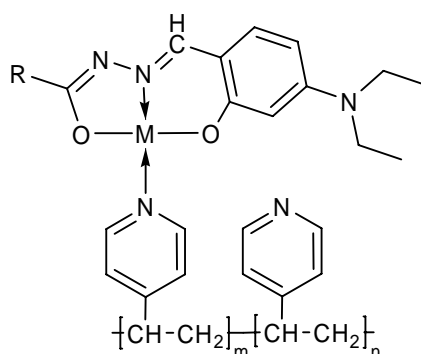


Figura 7.1 – Poli-4-vinilpiridina innestata con cromofori contenenti metalli

Poiché il legame cromoforo-catena non è di tipo covalente, questa tipologia di polimero può dirsi al confine tra quelle dei sistemi *side-chain* e *guest-host*, mostrando le

caratteristiche migliori di entrambi i sistemi. Il legame cromoforo-catena, seppure di natura debole, determina il superamento dei problemi tipici dei sistemi guest-host, come la scarsa solubilità del cromoforo nella matrice polimerica, le separazioni di fase, l'effetto plastificante, che limitano fortemente la concentrazione di cromoforo e determinano un peggioramento delle proprietà del polimero finale. Infatti è stato dimostrato [120] come sia possibile raggiungere concentrazioni superiori al 60% in peso, prossime ai valori limite corrispondenti al rapporto stechiometrico, ottenendo polimeri perfettamente omogenei, discretamente solubili, con temperature di transizione vetrosa molto alte ed un'ottima stabilità termica. Parallelamente la possibilità che il legame di coordinazione piridina-metallo possa rompersi a temperature non eccessivamente alte, come dimostrato dalle analisi calorimetrica e termogravimetrica sui complessi modello, rende plausibile l'ipotesi che i cromofori siano sufficientemente svincolati dalla matrice a temperature prossime alla transizione vetrosa e che il polimero si comporti quindi come un sistema *guest-host* durante il poling, mentre a temperature inferiori il ripristino dei legami di coordinazione, anche fra gruppi diversi rispetto alla situazione iniziale, contribuisca a stabilizzare l'orientamento. In ogni caso la particolare geometria di innesto in cui il polimero è legato alla parte mediana del cromoforo agevola la mobilità della molecola in quanto il volume libero richiesto necessario alla rotazione è inferiore rispetto al caso in cui il cromoforo è legato come pendaglio alle estremità. Un altro vantaggio di questi sistemi è la semplicità di sintesi, che consiste praticamente nel mescolamento dei due componenti in soluzione. Questa procedura permette di innestare la quantità di cromoforo desiderata in modo semplice e preciso, senza coinvolgere il cromoforo nella reazione di polimerizzazione. In questo modo si rendono le due vie sintetiche indipendenti e si evitano possibili problemi di scarsa compatibilità dei gruppi funzionali in specifiche reazioni. Inoltre la possibilità di utilizzare una matrice polimerica preformata rende la sintesi più economica e consente di disporre di prodotti disponibili commercialmente. Un altro aspetto importante di questi polimeri è la possibilità di modulare proprietà come la temperatura di transizione vetrosa, sia variando la natura e la percentuale di cromoforo innestato, sia modificando la natura della matrice polimerica, ad esempio utilizzando piridine modificate per copolimerizzazione [120] o matrici contenenti altri gruppi donatori. Si osservano ad esempio aumenti della T_g anche superiori a 60°C per un innesto di cromoforo del 60 % in peso [120]. Infine anche la stabilità termica appare migliorata rispetto al polimero non innestato, ed i polimeri conservano nel tempo una ottima trasparenza ottica ed una buona solubilità.

7.2 - Sintesi dei polimeri

I polimeri sono ottenuti innestando i dimeri $(ML_x)_2$ su poli-4-vinilpiridina (PVPy) commerciale ($M_w=60000$). La specie dimerica si scinde in soluzione ed un singolo frammento si ancora su un gruppo piridinico della catena polimerica. Si è scelto di usare una composizione di 35% in peso di cromoforo che rappresenta un buon compromesso tra contenuto di cromoforo e solubilità del polimero finale. Per alcuni polimeri contenenti cromofori con funzioni reticolabili si è scelto di utilizzare concentrazioni diverse al fine di garantire una densità di funzioni reticolabili sufficientemente alta per la successiva reazione di reticolazione.

Polimeri contenenti i complessi dei leganti L_6 , L_7 , L_{11} .

Si sciolgono 0.650 g di poli-4-vinilpiridina in 10 mL di DMF a circa 100°C e si aggiunge una soluzione di 0.350 g di dimero sciolto in 20 mL di DMF. La soluzione è tenuta ad agitare per 15 minuti e successivamente versata in 100 mL di acqua contenenti circa 1 g di acetato di sodio. Il precipitato viene filtrato e lavato ripetutamente con acqua. Resa: quantitativa.

Polimero PVPy-CuL₈35.

Si sciolgono 0.650 g di poli-4-vinilpiridina in 10 mL di N-metilpirrolidone, e 0.350 g di $(CuL_8)_2$ in 20 mL di N-metilpirrolidone. Si tiene a caldo e sotto agitazione fino a completo scioglimento e si uniscono le soluzioni. Dopo 10 minuti si precipita il polimero in 100 mL di acqua e circa 1 g di acetato di sodio. Si filtra e si lava con acqua. Resa quantitativa.

Polimero PVPy-PdL₁₀40.

Si sciolgono 0.400 g del dimero PdL_{10} in 40 mL di DMF e 0.600 g di poli-4-vinilpiridina in 20 mL di DMF. Si aggiunge la prima soluzione alla seconda e si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 30 minuti. Si versa infine la soluzione in 400 mL di H₂O, ottenendo il polimero sottoforma di precipitato arancione. Si filtra e si lava con acqua. Resa quantitativa.

Polimero PVPy-PdL₉50.

Si sciolgono 0.500 g di dimero $(PdL_9)_2$ e 0.500 g di poli-4-vinilpiridina in 20 mL di DMF. Si lascia agitare per 30 minuti a temperatura ambiente e si versa la soluzione in 200

mL di acqua contenenti circa 1 g di acetato di sodio. Il prodotto che precipita viene filtrato e lavato abbondantemente con acqua. Resa quantitativa.

7.3 - Caratterizzazione chimico-fisica dei polimeri

I polimeri sintetizzati mostrano un diverso comportamento all'analisi calorimetrica a seconda del tipo di legante utilizzato. Va sottolineato che la sintesi dei polimeri *PVPy-PdL₆35* e *PVPy-CuL₁₁35* non è andata a buon fine. In entrambi i casi infatti si osserva la precipitazione immediata di un solido insolubile all'atto dell'unione delle due soluzioni contenenti i due componenti. Il precipitato risulta insolubile nei normali solventi, la sua formazione prescinde dal solvente utilizzato per la reazione e si ripete utilizzando condizioni di reazione più blande. Tale comportamento non trova una spiegazione plausibile per il polimero *PVPy-PdL₆35*, in cui sono assenti funzioni atte alla reticolazione che possano attivarsi durante la reazione di innesto, e non può che essere attribuito ad una generale incompatibilità della matrice polimerica con il complesso contenente palladio, responsabile presumibilmente delle reazioni collaterali che portano ad indurimento del materiale. Nel caso del polimero *PVPy-CuL₁₁35* lo stesso comportamento può essere verosimilmente attribuito alla elevata reattività della funzione reticolante. Anche in assenza di un agente reticolante idoneo, l'ambiente basico della matrice polivinilpiridinica ed il carattere fortemente acido del gruppo metilico risultano purtroppo incompatibili in soluzione anche a temperatura ambiente, rendendo il cromoforo $(CuL_{11})_2$ non utilizzabile con l'omopolimero commerciale. Una soluzione alternativa a questo problema potrebbe realizzarsi diluendo i gruppi piridinici in un copolimero con un comonomero a carattere neutro, fino al raggiungimento di un rapporto stechiometrico piridina-cromoforo.

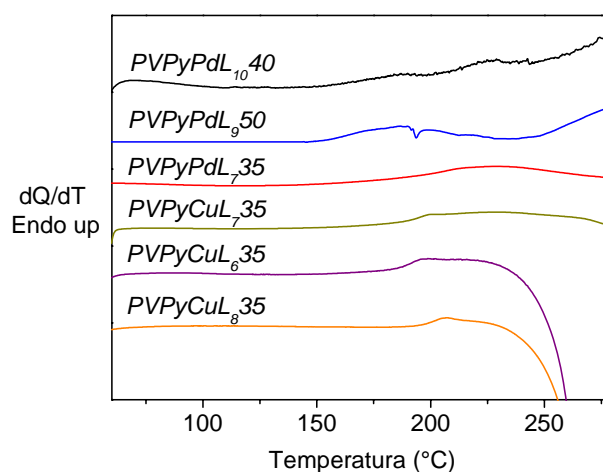


Figura 7.2 – Curve DSC dei polimeri sintetizzati

In figura 7.2 sono riportati i termogrammi dei restanti polimeri. La curva DSC del polimero *PVPy-CuL₆35* mostra che esso inizia a decomporre ad una temperatura di circa 30°C superiore a quella di transizione vetrosa. Questo comportamento non è in linea con quello riscontrato per i polimeri contenenti i leganti della serie *L₁-L₅* riportati in lavori precedenti [119], le cui temperature di decomposizione nelle stesse condizioni sono prossime ai 300°C. Questa instabilità, riscontrata in forma diversa per il polimero *PVPy-PdL₆35*, può essere attribuita ad una debolezza intrinseca dello scheletro coniugato, in particolare alla presenza dell'anello tiofenico. Quest'ultimo si ossida rapidamente al di sopra della *T_g*, reagendo con lo ione rame e portando alla formazione di CuS come prodotto. Infatti entrambi i diagrammi TGA (figura 7.3) dei complessi $(CuL_6)_2$ e CuL_6Py , registrati in flusso di aria, mostrano la presenza di due plateaux oltre la decomposizione, corrispondenti esattamente ad un residuo di CuS fino a circa 650°C e ad un residuo di CuO a temperature più alte. Dal confronto dei termogrammi si deduce inoltre la trasformazione del complesso mononucleare nel dimero in seguito alla perdita di piridina.

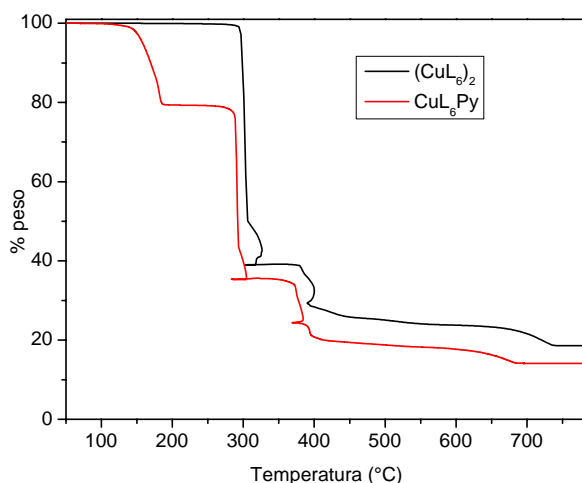


Figura 7.3 – Termogrammi dei complessi $(CuL_6)_2$ e CuL_6Py

Tutti i polimeri delle serie precedenti contenenti rame mostrano invece invariabilmente la formazione diretta di un residuo di CuO. La differenza tra la buona stabilità termica dei complessi e quella scarsa del polimero si comprende considerando che il cromoforo innestato sul polimero è presente come singolo frammento non cristallino CuL_6 e quindi è meno stabile delle forme cristalline $(CuL_6)_2$ e CuL_6Py ad alte temperature, decomponendosi molto più facilmente. Una prova ulteriore del coinvolgimento dell'anello tiofenico nel determinare la scarsa stabilità termica del polimero oltre la *T_g* viene dal confronto della curva DSC con quella del polimero contenente il cromoforo a struttura analoga $(CuL_2)_2$ recante un anello benzenico anziché tiofenico (figura 7.4).

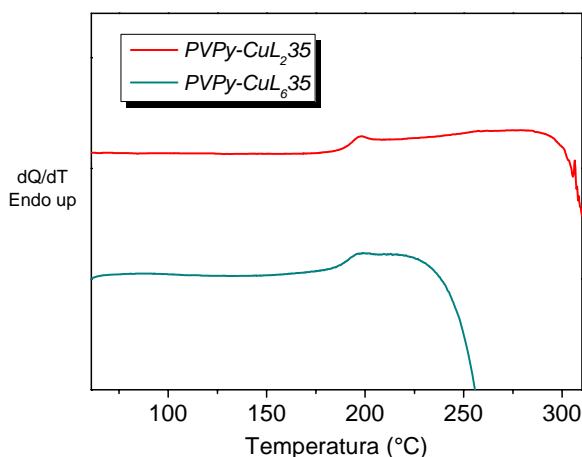


Figura 7.4 – Termogrammi DSC dei polimeri $PVPy-CuL_{235}$ e $PVPy-CuL_{635}$

Al contrario di quanto visto finora, i polimeri $PVPy-CuL_{735}$ e $PVPy-PdL_{735}$ mostrano una stabilità termica in linea con quanto atteso. Nei termogrammi DSC è visibile solo il flesso caratteristico della transizione vetrosa, mentre nel diagramma TGA si osserva che i campioni iniziano a perdere peso ad una temperatura superiore a $280^{\circ}C$, e che il polimero contenente palladio appare più stabile rispetto a quello contenente rame.

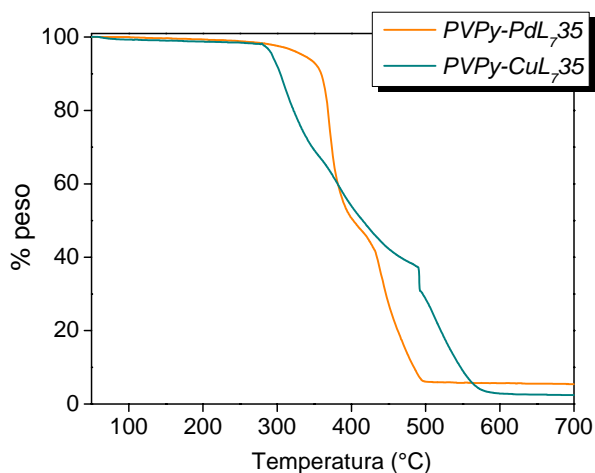


Figura 7.5 – Analisi termogravimetrica dei polimeri $PVPy-CuL_{735}$ e $PVPy-PdL_{735}$

La curva DSC del polimero $PVPy-CuL_{835}$ mostra un flesso alla temperatura di $198^{\circ}C$, seguito anche in questo caso da decomposizione. Questa temperatura risulta superiore di circa $7^{\circ}C$ alla T_g del polimero $PVPy-CuL_{135}$, recante lo stesso cromoforo privo del gruppo ossidrilico, segno che la funzione aggiuntiva contribuisce in modo efficace ad innalzare la T_g del polimero e può avere quindi un effetto positivo sulla stabilizzazione del poling. Lo svantaggio è una minore stabilità termica del polimero al di sopra della T_g . I

termogrammi dei polimeri *PVPy-PdL₉50* e *PVPy-PdL₁₀40* mostrano un andamento regolare fino alla transizione vetrosa, mentre al di sopra di tale valore si verificano fenomeni esotermici legati all'innesco della reazione di reticolazione.

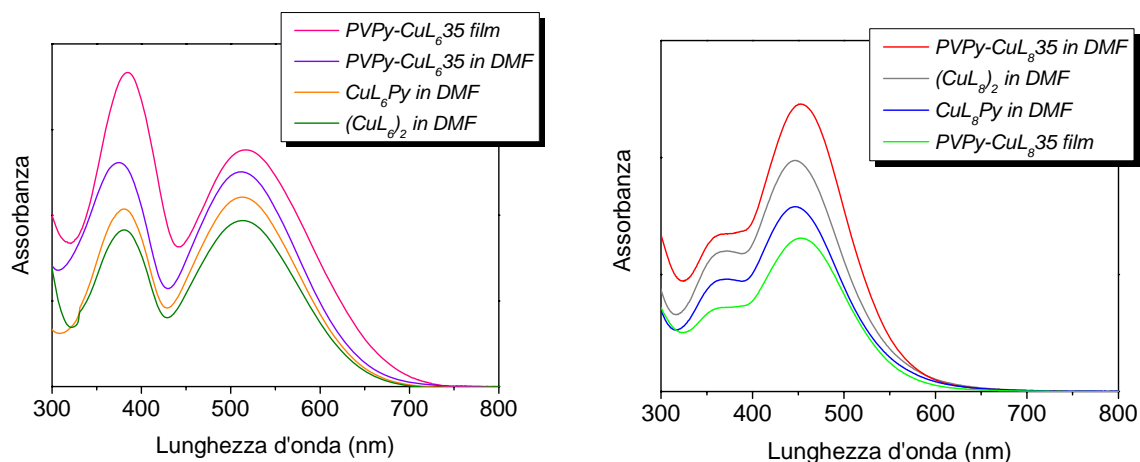
L'analisi termogravimetrica ha permesso di verificare l'esatta composizione in peso dei polimeri innestati mediante misura del residuo di decomposizione. I dati di caratterizzazione sono riportati in tabella 7.1.

	$T_g^{[a]}$ [°C]	$T_d^{[b]}$ [°C]	$\eta_{inh}^{[c]}$ [dL/g]	$\lambda_{max}^{[d]}$ [nm]	$\%CuO_{calc}^{[e]}$ $\%Pd_{calc}$	$\%CuO_{exp}^{[f]}$ $\%Pd_{exp}$
PVPyCuL ₆ 35	188	220	0.18	516	6.19	6.15
PVPyCuL ₇ 35	192	290	0.22	462	5.75	5.73
PVPyPdL ₇ 35	199	340	0.23	454	7.07	7.11
PVPyCuL ₈ 35	198	230	0.084	452	6.42	6.46
PVPyPdL ₉ 50	-	280	0.15	438	10.3	10.6
PVPyPdL ₁₀ 40	-	285	0.12	430	6.90	6.95

Tabella 7.1 - [a] Temperatura di transizione vetrosa. [b] Temperatura di decomposizione. [c] Viscosità inerente; misure eseguite in 1,1,2,2-tetracloroetano a 25°C. [d] Massimo di assorbimento [e] Contenuto di metallo calcolato come CuO o Pd. [f] Contenuto di metallo sperimentale come CuO o Pd

I valori di viscosità inerente sono in linea con quelli riportati per questa classe di polimeri che vedono una generale diminuzione dei valori misurati sul polimero innestato rispetto alla matrice libera e si confermano sufficientemente alti. Spettri di diffrazione dei raggi X unitamente all'osservazione dei campioni al microscopio ottico ed all'analisi calorimetrica confermano che tutti i polimeri preparati hanno natura amorfa. I polimeri preparati hanno una buona solubilità in solventi organici come DMF, N-metil-2-pirrolidone, 1,1,2,2-tetracloroetano. Film sottili di buona qualità sono stati ottenuti mediante spin-coating di soluzioni dei polimeri in 1,1,2,2-tetracloroetano. I film si mostrano otticamente trasparenti, isotropi, omogenei e con buone proprietà meccaniche e di resistenza termica. Inoltre conservano queste proprietà a lungo e non si mostrano fenomeni di segregazione.

Dall'analisi UV-Visibile eseguita sui complessi e i relativi polimeri si evince che gli spettri di assorbimento non mostrano evidenti differenze, segno che la complessazione da parte della piridina e l'innesto sul polimero non hanno effetti di rilievo sulle bande di assorbimento. Si riportano come esempio due serie di spettri relative ai leganti *L₆* ed *L₈*.


 Figura 7.6 – Spettri UV-Vis dei polimeri e dei complessi dei leganti L_6 ed L_8 .

7.4 - Prove di reticolazione

Sui polimeri $PVPy-PdL_950$ e $PVPy-PdL_{1040}$ sono state eseguite prove di reticolazione in massa per verificare che i materiali fossero realmente in grado di reticolare e rendersi insolubili nei normali solventi. I campioni sono stati preparati macinando le polveri in una soluzione di benzoilperossido in THF e lasciando evaporare il solvente, in modo da ottenere miscele con una composizione del 2% in peso di iniziatore radicalico. Le polveri sono state poi compattate sotto pressione per ottenerne pasticche omogenee. Prove eseguite in isoterma a diverse temperature e per tempi crescenti hanno evidenziato che il polimero $PVPy-PdL_950$ diventa insolubile in DMF dopo un trattamento termico ad una temperatura di 220°C per un tempo minimo di 4h. Il polimero $PVPy-PdL_{1040}$ invece resta solubile in DMF in qualsiasi condizione di trattamento. Il motivo di questa differenza di comportamento è stato attribuito alla scarsa densità di funzioni reticolanti presenti nel polimero $PVPy-PdL_{1040}$, dovuta non solo alla minore concentrazione di cromoforo ma alla maggiore massa molecolare del cromoforo contenente il legante L_{10} , come mostrato in tabella 7.2, in cui sono riportati i valori del rapporto molare cromoforo/gruppi piridinici e della densità di funzioni reticolanti.

Polimero	Rapporto molare	Densità funzioni reticolanti (mmol/g)
$PVPy-PdL_950$	0.20	0.97
$PVPy-PdL_{1040}$	0.092	0.57

 Tabella 7.2 – Densità di funzioni reticolanti nei polimeri $PVPy-PdL_950$ e $PVPy-PdL_{1040}$

E' stato osservato che una densità di funzioni reticolanti prossima ad 1 mmol/g rappresenta un valore soglia per questi polimeri al di sotto del quale non si osserva una sostanziale insolubilità del materiale reticolato. La prova è stata ottenuta additivando il polimero *PVPy-PdL₁₀40* con quantità crescenti dell'agente reticolante tris[2-(acrililossi)-etil]isocianurato (figura 7.6).

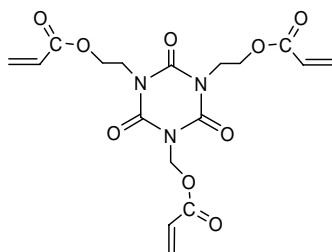


Figura 7.6 – Agente reticolante tris[2-(acrililossi)-etil]isocianurato

Solo il raggiungimento della soglia di 1 mmol/g, corrispondente ad un esatto rapporto stechiometrico tra funzioni alliliche ed acriliche, permette di ottenere un reticolato insolubile in DMF bollente. In questo caso le prove sono state eseguite ad una temperatura di 100°C utilizzando il 2% in peso di benzoilperossido come iniziatore radicalico. Il tracciato DSC (figura 7.7) mostra un picco esotermico corrispondente alla reazione di reticolazione e raggiunge un plateau dopo circa 20 minuti. La reazione può considerarsi completa dopo circa 1 ora di trattamento.

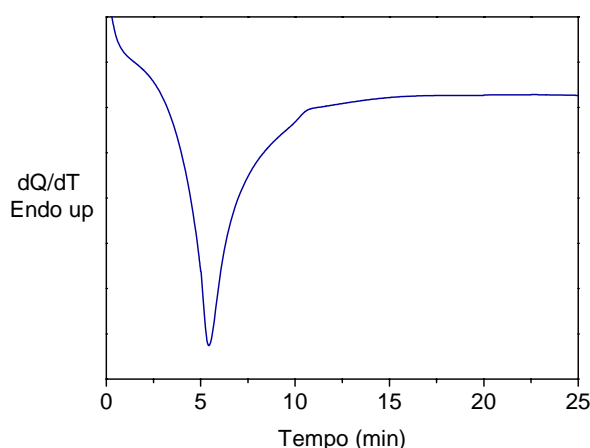


Figura 7.7 – Termogramma DSC per la reticolazione di *PVPy-PdL₁₀40*

I risultati di queste prove evidenziano che la funzionalizzazione dei complessi NLO-fori con pendagli allilici finalizzata alla reticolazione del materiale risulta un approccio valido e che le modalità ed i tempi con cui viene indotta la reticolazione sono compatibili con quelli richiesti per la procedura di poling.

Capitolo 8

Cromofori organici reticolabili

8.1 - Introduzione

Nell'ambito dello studio di nuovi cromofori organici monodimensionali per ottica non lineare del secondo ordine, uno degli obiettivi di questo lavoro era realizzare nuove unità cromoforiche trascurando i parametri di ottimizzazione della risposta non lineare del secondo ordine e puntando invece l'attenzione sulle possibili strategie di funzionalizzazione finalizzate alla stabilizzazione dell'ordine polato nel materiale NLO finale. Studi precedenti [121] realizzati dal gruppo di ricerca presso cui il lavoro è stato svolto hanno confermato il comportamento predetto dai modelli teorici discussi nel Capitolo 2 in base ai quali l'allungamento dello scheletro coniugato in sistemi costituiti da anelli benzenici alternati con ponti etilenici o azo porta ad un aumento dell'iperpolarizzabilità molecolare fino ad un valore soglia della lunghezza, oltre il quale il fattore di merito $\mu_g\beta/\text{peso molecolare}$, che rappresenta il parametro principale per valutare la risposta non lineare del mezzo macroscopico, comincia a decrescere. In particolare la struttura per la quale è stato riscontrato il fattore di merito massimo è formata da tre anelli benzenici uniti da due ponti azo, come riportato in figura 8.1.

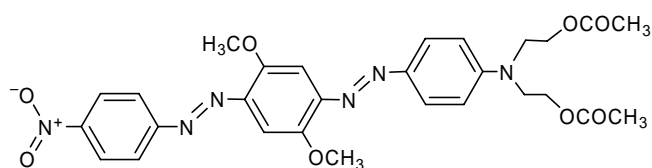
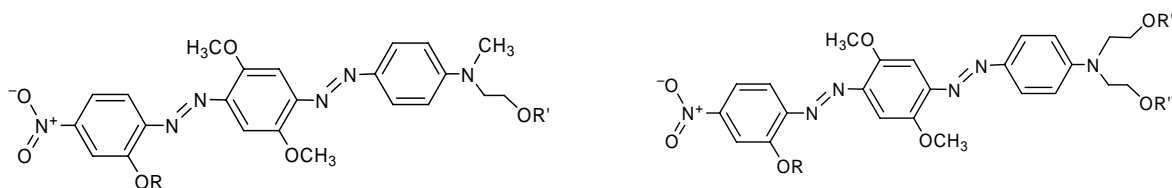


Figura 8.1 – Cromoforo M_1 acetilato

Questa struttura è stata scelta pertanto come modello di partenza. Come si osserva dalla figura la molecola possiede una delle coppie accettore-donatore più forti, come quella nitro/di-idrossietilammino. Il gruppo di-idrossietilammino in particolare è utilizzabile per inserire il cromoforo in una catena polimerica sfruttando le funzioni ossidriliche della molecola non acetilata. Una delle caratteristiche che contraddistingue questo cromoforo è la presenza di due gruppi metossi legati all'anello centrale, la cui funzione sarebbe molteplice. Essi contribuirebbero ad aumentare l'iperpolarizzabilità molecolare, come sostengono alcuni studi teorici [127] sull'inserimento di gruppi laterali debolmente donatori, hanno un effetto positivo sulla solubilità della molecola, svolgono senza dubbio una funzione strutturale, poiché creano ingombro nelle zone laterali della molecola. Quest'ultimo fattore è importante sia come impedimento alla formazione di mesofasi, osservate nel caso di analoghi cromofori stilbenici ed azo [128, 129], sia per il miglioramento delle proprietà idrodinamiche della molecola in fase di poling (v. Capitolo 3). Gli studi sui materiali NLO del secondo ordine con elevata stabilità delle proprietà nel tempo sono orientati principalmente verso la realizzazione di sistemi reticolati. Seguendo questo filone si è scelto di realizzare cromofori con struttura analoga a quella riportata in figura 8.1 contenenti funzioni reticolabili. E' stata seguita una strategia di funzionalizzazione delle molecole tale da consentire la preparazione di due tipi diversi di materiali reticolabili. In un caso il cromoforo contiene funzioni diverse utilizzabili in successione prima nella reazione di polimerizzazione e poi in quella di reticolazione. Nel secondo caso il cromoforo contiene due o tre funzioni reticolabili dello stesso tipo utilizzabili direttamente per la reticolazione del materiale a partire dalle singole unità non polimerizzate. Le strutture dei cromofori sintetizzati sono schematizzate in figura 8.2.



DM2a: $R: H, R': (CO)C(CH_3)=CH_2$

DM2b: $R: (CO)C(CH_3)=CH_2, R': (CO)C(CH_3)=CH_2$

DM3a: $R=H, R'=H, R''=H$

DM3b: $R=CH_2CH_2OH, R'=H, R''=H$

DM3c: $R=(CO)CH=CH_2, R'=(CO)CH=CH_2,$

$R''=(CO)CH=CH_2$

DM3d: $R=CH_2CH=CH_2, R'=Si(CH_3)_2CH_2CH=CH_2,$

$R''=Si(CH_3)_2CH_2CH=CH_2$

Figura 8.2 – Strutture dei cromofori sintetizzati

Il cromoforo **DM2_a** presenta una funzione metacrilica terminale che è stata utilizzata per la preparazione del polimero **PDM2_{OH}** mediante copolimerizzazione radicalica con metilmetacrilato. La funzione ossidrilica, che non partecipa alla reazione di polimerizzazione, può essere sfruttata successivamente operando una metacrilazione sul polimero (**PDM2_{met}**), come riportato in figura 8.3.

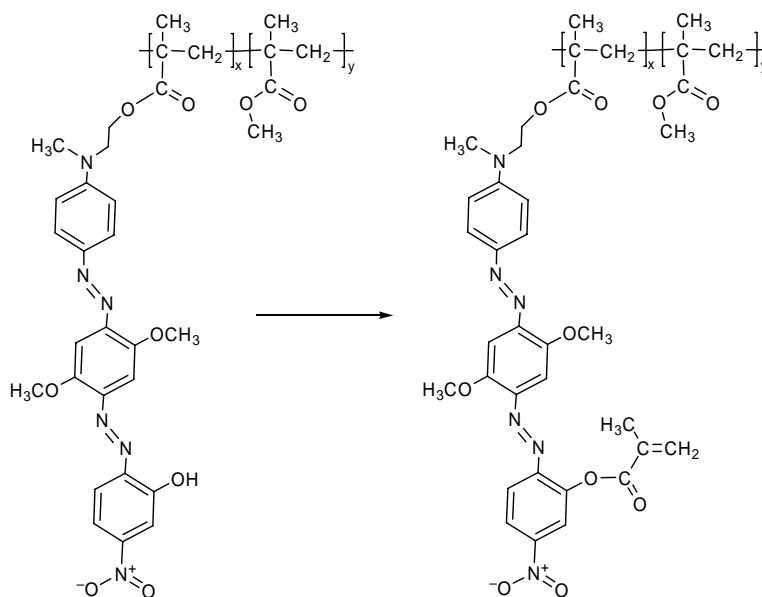


Figura 8.3 – Schema di metacrilazione del polimero PDM_{OH}

Il polimero così ottenuto può essere reticolato per via termica o fotochimica durante la procedura di poling utilizzando un opportuno iniziatore radicalico o agente reticolante. Un altro approccio poco esplorato in letteratura per la reticolazione di un materiale NLO in fase di poling consiste nella realizzazione di vetri organici, ovvero materiali costituiti da unità cromoforiche o miscele di molecole scarsamente cristallizzabili, che possono essere depositate in forma di film sottili e sottoposte a poling elettrico. Uno dei principali vantaggi di questi sistemi è sicuramente dato dalla estrema mobilità dei cromofori nel materiale anche a temperatura ambiente, in quanto essi non risultano vincolati ad alcuna matrice polimerica ed il materiale si comporta semplicemente come un liquido molto viscoso. Ciò permette di orientare i cromofori in modo molto efficace e di raggiungere valori di parametro d'ordine molto alti. La possibilità di indurre una reticolazione in un sistema siffatto per stabilizzare nel tempo l'ordine acentrico indotto diventa pertanto un fattore cruciale per un possibile utilizzo di questi materiali. In letteratura sono riportati esempi di cromofori polifunzionali che da soli o miscelati con composti oligomerici o a basso peso molecolare danno vita a

materiali con ottime proprietà, sia in termini di risposta non lineare che di stabilità termica e temporale [130-135]. In particolare i sistemi più promettenti sembrano essere proprio quelli in cui i cromofori sono funzionalizzati con pendagli acrilici [130], per reticolazioni di tipo radicalico, o con gruppi ossidrilici, utilizzabili invece per la sintesi di reticolati poliuretanicici [131-135]. I cromofori *DM2_b*, *DM3_c* e *DM3_d* contengono due o tre funzioni metacriliche, acriliche o alliliche responsabili in tutti e tre i casi della scarsa tendenza a cristallizzare osservata per queste molecole e non riscontrata per i precursori recanti gruppi ossidrilici liberi. La reticolazione può essere indotta innescando opportuni iniziatori radicalici miscelati al materiale per via termica o fotochimica. Nel caso del cromoforo *DM3_a* invece possono essere sfruttati i gruppi ossidrilici, ad esempio in reazioni con di- e triisocianati o cloruri per la produzione di reticolati poliesterici e poliuretanicici. Si è preferito in realtà utilizzare la forma modificata *DM3_b* con lo scopo di uniformare la reattività dell'ossidrilico fenolico a quella dei due ossidrilici terminali alcolici.

8.2 - Sintesi di *DM2_a*

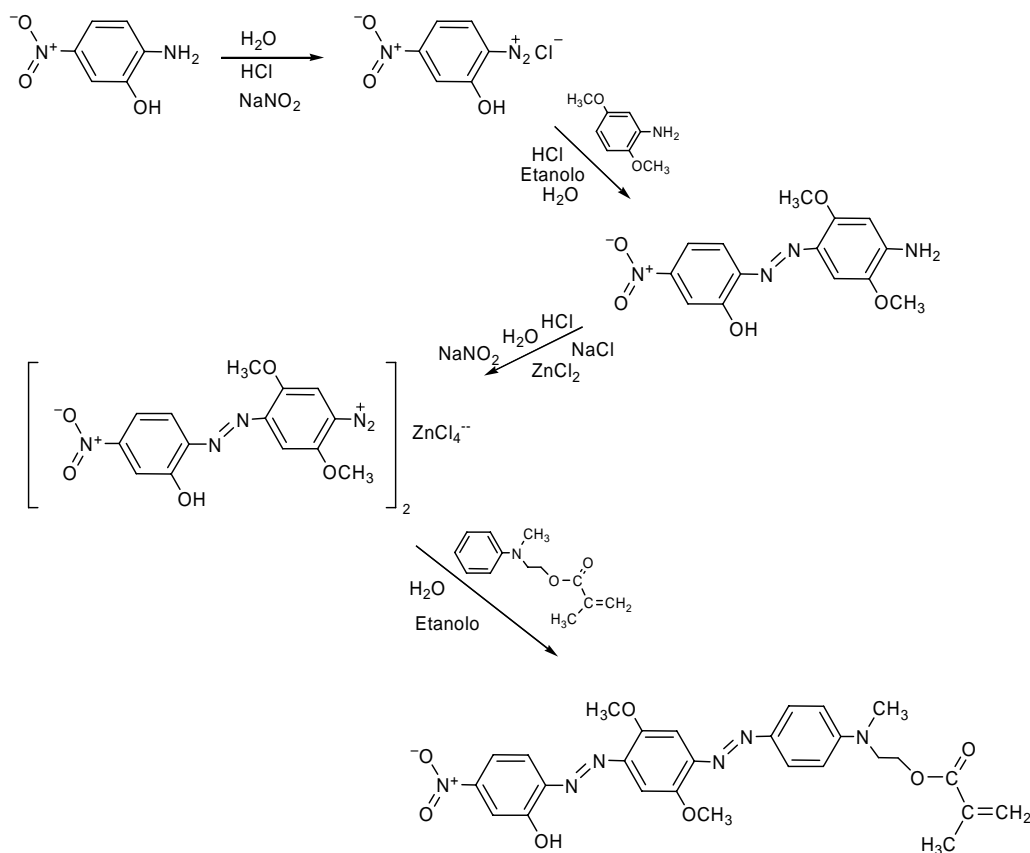


Figura 8.4 – Schema di sintesi di *DM2_a*

2,5-dimetossi-4-[(2'-idrossi-4'-nitrofenil)azo]anilina (DM-NH₂)

Sale di diazonio. 15.0 g (97.3 mmol) di 2-ammino-5-nitrofenolo sono sciolti in una soluzione contenente 165 mL di acqua e 53 mL di HCl al 37%. Si raffredda la soluzione in un bagno di acqua e ghiaccio, mantenendo la temperatura tra 0 e 5 °C. A questa soluzione, mantenuta sotto agitazione, viene aggiunta lentamente una soluzione contenente 6.74 g (97.3 mmol) di NaNO₂ in 50 mL di acqua. Dopo due ore si recupera per filtrazione un precipitato arancione che è il sale di diazonio.

Copulazione. Il sale di diazonio viene aggiunto lentamente alla soluzione contenente l'anilina da copulare. La soluzione per la reazione di copulazione è preparata sciogliendo 14.9 g (97.3 mmol) di 2,5-dimetossianilina in 200 mL di una soluzione contenente una parte in volume di HCl, 2 parti di etanolo e 7 parti di acqua. Ad una temperatura di 0 °C vi si aggiunge lentamente il sale di diazonio. Si lascia reagire a freddo per 1 ora, quindi si versa la soluzione in 500 mL di acqua satura di acetato di sodio, alzando così il pH fino a circa 5 e facendo precipitare il composto. Si recupera per filtrazione un precipitato verde. Il prodotto viene ricristallizzato da acetone/eptano, in rapporto di circa 1:3. Resa: 77%. Mp: 218°C.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 3.916 (s, 3H); 3.951 (s, 3H); 4.684 (s, 2H); 6.316 (s, 1H); 7.781 (s, 1H); 7.852 (m, 3H); 13.861 (s, 1H).

N-metil-N-(2-metacrilossietil)anilina

Si sciolgono 10.0 g di N-metil-N-etanolanilina (66.2 mmol) in 10 mL di piridina anidra. Nella soluzione, mantenuta sotto agitazione ad una temperatura compresa tra 0 e 5 °C, si fanno gocciolare 13.3 g di anidride metacrilica (86.1 mmol). Si aggiungono circa 0.120 g di 4-dimetilamminopiridina, che funge da catalizzatore per la reazione, e si lascia reagire per mezz'ora a freddo. Dopo 24 ore a temperatura ambiente, si acidifica la soluzione con 100 mL di una soluzione di HCl al 10%. Si estrae con 100 mL di cloroformio e, sulla soluzione recuperata, si effettuano tre lavaggi con H₂O, H₂O + Na₂CO₃ e ancora H₂O. Si anidrifca la soluzione cloroformica con Na₂SO₄ anidro e si recupera l'anilina eliminando il solvente all'evaporatore rotante. Resa: 98%.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 1.91 (s, 3H); 2.99 (s, 3H); 3.65 (t, 2H); 4.32 (t, 2H); 5.55 (t, 1H); 6.06 (s, 1H); 6.74 (m, 3H); 7.24 (m, 2H).

DM2_a

Sale di diazonio. 2.00 g (6.30 mmol) di DM-NH₂ si sospendono in 560 mL di H₂O e 32 mL di HCl al 37%. Alla sospensione, raffreddata in un bagno di acqua e ghiaccio ad una

temperatura tra 0° e 5°C, si aggiunge una soluzione contenente 2.17 g (31.5 mmol) di NaNO₂ sciolti in 40 mL di acqua, ed una contenente 17.2 g (126 mmol) di ZnCl₂ e 7.31 g (126 mmol) di NaCl sciolti in 50 mL di acqua. Dopo 24 ore a temperatura ambiente si filtra la soluzione ottenendo un precipitato verde che è un complesso del sale di diazonio.

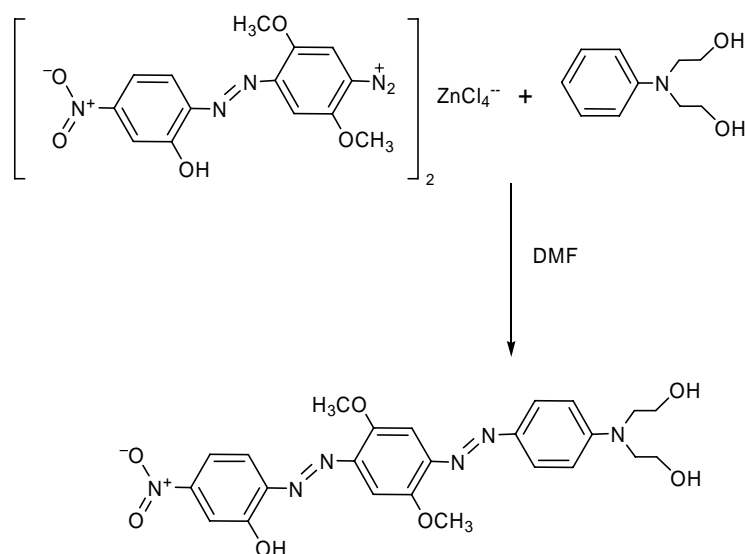
Copulazione. La soluzione per la reazione di copulazione si prepara sciogliendo 1.38 g di N-metil-N-(2-metacrilossietil)anilina (6.30 mol) in 400 mL di acqua e 240 mL di etanolo. Alla soluzione, mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente, si aggiunge il sale di diazonio. Dopo 12 ore a temperatura ambiente si versa la soluzione contenente il sale in una soluzione acquosa satura di acetato di sodio (circa 1.6 L), alzando così il pH a 6-7 e facendo precipitare il composto. Per filtrazione si recupera un precipitato di colore verde scuro. Il prodotto viene purificato attraverso cromatografia su colonna (fase stazionaria: gel di silice, eluente: cloroformio). Resa: 72%.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 1.86 (s, 3H); 3.09 (s, 3H); 3.73 (t, 2H, *J*=3.8 Hz); 3.99 (s, 3H); 4.00 (s, 3H); 4.327 (t, 2H, *J*=3.8 Hz); 5.51 (s, 1H); 6.02 (s, 1H); 6.74 (d, 2H, *J*=6.0 Hz); 7.36 (s, 1H); 7.51 (s, 1H); 7.74 (m, 4H); 8.01 (d, 1H); 13.70 (s, 1H).

8.3 - Sintesi di DM2_b

2.00 g (3.65 mmol) di DM2_a e 0.0300 g (0.210 mmol) di 4-dimetilamminopiridina sono sciolti in 20 mL di piridina anidra a temperatura ambiente. Si aggiungono 0.753 g (4.88 mmol) di anidride metacrilica e si tiene in agitazione per 24 h. Il prodotto è precipitato in 100 mL di acqua, filtrato e lavato con acqua. La purificazione viene eseguita mediante cromatografia su colonna (fase stazionaria: gel di silice, eluente: cloroformio). Resa: 90%.

¹H-NMR (CHCl₃-*d*) δ (ppm): 1.92 (s, 3H); 2.13 (s, 3H); 3.15 (s, 3H); 3.79 (t, 2H, *J*=6.0 Hz); 3.92 (s, 3H); 4.07 (s, 3H); 4.39 (t, 2H, *J*=6.0 Hz); 5.57 (s, 1H); 5.86 (s, 1H); 6.07 (s, 1H); 6.50 (s, 1H); 6.81 (d, 2H, *J*=9.2 Hz); 7.32 (s, 1H); 7.43 (s, 1H); 7.91 (s, 1H); 7.98 (d, 2H, *J*=9.2 Hz); 8.21 (m, 2H).

8.4 - Sintesi di $DM3_a$ Figura 8.5 – Schema di sintesi di $DM3_a$ **$DM3_a$**

2.00 g (6.30 mmol) di $DM-NH_2$ sono utilizzati per preparare il sale di diazonio come descritto per il cromoforo $DM2_a$. Il sale viene aggiunto a temperatura ambiente ad una soluzione contenente 2.28 (12.6 mmol) di N,N -diethanolanilina sciolti in 70 mL di DMF. Dopo 12 h in agitazione si versa la soluzione in 300 mL di acqua satura di sodio acetato. Precipita un solido scuro che viene filtrato e lavato con acqua. Il prodotto viene ricristallizzato da THF/esano (50/30) all'ebollizione. Resa: 71%.

$^1\text{H-NMR}$ (Py- d_5) δ (ppm): 3.90 (m, 10 H); 4.09 (t, 4H, $J=5.4$ Hz); 7.04 (d, 2H, $J=9.4$ Hz); 7.74 (s, 2H); 7.85 (d, 1H, $J=12.2$ Hz); 8.08 (s, 1H); 8.09 (s, 1H, $J=12.2$ Hz); 8.22 (d, 2H, $J=9.4$ Hz).

8.5 - Sintesi di $DM3_b$

1.00 g (1.96 mmol) di $DM3_a$ sono sciolti in 30 mL di DMF contenenti 8.13 g di K_2CO_3 . Si aggiungono lentamente 4.90 g di 2-bromoetanolo e si lascia in agitazione a temperatura ambiente per 12 h. Si filtra la soluzione e si precipita in 100 mL di acqua satura di sodio acetato. Il prodotto viene filtrato e ricristallizzato da THF/esano all'ebollizione. Resa: 77%. Mp: 206 °C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 3.21 (t, 4H); 3.46 (t, 4H); 3.71 (t, 2H); 3.79 (s, 3H); 3.85 (s, 3H); 4.23 (t, 2H, $J=4.5$ Hz); 4.75 (s, 2H); 4.88 (s, 1H); 6.75 (d, 2H, $J=8.7$ Hz); 7.23 (s, 1H); 7.24 (s, 1H); 7.46 (d, 1H, $J=8.7$ Hz); 7.65 (d, 2H, $J=8.7$ Hz); 7.79 (d, 1H, $J=8.7$ Hz); 7.93 (s, 1H).

8.6 - Sintesi di DM3_c

1.00 g (1.96 mmol) di DM3_a sono sciolti in 20 mL di THF anidro contenenti 3.57 g (35.3 mmol) di trietilammina. Ad una temperatura compresa tra 0 e 5 °C si aggiungono lentamente 2.13 g (23.5 mmol) di cloruro di acriliole e si tiene in agitazione a freddo per 20 h. La soluzione si versa in 50 mL di acqua ed il precipitato si separa per filtrazione. Il prodotto viene purificato su colonna cromatografica (gel di silice/cloroformio). Resa: 40%.

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3-d) δ (ppm): 3.68 (t, 4H); 3.89 (s, 3H); 3.96 (s, 3H); 4.27 (t, 4H); 5.74 (d, 1H); 6.00 (m, 3H); 6.32 (m, 3H); 6.60 (m, 2H); 6.76 (d, 1H); 6.95 (m, 2H); 7.14 (s, 1H); 7.20 (s, 1H); 7.82 (d, 2H, $J=9.3$ Hz); 8.09 (d, 2H, $J=9.3$ Hz).

8.7 - Sintesi di DM3_d

L'alchilazione dell'ossidrilico fenolico si effettua in modo analogo a quanto visto per il cromoforo DM3_b , utilizzando bromuro di allile. Il prodotto viene ricristallizzato da THF/esano. Resa: 84%. $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3-d) δ (ppm): 3.34 (t, 4H); 3.58 (t, 4H); 3.90 (s, 3H); 3.97 (s, 3H); 4.90 (m, 2H); 5.30 (d, 1H); 5.55 (d, 1H); 6.13 (m, 1H); 6.87 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 7.35 (s, 2H); 7.62 (d, 1H, $J=8.8$ Hz); 7.77 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 7.93 (dd, 1H, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.0$ Hz); 8.01 (d, 1H, $J=2.0$ Hz).

1.63 g (2.96 mmol) del prodotto alchilato sono sciolti in 20 mL di THF anidro contenenti 0.899 g (5.92 mmol) di trietilammina. Si aggiungono 0.957 g (7.10 mmol) di allilclorodimetilsilano a temperatura ambiente e la soluzione è tenuta in agitazione per 6 h. Si precipita il prodotto in 100 mL di acqua, si filtra sotto vuoto e si purifica su colonna cromatografica (gel di silice/cloroformio). Resa: 69%.

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3-d) δ (ppm): 0.10 (s, 12H); 1.62 (m, 4H); 3.65 (t, 4H); 3.80 (t, 4H); 4.03 (s, 3H); 4.08 (s, 3H); 4.84 (m, 6H); 5.40 (d, 1H); 5.60 (d, 1H); 5.78 (m, 2H); 6.16 (m, 1H); 6.94 (s, 1H); 6.77 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 7.47 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 7.73 (d, 1H); 7.90 (m, 3H).

8.8 - Sintesi PDM2_{OH}

3.63 g (6.62 mmol) di DM2_a, 1.57 g di metilmetacrilato (15.7 mmol) e 0.156 g di α,α' -azoisobutirronitrile vengono posti in una fiala con 5 mL di DMF anidra. La fiala viene sottoposta a tre cicli di *freeze and thaw* utilizzando azoto e successivamente sigillata sotto vuoto. La polimerizzazione è condotta a 80°C per 48 ore. Il prodotto viene precipitato in 30 mL di acqua, filtrato e riprecipitato da THF/acqua. Un'ulteriore purificazione si ottiene da cloroformio/eptano. Si recupera un precipitato marrone scuro. Resa 70%.

8.9 - Sintesi PDM2_{met}

3.50 g di PDM2_{OH} vengono sciolti in 20 mL di THF anidro e si aggiungono 2 mL di piridina anidra. Alla soluzione si aggiungono lentamente circa 6 mL di anidride metacrilica ad una temperatura compresa tra 0 e 5 °C. Si aggiungono, infine, circa 0.120 g di N,N-dimetilamminopiridina (che funge da catalizzatore) e si lascia in agitazione per circa mezz'ora. Dopo 24 ore a temperatura ambiente si recupera il polimero versando la soluzione in 150 mL di acqua. Il precipitato viene purificato mediante dissoluzione in 100 mL di cloroformio, anidrifazione con solfato di sodio anidro, filtrazione del solido e precipitazione in 400 mL di metanolo contenente circa 2 g di acetato di sodio. Per filtrazione si recupera un precipitato marrone polverulento. Resa quantitativa.

8.10 - Caratterizzazione dei materiali

In figura 8.6 si riporta il termogramma DSC del cromoforo DM2_a.

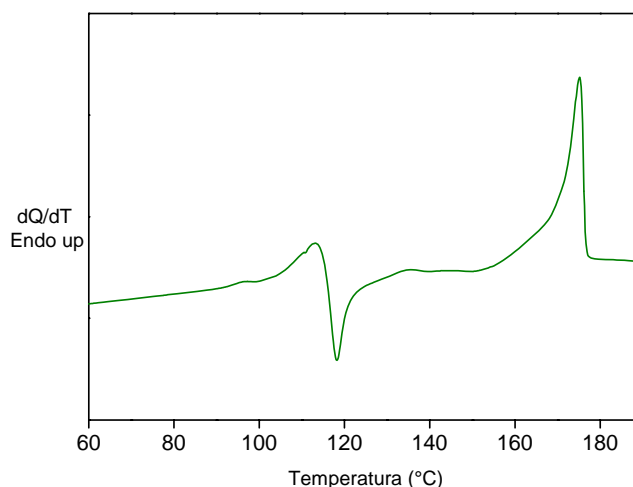


Figura 8.6 – Curva DSC del cromoforo DM2_a

Dal tracciato calorimetrico riportato in figura si nota la presenza di due picchi endotermici corrispondenti alla fusione di due diverse fasi cristalline, la prima delle quali fonde con successiva cristallizzazione a 117°C. La seconda fase fonde a 175°C ($\Delta H=63.056$ J/g). Questo comportamento è confermato anche dall'osservazione diretta del campione al microscopio ottico, dove è chiaramente visibile la formazione di cristalli verdi a temperature prossime ai 120°C. L'identità del cromoforo è confermata all'analisi $^1\text{H-NMR}$, in cui si può osservare la scomparsa del segnale dei protoni amminici, rispetto all'intermedio $DM-NH_2$, e la comparsa dei segnali relativi all'anilina.

In figura 8.7 si riportano i tracciati calorimetrici dei due polimeri $PDM2_{OH}$ e $PDM2_{met}$.

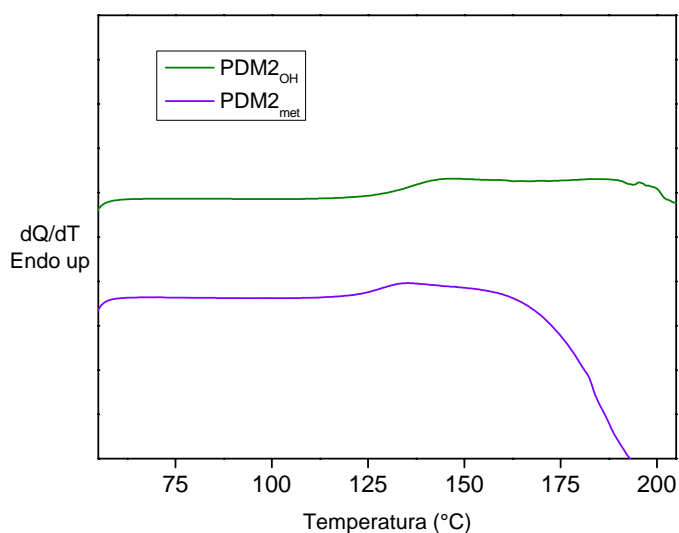


Figura 8.7 – Curve DSC dei polimeri $PDM2_{OH}$ e $PDM2_{met}$

Si può osservare una T_g di 135° C per il polimero $PDM2_{OH}$ e di 126°C per il corrispondente polimero metacrilato. L'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa può essere spiegato con la scomparsa del gruppo ossidrilico, responsabile della formazione di legami a idrogeno, e con la comparsa della catena laterale metacrilica avente un effetto plastificante. Per il polimero $PDM2_{OH}$ si osserva una sostanziale stabilità termica fino a circa 200 °C, temperatura alla quale inizia a decomporre, mentre per il polimero $PDM2_{met}$ si osserva un fenomeno esotermico oltre i 160 °C, imputabile all'innesco spontaneo della reazione di reticolazione. Anche in questo caso comunque il polimero è stabile fino a circa 200 °C, come confermato dall'analisi termogravimetrica. L'avvenuta metacrilazione del polimero è confermata anche dall'analisi dello spettro protonico, in cui la banda larga attorno a 14 ppm, relativa al gruppo ossidrilico, scompare nello spettro del

polimero metacrilato. Contemporaneamente si possono osservare la comparsa dei due picchi caratteristici dei protoni del doppio legame =CH₂ attorno a 6 ppm. Dall'analisi spettroscopica UV-Visibile si è potuti risalire alla concentrazione in peso effettiva del cromoforo all'interno del polimero metacrilato, pari al 48% (15% in moli di cromoforo). Dall'osservazione degli spettri di assorbimento del cromoforo, del polimero e di un film polimerico si notano due bande di assorbimento, di cui la più intensa ha un massimo a 570 nm. È evidente come la banda di assorbimento non subisca variazioni sostanziali quando si passa dal cromoforo al polimero in soluzione e al film.

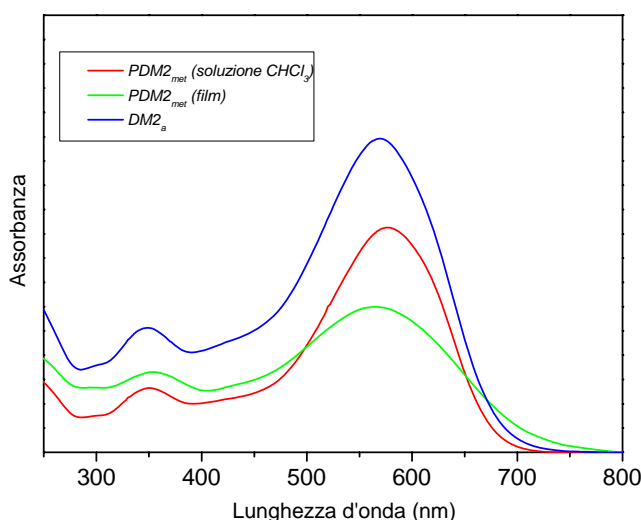


Figura 8.8 – Spettri UV-Vis del cromoforo DM2_a e del polimero PDM2_{met} in soluzione e in forma di film

Sui cromofori DM2_a e DM3_b in forma acetilata sono state effettuate misure del coefficiente $\mu\beta$ mediante la tecnica EFISH. I risultati sono riportati in tabella 8.1 insieme al valore relativo al cromoforo di riferimento M₁ acetilato (v. sez. 8.1) ed alle figure di merito.

Comoforo	$\mu_g\beta$ (10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu_g\beta$ (10 ⁻⁴⁸ esu)/M _w	Solvente
DM2 _a	3400	6.2	Cloroformio
DM3 _b Ac ₃	1900	2.8	Cloroformio
M ₁	2180	4.1	Cloroformio

Tabella 8.1 – Misure EFISH e figure di merito per i cromofori DM2_a e DM3_b

Come si può osservare dall'elevato valore di $\mu\beta$ per il cromoforo DM2_a, l'introduzione di un ossidrilile sull'anello recante il gruppo nitro ha notevoli conseguenze sulla risposta non lineare della molecola, contribuendo ad un aumento significativo nei

confronti del cromoforo M_1 . Viceversa l'alchilazione di questo gruppo operata nel cromoforo $DM3_bAc_3$ provoca un'altrettanto significativa riduzione di $\mu\beta$ che si attesta su valori paragonabili a quello del cromoforo M_1 . Come prevedibile la figura di merito del cromoforo $DM2_a$ è molto alta mentre quella del cromoforo $DM3_bAc_3$ risulta ulteriormente penalizzata dall'aumentata massa molecolare rispetto ad M_1 .

8.11 - Prove di reticolazione

Sono state eseguite prove di reticolazione in massa su pasticche del polimero $PDM2_{met}$ contenente un iniziatore termico in percentuale pari al 2% in peso. Le miscele polimero/iniziatore sono state preparate da una soluzione del polimero e dell'iniziatore termico (benzoinperossido) in cloroformio per evaporazione del solvente. Le prove eseguite a diverse temperature e per tempi diversi mostrano che le condizioni minime per ottenere un reticolato insolubile corrispondono ad un trattamento a 120 °C per circa 4 h in atmosfera di azoto. I campioni reticolati risultano insolubili in DMF bollente e mostrano il tipico fenomeno di swelling legato all'assorbimento del solvente. Anche in questo caso, così come osservato per i polimeri polivinilpiridinici, i tempi e le condizioni richieste per la reticolazione risultano pienamente compatibili con quelli di poling, rendendo questo polimero adatto ad una indagine più approfondita sulla dinamica di reticolazione durante il processo di poling. Al contrario risultati deludenti si sono avuti dalle prove di reticolazione sui vetri organici costituiti dai cromofori $DM2_b$, $DM3_c$ e $DM3_d$. A differenza di quanto auspicato in seguito ai risultati ottenuti in alcuni lavori riportati in letteratura su molecole dimetacrilate con un solo ponte azo e prive di gruppi nitro [130], in nessun caso si è riusciti ad ottenere un reticolato insolubile su campioni dei cromofori come tali o in miscela con agenti reticolanti. La ragione di questo comportamento può essere trovata proprio nella presenza di gruppi inibitori all'interno della molecola che interferiscono con la propagazione della reazione radicalica impedendone il completamento e la formazione di un network insolubile. Sono allo studio strategie alternative che permettano di sfruttare le funzioni acriliche con meccanismi di reazione diversi, in particolare in reazioni con gruppi amminici presenti su opportuni agenti reticolanti polifunzionali in grado di legarsi alla coda acrilica mediante reazione di addizione al doppio legame.

Capitolo 9

Caratterizzazione NLO

9.1 - Introduzione

La seconda parte di questo lavoro è stata dedicata alla messa a punto dell'apparato sperimentale di poling ed alla caratterizzazione ottica non lineare di alcuni materiali sintetizzati. Sebbene i complessi CuL_7Py e PdL_7Py non presentino i più alti valori di $\mu\beta$ della serie di cromofori sintetizzati, si è scelto di utilizzare per la caratterizzazione NLO i polimeri $PVPy-CuL_735$ e $PVPy-PdL_735$ i quali hanno dimostrato di avere buone proprietà di stabilità termica e valori della temperatura di transizione vetrosa sufficientemente elevati da poter garantire una buona stabilità dell'ordine polato nel tempo. I campioni sono stati preparati mediante deposizione da soluzione in forma di film sottili amorfi su substrato di vetro sfruttando la tecnica dello spin-coating (vedi Sezione 9.2). La caratterizzazione NLO prevedeva l'orientamento dei polimeri mediante corona poling, la determinazione dei coefficienti d_{33} e la misura della stabilità delle proprietà NLO nel tempo. Nel primo caso si è proceduto alla definizione delle condizioni ottimali di poling al fine di raggiungere il maggiore grado di orientamento possibile, misurato come parametro d'ordine mediante la spettroscopia UV-Visibile (vedi Sezione 3.2). La determinazione dei coefficienti d_{33} è stata effettuata mediante misure di generazione di seconda armonica (SHG) ad una lunghezza d'onda di 1064 nm sui campioni polati e su un cristallo di quarzo preso come riferimento, applicando il metodo delle frange di Maker [136]. Infine sui polimeri orientati sono state eseguite prove di stabilità delle proprietà NLO sottoponendo i campioni orientati ad un trattamento termico prolungato ad una temperatura di 80 °C e valutando il decadimento del segnale SH nel tempo.

9.2 – Preparazione dei campioni

I campioni di polimero analizzati sono stati ottenuti in forma di film sottili mediante la tecnica dello spin-coating. Essa consiste nella deposizione di un materiale, in genere sciolto in soluzione, su un substrato posto in rapida rotazione. La rotazione consente di distribuire la soluzione in maniera omogenea sul substrato e facilita la contemporanea evaporazione del solvente, che determina la deposizione di uno strato di materiale avente uno spessore pressoché uniforme. L'eventuale solvente residuo nel materiale viene poi allontanato mediante asciugatura in stufa. La deposizione viene effettuata mediante uno spin-coater (figura 9.1), uno strumento dotato di una testina ruotante alla quale aderisce il substrato per applicazione del vuoto.

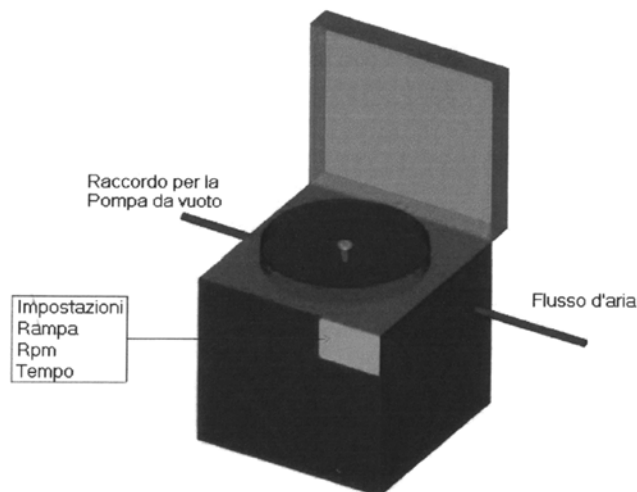


Figura 9.1 – Rappresentazione di uno spin-coater

Data la necessità di utilizzare substrati trasparenti nel visibile per la caratterizzazione ottica si ricorre in genere all'uso di supporti di vetro, costituiti in questo caso da vetrini da microscopio tagliati in forma quadrata con lato di 2.6 cm. Per ottenere film di qualità ottica privi di impurità le soluzioni dei polimeri vengono filtrate, in questo caso utilizzando filtri per siringa in PTFE con diametro dei pori di 0.2 μ . Esistono diversi fattori che influenzano la qualità e lo spessore del film, come la natura del polimero, del solvente, delle interazioni substrato-soluzione, la viscosità della soluzione, la concentrazione e le condizioni di spinning come accelerazione e velocità di rotazione. I primi determinano soprattutto la bagnabilità della superficie ed incidono fortemente sulla qualità del film polimerico. Il primo passo consiste quindi nella scelta di un solvente adatto in grado di sciogliere il polimero in quantità sufficienti e di assicurare un alto angolo di contatto della soluzione con il substrato.

Lo spessore del film è invece determinato soprattutto dalla concentrazione della soluzione e dalle condizioni di spinning e può essere modulato bilanciando opportunamente questi parametri. I polimeri *PVPy-CuL₇₃₅* e *PVPy-PdL₇₃₅* sono stati sciolti in 1,1,2,2-tetracloroetano in una concentrazione pari al 5% (0.05 g/mL) e depositati ad una temperatura della soluzione e del vetrino pari a 120 °C. Le condizioni di spinning ottimali sono riportate nella figura 9.2.

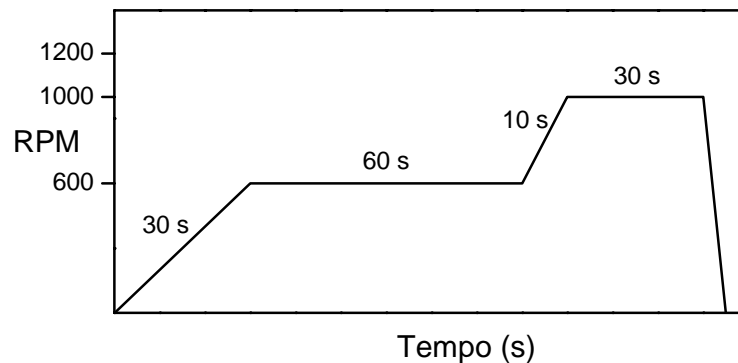


Figura 9.2 – Profilo di velocità ottimale per lo spin-coating dei polimeri *PVPy-CuL₇₃₅* e *PVPy-PdL₇₃₅*

I film ottenuti risultano trasparenti ed omogenei e conservano queste proprietà nel tempo ed in seguito a trattamenti termici a temperature anche superiori alla transizione vetrosa. I campioni così preparati sono stati sottoposti a corona poling utilizzando l'apparato descritto nella sezione 9.3.

9.3 – Apparato sperimentale per il poling

Come illustrato nel capitolo 3 il processo di poling elettrico di un materiale polimerico è necessario a rimuovere il centro di simmetria legato alla disposizione casuale dei cromofori nella matrice conferendo quindi al polimero proprietà NLO del secondo ordine. Questo processo è caratterizzato da diverse fasi in cui è previsto il riscaldamento del materiale e l'applicazione di un campo elettrico. Si è scelto di adoperare la tecnica del corona poling positivo (v. sezione 3.1) che in genere dà i migliori risultati in termini di stabilità della carica e di orientamento. A tale scopo è stato utilizzato un nuovo apparato sperimentale realizzato presso i laboratori del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II", il cui schema generale è riportato in figura 9.3. La regolazione e il controllo della temperatura del polimero è affidata ad un controllore di tipo PID, Eurotherm 200. L'alta tensione è fornita da un generatore Vimuda, capace di imporre una

tensione massima di 15 kV. Entrambi gli strumenti sono collegati ad un PC mediante porte seriali mentre un programma di interfaccia LabView permette di impostare il ciclo desiderato di temperatura e tensione direttamente dal computer.

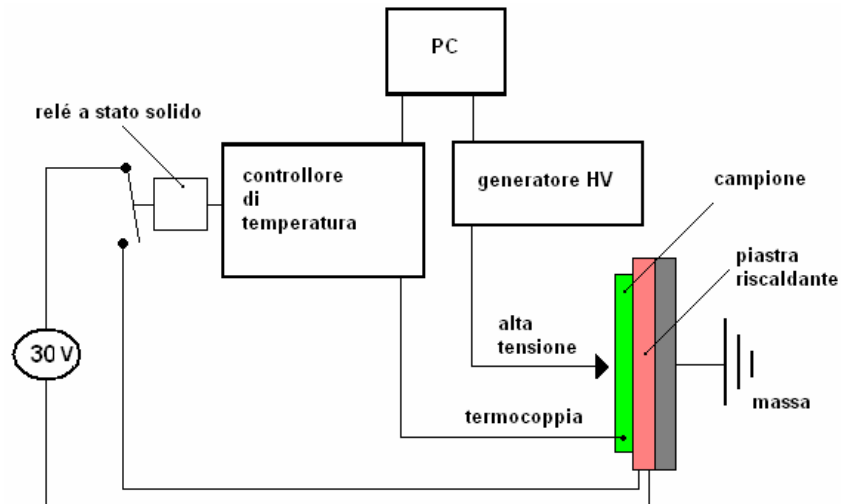


Figura 9.3 – Schema dell'apparato sperimentale per il poling

La camera per il poling è costituita da due dischi, uno in Teflon, l'altro in PVC, montati uno sull'altro su piloncini d'acciaio (figura 9.4). Sul disco in teflon è fissata una piastra riscaldante alimentata a 30 V e sopra di essa sono montati una piastra di rame che funge da catodo collegata alla terra ed una termocoppia collegata al controllore PID per il monitoraggio della temperatura, il quale regola l'alimentazione della piastra riscaldante in base alla lettura della termocoppia. Le piastre sono assicurate al disco di Teflon tramite viti in acciaio. Al disco in PVC è fissato il supporto in Teflon cui è ancorato l'elettrodo, collegato al filo dell'alta tensione proveniente dal generatore HV. Il vetrino recante il campione viene posto in un contenitore di vetro con il fondo piatto che assicura l'isolamento elettrico tra l'anodo ed il catodo e delimita uno spazio in cui gli ioni positivi che si generano all'anodo restano confinati, garantendo un campo elettrico effettivo che attraversa il campione molto alto. Questa soluzione consente inoltre di applicare tensioni molto elevate eliminando il rischio di scariche disruptive tra anodo e catodo in seguito al raggiungimento delle condizioni di breakdown elettrico del mezzo gassoso. I materiali utilizzati permettono di lavorare fino ad una temperatura massima di circa 240° C, oltre la quale il teflon mostrerebbe cedimenti. La camera è isolata dall'ambiente esterno mediante una campana di vetro. Dei raccordi situati alla base di alluminio cui sono fissati i piloni consentono di creare il vuoto all'interno e di riempire successivamente la camera con il gas desiderato.

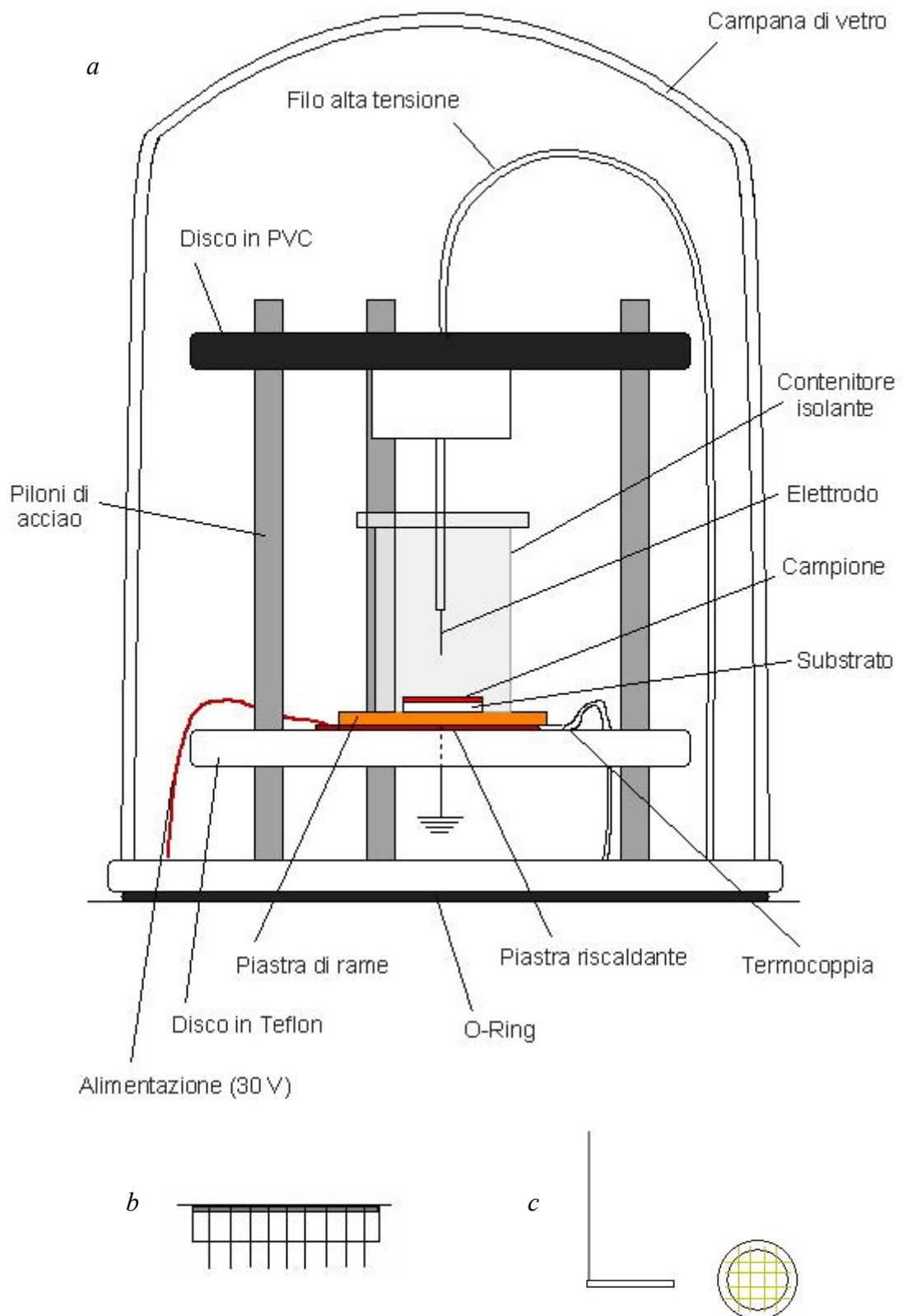


Figura 9.4 – a: rappresentazione della camera di poling; b: elettrodo a lame; c: elettrodo a griglia

La tenuta del vuoto è garantita da un O-Ring di gomma situato tra la campana e la base. Gli esperimenti sono stati condotti in atmosfera di argon. Sono state testate tre diverse configurazioni dell'elettrodo positivo: una testina costituita da lame metalliche disposte parallelamente alla superficie del film; una griglia formata da fili d'oro anch'essa posta parallelamente al film ed un elettrodo costituito da un unico filo d'oro posizionato perpendicolarmente alla superficie del campione. Quest'ultima soluzione si è rivelata essere la più efficace, in quanto la carica si concentra maggiormente in una zona centrale abbastanza ampia del campione e garantisce un orientamento uniforme. Negli altri due casi invece la presenza di bordi ed imperfezioni più acuminati in cui la carica si concentra maggiormente porta a disomogeneità nella distribuzione degli ioni e quindi ad un poling meno efficace ed uniforme. La distanza dell'elettrodo dal campione può essere regolata facendo scorrere il disco in PVC sui piloni di acciaio e fissandolo con delle viti di nylon. Diverse prove di poling hanno permesso di individuare una distanza ottimale alla quale, a parità di condizioni, il poling avviene con la massima efficienza senza danneggiamento della superficie del campione dovuto al bombardamento degli ioni generati all'anodo ed attratti verso il catodo. Tale distanza è pari circa ad 1 cm.

9.4 – Prove di poling

Sono state eseguite numerose prove di poling sui film dei polimeri *PVPy-CuL₇₃₅* e *PVPy-PdL₇₃₅* al fine di determinare le condizioni ottimali per l'orientamento variando diversi parametri caratteristici del sistema come temperatura, tensione e tempo. Il campione viene inizialmente posto nella camera di poling alla quale viene applicato il vuoto. La camera viene poi saturata iniettando un flusso costante di argon. Il ciclo di trattamento prevede le seguenti fasi:

1. Il campione viene riscaldato alla temperatura di poling.
2. Durante il riscaldamento la tensione viene progressivamente aumentata fino al suo valore finale.
3. Raggiunte le condizioni stazionarie, temperatura e tensione sono mantenute costanti per un certo intervallo di tempo Δt .
4. La temperatura viene riportata al suo valore iniziale (25°C) ad una velocità di 3°C/min.
5. A 25°C la tensione viene rimossa ed il campione estratto dalla camera.

Il grado di orientamento dei cromofori nella matrice è stato valutato misurando il parametro d'ordine Φ (v. sezione 3.2) mediante spettroscopia UV-Visibile dei film polimerici prima e dopo il processo di poling. Come illustrato nel Capitolo 3 l'orientamento provoca una diminuzione dell'assorbimento relativo alla banda CT dei cromofori e quindi una diminuzione dell'assorbanza nello spettro UV-Visibile. Nella figura 9.5 si riportano gli spettri relativi ai due polimeri in esame.

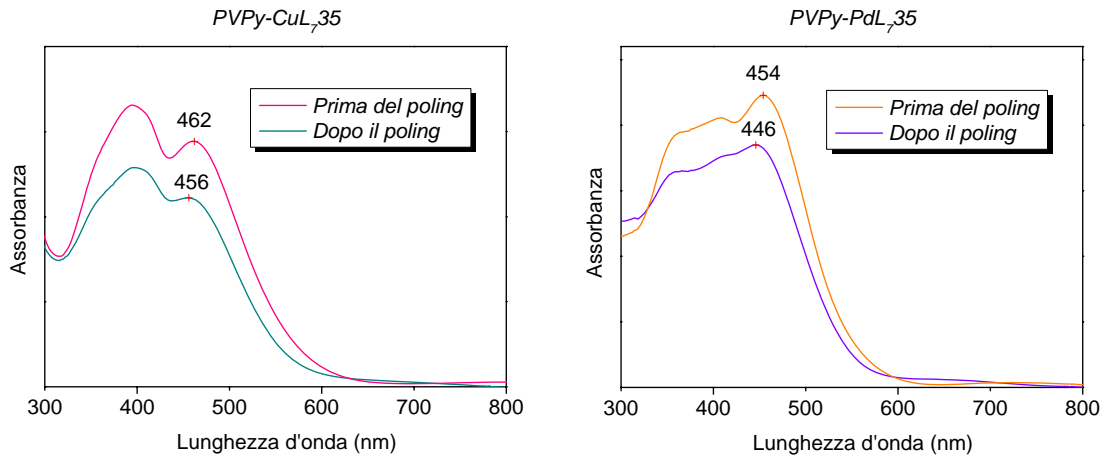


Figura 9.5 – Spettri di assorbimento dei polimeri PVPy-CuL₇₃₅ e PVPy-PdL₇₃₅ prima e dopo il poling

Le prove sono state eseguite per un tempo Δt pari a 30 minuti, oltre il quale non si sono osservati significativi miglioramenti del parametro d'ordine. In figura 9.6 si riportano i valori del parametro d'ordine in funzione della tensione applicata per alcune temperature in prossimità della transizione vetrosa, calcolati in base all'equazione (3.10).

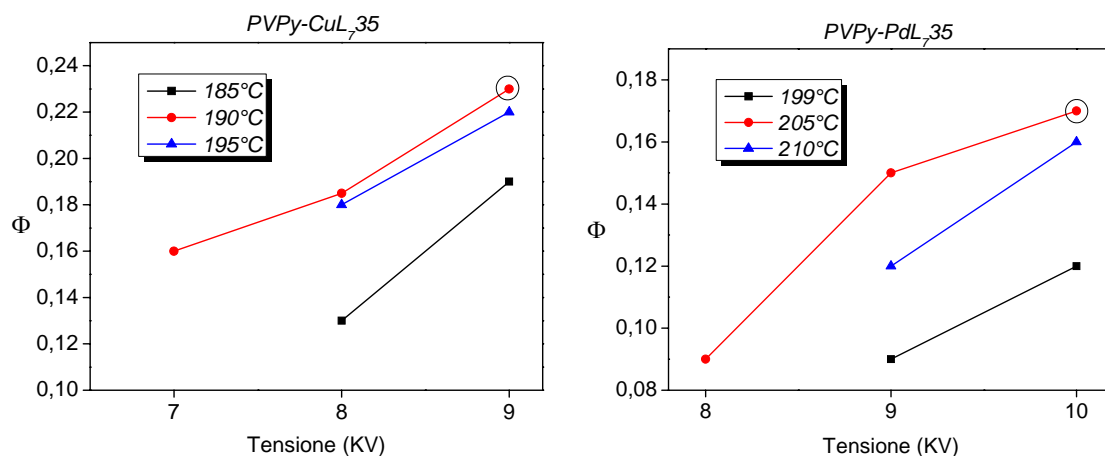


Figura 9.6 – Parametro d'ordine dei polimeri PVPy-CuL₇₃₅ e PVPy-PdL₇₃₅ per diverse temperature e tensioni applicate

La tensione massima riportata in entrambi i casi corrisponde a quella limite oltre la quale si osserva schiarimento della superficie dovuto a danneggiamento del campione. I valori cerchiati in figura 9.6 corrispondono ai profili di poling ottimali, riassunti in figura 9.7.

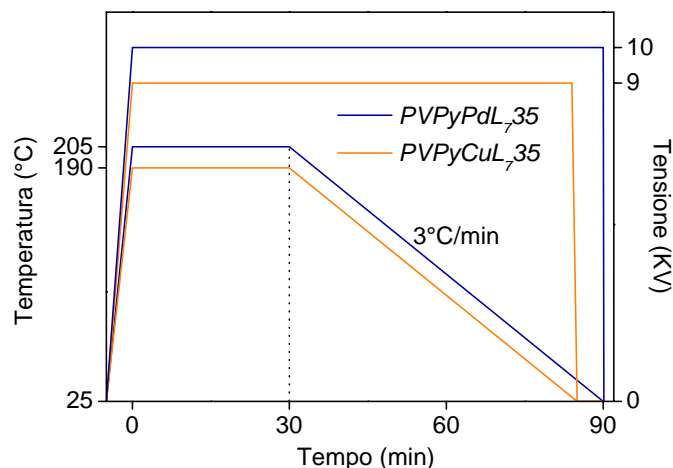


Figura 9.7 – Profilo ottimale per il poling dei polimeri PVPy-CuL₇35 e PVPy-PdL₇35

Dall'analisi dei dati riportati in figura 9.6 si osserva che il risultato migliore si ottiene ad una temperatura corrispondente in pratica alla transizione vetrosa per il polimero PVPy-CuL₇35 ($T_{poling}=190^{\circ}\text{C}$, $T_g=192^{\circ}\text{C}$), mentre per il polimero PVPy-PdL₇35 è necessaria una temperatura di circa 6°C superiore. Inoltre quest'ultimo mostra valori assoluti del parametro d'ordine sistematicamente più bassi rispetto al polimero contenente rame, evidenziando quindi una maggiore difficoltà nell'orientamento. Poiché i due polimeri differiscono esclusivamente per la natura dei metalli in essi contenuti, questo comportamento può essere attribuito a questi ultimi, in particolare alla differente forza di legame cromoforo-catena che caratterizza i due materiali. Infatti, come si osserva dai dati di diffrazione dei raggi X e dall'analisi termogravimetrica dei complessi piridinici modello CuL₇Py e PdL₇Py, il legame piridina-palladio è più forte di quello piridina-rame e richiede temperature sensibilmente superiori per indurre rottura del legame. Pertanto all'interno della matrice polimerica i complessi contenenti palladio risulterebbero maggiormente vincolati alla catena, giustificando peraltro la differenza di circa 7°C nei valori delle temperature di transizione vetrosa. Questo comportamento rivela un limite nell'utilizzo del palladio il cui polimero necessita di condizioni più drastiche per orientarsi producendo un grado di orientamento sistematicamente più basso.

9.5 – Determinazione del coefficiente d_{33}

I coefficienti ottici non lineari d_{33} dei polimeri *PVPy-CuL735* e *PVPy-PdL735*, associati alla generazione di seconda armonica, sono stati determinati sfruttando la tecnica delle frange di Maker [136]. Essa consiste nel misurare la potenza ottica del segnale di seconda armonica generato dai campioni al variare dell'angolo di incidenza della radiazione fondamentale che li attraversa. La variazione dell'intensità con l'angolo θ è dovuta all'interferenza dell'onda generata alla superficie di ingresso, detta onda *free*, con quella generata dalla polarizzazione non lineare $P_{2\omega}$ all'interno del campione, detta onda *bound*. Entrambe hanno frequenza 2ω ma differente velocità di propagazione. Ruotando il campione varia l'angolo θ (figura 9.8) e quindi il cammino ottico all'interno del materiale. Di conseguenza le due onde danno luogo a frange di interferenza nella potenza del segnale di seconda armonica in uscita, che risulta quindi funzione di θ . L'andamento a frange è stato studiato prima da Jerphagnon e Kurtz (J-K) [137] per mezzi cristallini non assorbenti e poi da Herman e Hayden (H-H) [138], i quali hanno apportato modifiche al modello teorico per tenere in conto gli effetti dell'assorbimento da parte del campione, producendo quindi un modello più adatto ai film polimerici.

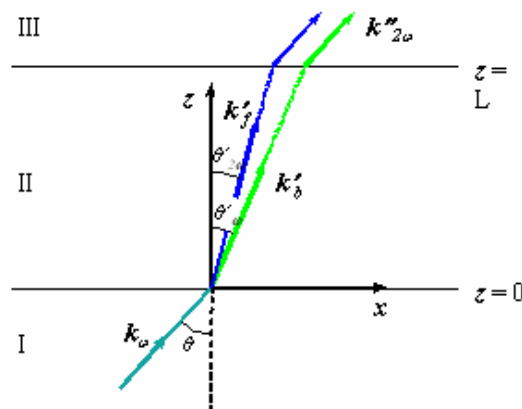


Figura 9.8 – Propagazione delle onde free e bound nel mezzo non lineare (II)

9.5.1 – Modello di Jerphagnon e Kurtz (J-K)

Nel modello teorico di Jerphagnon e Kurtz (J-K), per calcolare $I_{2\omega}(\theta)$ viene assunto che il cristallo non assorba né alla frequenza fondamentale ω , né alla seconda armonica 2ω . Il campo di seconda armonica $E_{2\omega}$ all'interno di un cristallo non lineare è descritto dell'equazione di Maxwell:

$$(9.1) \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E}'_{2\omega} + \frac{v_{2\omega}^2}{\chi^2} \frac{\partial^2 \vec{E}'_{2\omega}}{\partial \tau^2} = -\frac{4\pi}{\chi^2} \frac{\partial^2 \vec{\Pi}'_{2\omega}}{\partial \tau^2}$$

che può essere risolta imponendo le condizioni al contorno sulla faccia d'ingresso ($z=0$) e di uscita del cristallo ($z=d$). La soluzione generale è una sovrapposizione della soluzione dell'omogenea associata, che rappresenta l'onda *free*, e di un integrale particolare, che rappresenta l'onda "bound". Si dimostra che questi due campi sono dati dalle espressioni (9.2) e (9.3) trascurando le riflessioni multiple per cristalli a basso indice di rifrazione:

$$(9.2) \quad \vec{E}_{2\omega} = \hat{e}_f R'_f e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} + \left(\frac{4\pi \vec{P}_{2\omega}}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \right) \cdot \left(\frac{\hat{p} - \vec{k}_b (\hat{p} \cdot \vec{k}_b)}{|\vec{k}_f|^2} \right) e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}}$$

$$(9.3) \quad \vec{H}_{2\omega} = \frac{c}{2\omega} (\vec{k}_f \times \hat{e}_f) \cdot R'_f e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} + \frac{c}{2\omega} (\vec{k}_b \times \hat{p}) \cdot \left(\frac{4\pi \vec{P}_{2\omega}}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \right) e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}}$$

I valori di questi campi in uscita $E_{2\omega}^{out}$ e $H_{2\omega}^{out}$ possono essere calcolati imponendo le condizioni al contorno alla faccia di uscita. L'intensità della seconda armonica risultante è espressa dall'equazione:

$$(9.4) \quad I_{2\omega} = \frac{c}{8\pi} E_{2\omega}^{out} \cdot H_{2\omega}^{out}$$

Infine l'espressione della potenza del segnale SHG che si ricava è data da

$$(9.5) \quad \Pi_{2\omega} = \frac{512\pi^2}{c \cdot S \cdot (n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2} d_{ij}^2 t_\omega^4 T_{2\omega} p^2(\theta) \Pi_\omega^2 \sin^2 \psi$$

dove

$$(9.6) \quad \psi = \frac{\omega d}{c} (n_\omega \cos \theta'_\omega - n_{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})$$

S è l'area delle dimensioni trasverse del fascio del laser, d_{ij} è la componente del tensore suscettività ridotto individuata dal particolare orientamento cristallografico scelto, $p(\theta)$ è un fattore di proiezione che dipende dall'orientazione del cristallo rispetto al fascio laser incidente, d è lo spessore del campione, $T_{2\omega}$ e t_ω i coefficienti di Fresnel di riflessione e trasmissione, n_ω e $n_{2\omega}$ rappresentano rispettivamente l'indice di rifrazione del cristallo alla frequenza fondamentale e a quella di seconda armonica, $\theta'_\omega = \arcsin[(\sin \theta)/n_\omega]$ e $\theta'_{2\omega} =$

$\arcsin[(\sin\theta)/n_{2\omega}]$, θ è l'angolo tra la normale alla superficie del cristallo e il vettore d'onda del campo incidente, Π_ω è la potenza incidente. Il termine $\sin^2\Psi$ determina l'andamento oscillante della potenza in funzione dell'angolo in cui la posizione di massimi e minimi dipende sia dallo spessore che dagli indici di rifrazione (equazione 9.6).

9.5.2 – Modello di Herman e Hayden (H-H)

Il modello J-K non è del tutto adatto a descrivere la risposta di un materiale polimerico in quanto non considera la possibilità di assorbimento, trascura la riflessione alla seconda interfaccia e il fenomeno di dispersione dell'indice di rifrazione. Queste limitazioni sono state superate con il modello di Herman e Hayden (H-H) sviluppato in particolare per film sottili. Per ottenere l'espressione di $I_{2\omega}$ per un materiale assorbente, le riflessioni multiple vengono trascurate e l'indice di rifrazione viene considerato complesso, ovvero, $\tilde{n}_m = n_m + ik_m$ dove n_m è la componente reale dell'indice e k_m la parte immaginaria, o coefficiente di estinzione a $m\omega$ ($m = 1, 2$). In modo analogo al modello J-K si ricava l'espressione della potenza di seconda armonica:

$$(9.7) \quad \Pi_{2\omega}(\theta) = \frac{512\pi^3}{cA} \frac{t_{af}^4 t_{fs}^2 t_{sa}^2 \Pi_\omega^2}{n_2^2 c_2^2} \left(\frac{\pi d}{\lambda} \right)^2 d_{eff}^2 e^{[-2(\delta_1 + \delta_2)]} \frac{\sin^2\Psi + \sinh^2\chi}{\Psi^2 + \chi^2}$$

dove

$$(9.8) \quad \Psi = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1 c_1 - n_2 c_2)$$

$$(9.9) \quad \delta_m = \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \right) \frac{k_m}{c_m} \quad \text{con } m = 1, 2$$

$c_m = \cos\theta_{m\omega}$ (con $m = 1, 2$), $\theta_\omega = \arcsin[(\sin\theta)/n_1]$ e $\theta_{2\omega} = \arcsin[(\sin\theta)/n_2]$, θ è l'angolo tra la normale alla superficie del cristallo e il vettore d'onda del campo incidente, $\chi = \delta_1 - \delta_2$, t_{af} , t_{fs} e t_{sa} sono i coefficienti di Fresnel alle interfacce aria-film, film-substrato e substrato-aria rispettivamente, d_{eff} è una combinazione lineare delle componenti del tensore suscettività ridotto che dipende dall'orientazione del campione, analogo al prodotto $d_{ij} * p(\theta)$ nella relazione (9.5) e pari a

$$(9.10) \quad d_{eff}(\theta) = d_{33} \left[\left(\frac{1}{3} \cos^2 \theta'_\omega + \sin^2 \theta'_\omega \right) \sin \theta'_{2\omega} + \frac{2}{3} \cos \theta'_\omega \sin \theta'_\omega \cos \theta'_{2\omega} \right]$$

Dalle equazioni (9.7) e (9.10) si deduce che è possibile calcolare il coefficiente d_{33} noti i coefficienti di Fresnel, gli indici di rifrazione complessi alle frequenze fondamentale e seconda armonica, l'angolo di incidenza e la potenza del laser, la potenza della seconda armonica, lo spessore del film e le dimensioni trasverse del raggio laser. Alcune di queste grandezze non vengono determinate singolarmente in quanto inglobate in una costante di proporzionalità, altre sono misurate durante l'esperimento SHG mentre lo spessore del campione e gli indici di rifrazione vanno determinati separatamente.

9.5.3 – Determinazione degli spessori

Lo spessore dei film polimerici utilizzati per gli esperimenti SHG è stato determinato mediante misure di profilometria. Le scansioni sono state eseguite per una lunghezza di 500 μm ad una velocità di 50 $\mu\text{/s}$. I punti relativi alla posizione della punta sulla superficie del film polimerico sono stati acquisiti con una frequenza di 50 Hz, una risoluzione di 1 μm e con una forza applicata dalla punta pari a 4.92 mg. In figura 9.9 si riportano i profili superficiali dei film polati in prossimità dei solchi corrispondenti allo spessore dei film, pari a 0.300 μm e 0.482 μm rispettivamente per *PVPy-CuL₇35* e *PVPy-PdL₇35*.

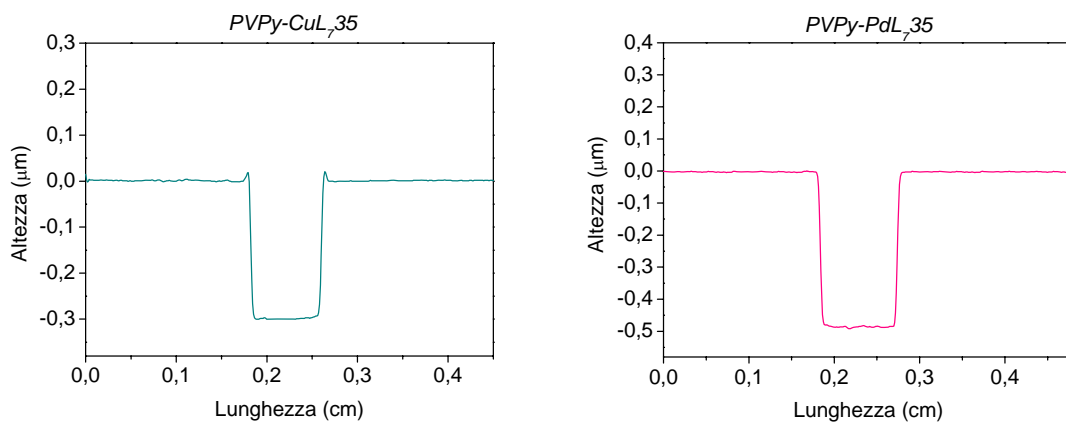


Figura 9.9 – Profili superficiali dei film di *PVPy-CuL₇35* e *PVPy-PdL₇35*

9.5.4 – Determinazione degli indici di rifrazione

Gli indici di rifrazione sono stati misurati con la tecnica dell'ellissometria, di seguito brevemente descritta. In un'onda linearmente polarizzata il campo elettromagnetico può essere diviso in due componenti, una nel piano di incidenza, detta onda *p*, l'altra ortogonale ad esso, detta onda *s*, dove il piano di incidenza è quello formato dalla direzione di propagazione dell'onda e la normale alla superficie su cui essa incide (figura 9.10).

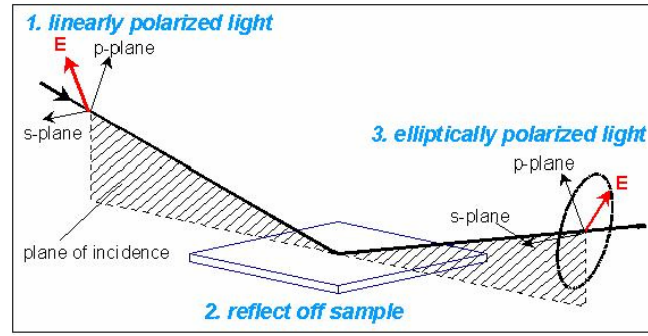


Figura 9.10 – Luce polarizzata linearmente e d ellitticamente

In seguito a riflessione o trasmissione del raggio da parte della superficie le onde p ed s vengono attenuate in modo diverso e subiscono un differente cambiamento di fase, con il risultato che il raggio emerge ellitticamente polarizzato. L'ellissometria misura il rapporto tra i coefficienti di riflessione dell'onda p e dell'onda s , che viene in genere espresso in funzione di due parametri Δ e Ψ

$$(9.11) \quad \rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

dove r_p e r_s sono legati all'indice di rifrazione complesso \tilde{n} attraverso le relazioni di Fresnel

$$(9.12) \quad r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_2}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} = |r_p| e^{i\delta_p}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 - \tilde{n}_2 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} = |r_s| e^{i\delta_s}$$

in cui θ_1 è l'angolo di incidenza e θ_2 è l'angolo di rifrazione. I dati raccolti dallo strumento vengono elaborati da un software che tiene conto anche della diffusione dovuta ad eventuale rugosità del campione in esame. Le misure sono state effettuate presso i laboratori del Pof. M. Casalboni del Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma "Tor Vergata". Di seguito si riportano gli andamenti dell'indice di rifrazione e del coefficiente di estinzione per i due polimeri *PVPy-CuL735* e *PVPy-PdL735*.

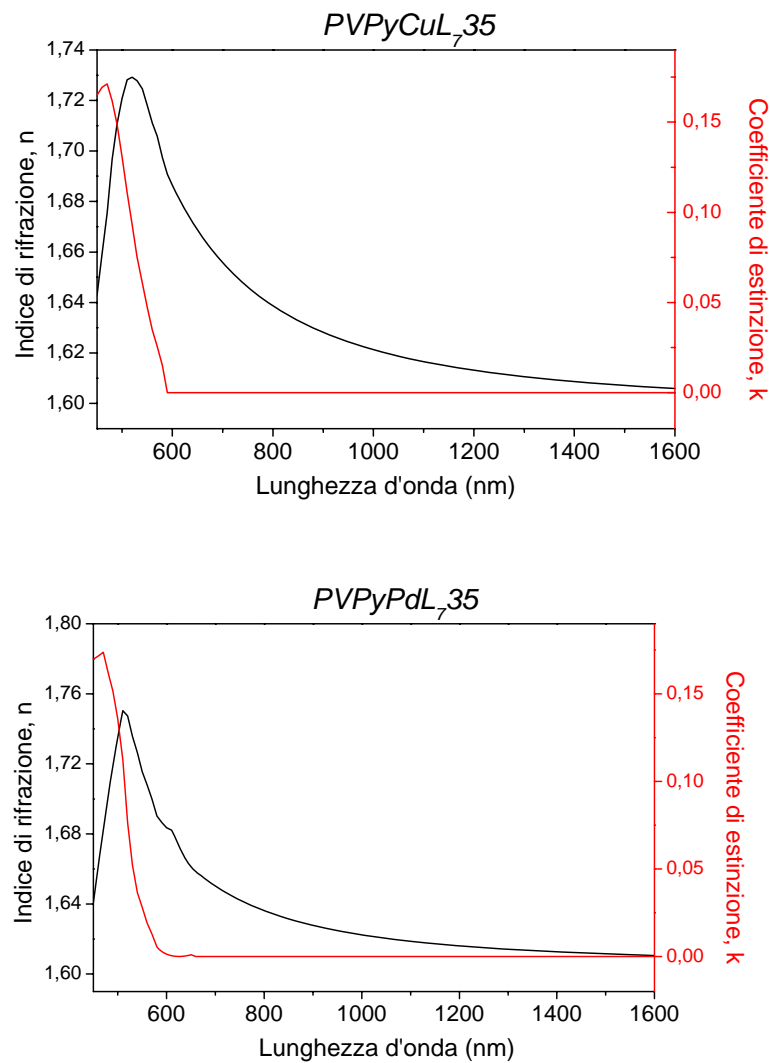


Figura 9.11 – Indice di rifrazione reale e coefficiente di estinzione dei polimeri PVPy-CuL₇₃₅ e PVPy-PdL₇₃₅

9.5.5 – Apparato sperimentale per le misure SHG

Le misure di generazione di seconda armonica sono state effettuate con un laser impulsato Nd:YAG. Questo laser contiene un mezzo attivo costituito da un cristallo di $Y_3Al_5O_{12}$, drogato con ioni Nd^{3+} che sostituiscono ioni Y^{3+} nel reticolo. Esso è in grado di emettere diverse lunghezze d'onda, tra le quali la più intensa utilizzata per gli esperimenti è a 1064 nm, quindi nel vicino infrarosso. Il pompaggio ottico avviene tramite lampade a flash allo Xenon. Il laser è caratterizzato da una frequenza massima degli impulsi d'uscita di 10 Hz, da una durata dell'impulso di circa 8 ns e da un'energia d'uscita dell'ordine dei 500 mJ. Lo schema dell'apparato sperimentale è riportato in figura 9.12.

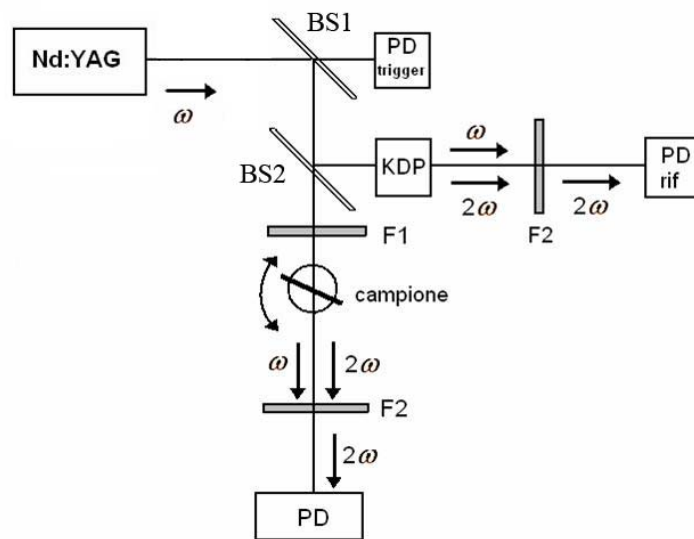


Figura 9.12 – Schema dell'apparato laser per la misura del segnale SH

Il fascio laser passa attraverso un primo *beam splitter* (*BS1*), ovvero un separatore 50:50 che lo divide in due fasci di uguale intensità. Un fascio viene diretto verso un fotodiode che funge da trigger per l'oscilloscopio, l'altro viene ulteriormente scisso in due da un secondo *beam splitter* (*BS2*). Un raggio passa attraverso un cristallo di KDP, un materiale non lineare che genera un segnale di seconda armonica rivelato dal fotodiode *PD rif* ed utilizzato come riferimento. L'altro raggio viene utilizzato per l'esperimento SHG sul campione, il cui segnale viene rivelato dal fotodiode *PD*. Il segnale SH del campione viene normalizzato su quello del riferimento di KDP per escludere gli effetti delle fluttuazioni della potenza del laser sulla misura di seconda armonica. Prima del campione è posto un filtro (*F1*) che ha la funzione di tagliare l'eventuale segnale SH generato dalle ottiche del sistema. Il filtro *F2* invece è un passa-banda che serve a bloccare la radiazione fondamentale lasciando passare esclusivamente la seconda armonica.

9.5.6 – Misure SHG

Come si è visto la determinazione del coefficiente d_{33} richiede oltre alla misura degli indici di rifrazione e dello spessore la conoscenza delle grandezze caratteristiche dell'apparato sperimentale. Poiché queste non sono misurabili direttamente possono essere inglobate in una costante di proporzionalità che viene determinata effettuando misure su un campione di riferimento con coefficiente non lineare noto. In questo caso è stato utilizzato un cristallo di quarzo *x-cut* avente il seguente tensore suscettività

$$(9.13) \quad d_{ij} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ d_{21} & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

in cui $d_{11} = -d_{12} = d_{26}$ e $d_{14} = -d_{25}$. Le componenti indipendenti sono quindi la d_{11} e la d_{14} , quest'ultima nulla per la simmetria di Kleimann. Pertanto l'unico coefficiente coinvolto è il d_{11} , pari a 0.6 pm/V. La potenza del segnale SH viene rivelata dal fotodiode come tensione $V_{2\omega}$. Pertanto si può scrivere

$$(9.14) \quad V_{2\omega} = K I I_{2\omega}$$

da cui, applicando il modello J-K

$$(9.15) \quad V_{2\omega} = K \Pi_{2\omega} = \frac{K}{S} d_{11}^2 \Pi_{\omega}^2 \phi^{J-K}(\theta)$$

con

$$(9.16) \quad \phi^{J-K}(\theta) = \frac{512\pi^2}{c(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2} t_{\omega}^4 T_{2\omega} p^2(\theta) \sin^2 \psi$$

Normalizzando il segnale rispetto a quello del riferimento di KDP per le oscillazioni di potenza si ottiene

$$(9.17) \quad \frac{V_{2\omega}}{V'_{2\omega}} = \frac{K \Pi_{\omega}^2}{V'_{2\omega} S} d_{11}^2 \phi^{J-K}(\theta) = C^{quarzo} \phi^{J-K}(\theta)$$

L'esperimento è stato condotto ruotando il cristallo e rivelando per ogni angolo di incidenza θ il segnale di seconda armonica $V_{2\omega}$ e quello di riferimento $V'_{2\omega}$. In figura 9.13 si riportano i valori della tensione normalizzata in funzione di θ . I punti sono stati interpolati con una funzione espressa dalla 9.17, la quale rivela il tipico andamento oscillante delle frange di Maker.

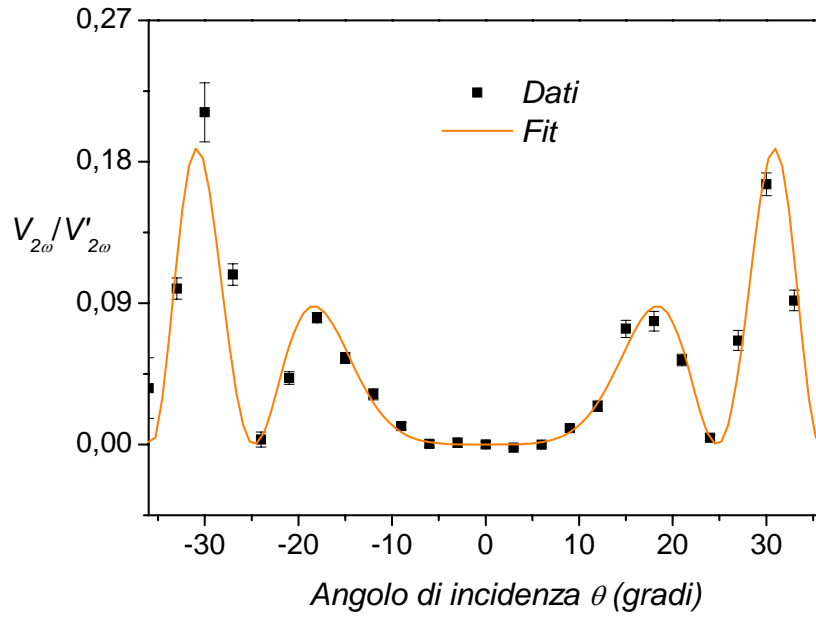


Figura 9.13 – Dati sperimentali e best fit per le frange di Maker del quarzo

Dal best fit si risale al valore della costante C^{quarzo} . Mantenendo inalterate le condizioni sperimentali come l'ampiezza dei diaframmi e la potenza del fascio laser sono state effettuate le misure relative ai polimeri. Questi appartengono al gruppo di simmetria $C_{\infty v}$ il cui tensore suscettività ha componenti d_{31} , d_{33} e d_{15} , per l'ipotesi di Kleimann $d_{15} = d_{31}$ e si dimostra che $d_{31} = 1/3 d_{33}$.

$$(9.18) \quad d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Analogamente a quanto fatto per il quarzo ed applicando questa volta il modello H-H si può scrivere:

$$(9.19) \quad \frac{V_{2\omega}}{V'_{2\omega}} = \frac{K\Pi_{\omega}^2}{V'_{2\omega}S} d_{33}^2 \phi^{H-H}(\theta) = C^{\text{polim}} \phi^{H-H}(\theta)$$

in cui

$$(9.20) \quad \phi^{H-H}(\theta) = \frac{512\pi^3}{cA} \frac{t_{af}^4 t_{fs}^2 t_{sa}^2 \Pi_{\omega}^2}{n_2^2 c_2^2} \left(\frac{\pi d}{\lambda} \right)^2 \frac{d_{eff}^2}{d_{33}^2} e^{[-2(\delta_1 + \delta_2)]} \frac{\sin^2 \Psi + \sinh^2 \chi}{\Psi^2 + \chi^2}$$

Nelle figure 9.14 e 9.15 si riportano i valori di $V_{2\omega}/V'_{2\omega}$ per i due polimeri $PVPy-CuL_{735}$ e $PVPy-PdL_{735}$. A differenza del cristallo di quarzo i due film hanno uno spessore relativamente piccolo che risulta insufficiente a rivelare il pattern di interferenza a frange fino ai valori limite dell'angolo di incidenza. I dati appartengono quindi alla zona del minimo centrale delle frange.

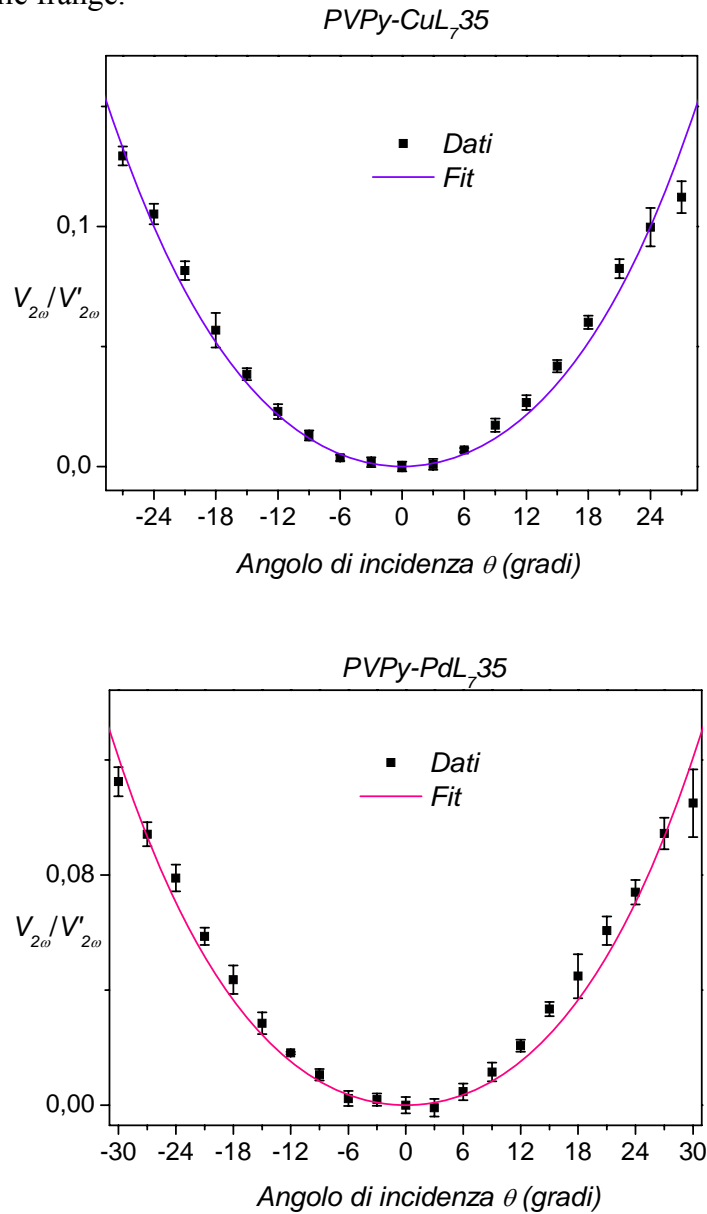


Figura 9.14 – Dati sperimentali e best fit per le frange di Maker dei polimeri $PVPy-CuL_{735}$ e $PVPy-PdL_{735}$

Dal best fit dei dati in base all'equazione (9.19) è stato ricavato il valore della costante C^{polim} . Dal confronto delle equazioni (9.17) e (9.19) si deduce che

$$(9.21) \quad \frac{(d_{33}^2)^{polim}}{(d_{11}^2)^{quarzo}} = \frac{C^{polim}}{C^{quarzo}}$$

da cui

$$(9.22) \quad d_{33}^{polim} = d_{11}^{quarzo} \sqrt{\frac{C^{polim}}{C^{quarzo}}}$$

La relazione (9.22) permette quindi di calcolare i coefficienti d_{33} dei due polimeri, pari a 224 pm/V e 121 pm/V rispettivamente per *PVPy-CuL₇35* e *PVPy-PdL₇35*. I due valori mostrano una sensibile differenza sebbene i due polimeri siano del tutto analoghi e i complessi *CuL₇Py* e *PdL₇Py* siano caratterizzati dagli stessi coefficienti $\mu\beta$ ($620 \cdot 10^{-48}$ esu). La differente risposta non lineare tuttavia è una diretta conseguenza sia delle diverse figure di merito dei due cromofori (innestati con la medesima percentuale in peso) che del minore grado di orientamento del polimero *PVPy-PdL₇35* riscontrato all'analisi UV-Vis, fattori che non consentono di raggiungere le stesse prestazioni del polimero contenente rame. In ogni caso questi valori risultano molto elevati se confrontati con i d_{33} del niobato di litio (34 pm/V) e di molti materiali polimerici NLO riportati in letteratura.

9.5.7 – Stabilità delle proprietà NLO

Per valutare la stabilità delle proprietà NLO nel tempo i film polimerici sono stati sottoposti ad un trattamento termico prolungato per evidenziare in tempi relativamente brevi la massima perdita percentuale della risposta non lineare alla temperatura standard di 80°C, corrispondente alla temperatura massima di funzionamento di un modulatore elettro-ottico. In particolare è stato misurato il segnale SH a tempi diversi durante il trattamento e riportato in grafico normalizzato al suo valore iniziale (figura 9.16).

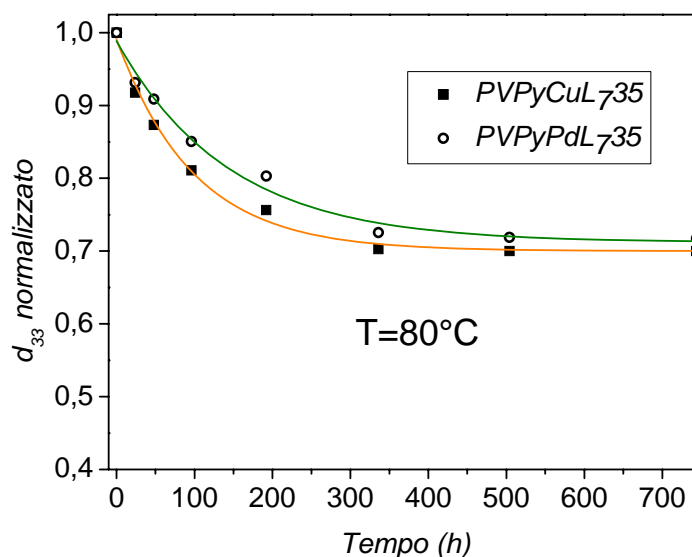


Figura 9.16 - Diminuzione della risposta non lineare nel tempo per i polimeri *PVPy-CuL₇35* e *PVPy-PdL₇35*

Come è visibile dal grafico entrambi i polimeri perdono circa il 30% dell'attività iniziale dopo 300 ore di trattamento con un andamento esponenziale. Oltre questo limite non si osservano significative perdite ulteriori, segno che la diminuzione è legata solo a riassetamenti interni della matrice e che gli alti valori delle temperature di transizione vetrosa uniti alla natura side-chain del polimero impediscono una perdita continuata nel tempo, tipica ad esempio dei sistemi guest-host, garantendo una costanza delle proprietà NLO. Va sottolineato infine che il polimero contenente palladio, in linea con il comportamento osservato finora, si dimostra leggermente più stabile, seppure di poco, rispetto a quello contenente rame per le già citate caratteristiche di minore mobilità dei segmenti cromoforici.

Conclusioni

Questo lavoro ha avuto come obiettivo lo studio di nuovi materiali di natura polimerica organica aventi proprietà ottiche non lineari del secondo ordine. Lo studio è partito dal concepimento di nuove unità cromoforiche organiche NLO attive che fossero in grado di manifestare una elevata risposta non lineare ed al tempo stesso funzionalizzate in modo opportuno per l'inserimento in matrici polimeriche come pendagli laterali o come unità in grado di partecipare a reazioni di polimerizzazione secondarie per la formazione di sistemi reticolati. Per la sintesi dei cromofori sono state seguiti due filoni, quello dei complessi NLO-fori a base di Cu(II) e Pd(II) e quello dei sistemi azobenzenici. Nel primo caso sono stati realizzati diversi leganti organici ed i relativi complessi piridinici modello con i quali si è cercato da un lato di mettere in evidenza gli effetti dell'introduzione di eterocicli aromatici sulla risposta non lineare della molecola, dall'altro di verificare la possibilità di inserire funzioni reticolanti su questo tipo di strutture valutando la compatibilità e la funzionalità nel sistema polimerico finale. Si è visto come in un caso la sostituzione di un anello benzenico con uno tiofenico abbia comportato un sensibile miglioramento della risposta non lineare molecolare anche in dipendenza del tipo di metallo utilizzato per la complessazione mentre in un caso differente l'inserimento di un anello furanico all'interno di un sistema coniugato già noto non ha fatto segnare aumenti significativi dei coefficienti $\mu\beta$, che si attestano su valori sensibilmente inferiori a quelli di complessi di lunghezza analoga. Risultati di natura opposta si sono riscontrati in termini di stabilità termica dei polimeri innestati con questi complessi, che raggiunge ottimi livelli nel caso dei cromofori contenenti furano mentre viene fortemente compromessa nel caso dei cromofori contenenti tiofene, limitandone l'utilizzo in operazioni di poling e di caratterizzazione NLO. L'altro aspetto riguardante l'inserimento di funzioni reticolanti è stato affrontato realizzando alcuni leganti con gruppi reattivi di diversa natura presenti come pendagli alla terminazione del sistema coniugato. In particolare si sono rivelati promettenti i

complessi dei leganti recanti una coda allilica utilizzabile per reazioni di reticolazione di tipo radicalico. I polimeri a base di poli-4-vinilpiridina innestati con questi cromofori sono in grado di reticolare come tali o con l'ausilio di agenti reticolanti a temperature ed in tempi compatibili con la procedura di poling. Sviluppi futuri di questo lavoro prevedono la realizzazione di prove di poling e contemporanea reticolazione di campioni in forma di film sottili nonché la valutazione dell'impatto della reticolazione sulla stabilità delle proprietà ottiche non lineari del secondo ordine nel tempo. Per quanto riguarda i cromofori azobenzenici anche in questo caso il lavoro di sintesi è stato finalizzato all'ottenimento di strutture con funzioni reticolanti e caratterizzate da una risposta non lineare molto elevata. L'introduzione di due o tre pendagli acrilici o allilici conferisce a queste molecole una tendenza alla cristallizzazione molto scarsa rendendole adatte ad un utilizzo in qualità di vetri organici e quindi in forma amorfa senza ricorrere all'uso di matrici polimeriche. Il vantaggio principale di questo approccio consiste nella possibilità di eseguire il poling a temperatura ambiente ed in condizioni di elevata mobilità dei cromofori, al fine di agevolare l'orientamento e massimizzare la risposta non lineare. Sfortunatamente è stato osservato sperimentalmente come questi sistemi non siano in grado in alcun modo di reticolare per via radicalica, malgrado alcuni esempi di letteratura su molecole di dimensioni inferiori suggerissero diversamente. Attualmente sono allo studio soluzioni alternative per l'utilizzo delle funzioni acriliche in meccanismi di reazione non radicalici che prevedono l'utilizzo di agenti reticolanti poliamminici. L'ultima parte del lavoro è stata dedicata alla messa a punto di un nuovo apparato sperimentale per il poling ed alla caratterizzazione ottica di alcuni polimeri polivinilpiridinici aventi le migliori proprietà sia di attività NLO che di stabilità termica. E' stato condotto uno studio per l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali di corona poling valutando l'impatto sull'efficienza dell'orientamento delle variabili legate all'esperimento quali tempo, temperatura e tensione, nonché dei fattori di natura strumentale riguardanti ad esempio la geometria dell'elettrodo. La misura dei coefficienti non lineari dei polimeri e la valutazione della stabilità delle proprietà NLO nel tempo hanno messo in evidenza le ottime potenzialità di questo tipo di materiali, che fanno segnare valori di d_{33} tra i più alti noti in letteratura ed allo stesso tempo sono in grado di conservare gran parte della risposta non lineare nel tempo alle temperature tipiche di esercizio dei dispositivi optoelettronici. Pertanto questi sistemi possono considerarsi meritevoli di ulteriore studio finalizzato all'ottimizzazione di tutte quelle proprietà che ne consentano un effettivo impiego all'interno di dispositivi NLO.

Bibliografia

- [1]. P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [2]. N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Addison Wesley Pub. Co., Inc. Redwood City, 1992.
- [3]. D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31, 1994.
- [4]. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Inc. Boston, 1992.
- [5]. Y. R. Shen, *The principles of Nonlinear Optics*, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [6]. B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [7]. L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, K. J. Shea, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1060.
- [8]. F. Ghebremichael, M. G. Kuzyk, H. S. Lackritz, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1147.
- [9]. D. A. Kleinmann, *Phys. Rev.*, **1962**, 126, 1997.
- [10]. S. Kielich, *Chem. Phys. Lett.*, **1968**, 2, 569.
- [11]. G. H. Wagner, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Weinheim, 1993.
- [12]. D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, 1987.
- [13]. G. Carters, J. Zyss, *Nonlinear Optical Processes in Organic Materials*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1987**, 4.
- [14]. D. J. Williams, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 690.
- [15]. D. F. Eaton, *Science*, **1991**, 253, 281.
- [16]. S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science*, **1991**, 252, 103.

-
- [17]. L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10631.
- [18]. L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Steigman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10643.
- [19]. J. L. Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Comm.*, **1975**, 13, 164.
- [20]. J. L. Oudar, H. LePerson, *Opt. Comm.*, **1975**, 15, 258.
- [21]. D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B*, **1975**, 12, 4534.
- [22]. J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 909.
- [23]. J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2664.
- [24]. J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 446.
- [25]. A. Dulcic, C. Sauteret, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 3453.
- [26]. C. W. Dirk, R. J. Twieg, G. H. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5387.
- [27]. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10388.
- [28]. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 195.
- [29]. J. J. Wolff, R. Wortmann, *Organic Materials for Second-Order Non-Linear Optics*, in *Advanced in Physical Organic Chemistry*, **1999**, 32, 120.
- [30]. N. Matsuzawa, A. D. Dixon, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, 44, 497.
- [31]. D. R. Kanis, L. Brewer, F. Griffin, T. J. Marks, M. A. Ratner, Manuscript in preparation.
- [32]. J. R. Platt, *Systematics of the Electronic Structure of Conjugated Molecules: A Source Book*, Wiley, New York, 1964.
- [33]. T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [34]. J. O. Morley, D. Pugh, *Spec. Publ.-R. Soc. Chem.*, **1989**, 69, 28.
- [35]. S. R. Marder, *Science*, **1994**, 263, 511.
- [36]. V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12443.
- [37]. I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6575.
- [38]. A. Abbotto, S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5755.
- [39]. M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4662.
- [40]. L. Qiu, Y. Shen, J. Hao, J. Zhai, F. Zu, T. Zhang, Y. Zhao, K. Clays, A. Persoons, *J. Mat. Chem.*, **2004**, 39, 2335.
-

- [41]. L. Dalton, *Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications*, in *Advances in Polymer Science*, Vol 158, Springer-Verlag, Heidelberg, 2001.
- [42]. L. R. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 8.
- [43]. C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12599.
- [44]. A. K.-Y. Jen, Y. Cai, P. V. Bedworth, S.R. Marder, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 132.
- [45]. J. E. Beecher, T. Durst, J. M. J. Fréchet, A. Godt, A. Pangborn, D. R. Robello, C. S. Willand, D. J. Williams, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 632.
- [46]. L. R. Dalton, *Nonlinear Optical Materials*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, Wiley, New York, 1990.
- [47]. H. S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [48]. C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörschmeier, P. Kaatz, P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach, Basel.
- [49]. R. A. Ham, D. Bloor, G. A. Ashwell, *Organic Materials for Nonlinear Optics I*, Royal Society of Chemistry, London, 1989.
- [50]. R. A. Ham, D. Bloor, G. A. Ashwell, *Organic Materials for Nonlinear Optics II*, Royal Society of Chemistry, London, 1991.
- [51]. R. A. Ham, D. Bloor, G. A. Ashwell, *Organic Materials for Nonlinear Optics III*, Royal Society of Chemistry, London, 1992.
- [52]. G. A. Lindsay, K. K. Singer, *Polymers for second Order Nonlinear Optics*, American Chemical Society, Washington D. C., 1995.
- [53]. J. Wu, J. Valley, S. Ermer, E. Binkley, J. Kenney, G. Lipscomb, R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 225.
- [54]. S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70, 3949.
- [55]. M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**, 6, 733.
- [56]. T. Fukuda, H. Matsuda, T. Rimura, T. Shiraga, M. Kato, H. Nakanishi, *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 583.
- [57]. V. Rodriguez, F. Adamietz, L. Sanguinet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 9736.
-

-
- [58]. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, M. Shilling, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, *53*, 1800.
- [59]. M. Eich, A. Sen, H. Looser, G. C. Bjorklund, J. D. Swalen, R. Twieg, D. Y. Yoon, *J. Appl. Phys.*, **1989**, *66*, 2559.
- [60]. R. Page, M. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. Twieg, J. Swalen, G. Bjorklund, C. Willson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1990**, *7*, 1239.
- [61]. E. Havinga, P. van Pelt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 816.
- [62]. K. Yamaoka, E. Charney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8983.
- [63]. A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, *15*, 329.
- [64]. F. London, The General Theory of Molecular Forces, *Trans. Faraday Soc.*, **1937**, *33*, 8.
- [65]. P. Debye, *Polar Molecules*, Lancaster Press Inc. PA, 1929.
- [66]. H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Poly. Commun.*, **1989**, *30*, 40.
- [67]. F. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.*, **1963**, *199*, 352.
- [68]. G. Williams, D. C. Watts, *Faraday Soc.*, **1971**, *66*, 80.
- [69]. G. A. Lindsay, *Trends in polymer science*, **1993**, *1*, 138.
- [70]. H.-T. Man, H. N. Yoon, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 159.
- [71]. J. C. Hooker, W. R. Burghardt, J. M. Torkelson, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 2779.
- [72]. D. J. Williams, *Nonlinear Optical Properties of Guest-Host Polymer Structures*, in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D. S. Chemla and J. Zyss (eds.), **1987**, 1.
- [73]. M. G. Kuzik, G. Pogo, *Quadratic Electrooptics of Guest-Host Polymers*, in *Molecular Optoelectronics: Materials, Physics and Devices*, J. Zyss (ed.), Academic Press, Boston, 1994.
- [74]. K. D. Singer, W. R. Holland, M. G. Kuzyk, G. L. Wolk, P. A. Cahill, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, *189*, 123.
- [75]. G. Boyd, C. Francis, J. Trend, D. J. Ender, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1991**, *8*, 887.
- [76]. R. Levenson, J. Liang, E. Toussaere, A. Carencio, J. Zyss, *Proc. SPIE*, **1991**, *251*, 1560.
- [77]. H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 526.
-

- [78]. H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Poly. Commun.*, **1989**, 30 (2), 40.
- [79]. H. L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1990**, 23, 3648.
- [80]. M. Stähelin, C. Walsh, D. Burland, R. Miller, R. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 8471.
- [81]. M. Stähelin, D. Burland, M. Ebert, R. Miller, B. Smith, R. Twieg, W. Volksen, C. Walsh, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 1626.
- [82]. C. Walsh, D. Burland, V. Lee, R. Miller, B. Smith, R. Twieg, W. Volksen, *Macromolecules*, **1993**, 26, 3720.
- [83]. S. Ermer, J. Valley, R. Lytel, G. Lipscomb, T. Van Eck, D. Girton, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 2272.
- [84]. J. Valley, J. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. Binkley, J. Kenney, G. Lipscomb, R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 160.
- [85]. H. Katz, K. Singer, J. Sohn, C. Dirk, L. King, H. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 109, 6561.
- [86]. S. Matsumoto, K. Kubodera, T. Kurhinara, T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51,1.
- [87]. Y. Shuto, M. Amano, T. Kaino, *Proc. SPIE*, **1991**, 1560, 184.
- [88]. C. Ye, T. Marks, J. Yang, G. Wong, *Macromolecules*, **1987**, 20, 2322.
- [89]. Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58,1131.
- [90]. J. T. Lin, M. A. Hubbard, T. J. Matks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1148.
- [91]. M. W. Becker, L. S. Sapochak, R. Ghosen C. Xu, L. R. Dalton, Y. Shi, W. H. Steier, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 104.
- [92]. P. Pretre, P. Kaatz, A. Bohren, P. Gunter, B. Zysset, M. Ahlheim, M Stähelin, F. Lehr, *Macromolecules*, **1994**, 27, 5476.
- [93]. G. Green, H. Hall, J. Mulvaney, J. Noonan, D. Williams, *Macromolecules*, **1987**, 20, 716.
- [94]. G. Green, J. Weinschenk, J. Mulvaney, H. Hall, *Macromolecules*, **1987**, 20, 722.
- [95]. H. Katz, M. Shilling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7554.
- [96]. I. Teraoka, D. Jungbauer, B. Reck, D. Yoon, R. Twieg, C. Willson, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69, 2568.
- [97]. D. Jungbauer, I. Teraoka, D. Yoon, B. Reck, J. Swalen, R. Twieg, C. Willson, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69, 8011.
-

-
- [98]. R. F. Morgan, *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlog, Berlin, 1985.
- [99]. M. Eich, G. C. Bjorklund, D. Y. Yoon, *Polymers for Advanced Technologies*, **1990**, *1*, 189.
- [100]. C. Xu, B. Wu, L. Dalton, P. M. Ramon, Y. Shi, W. H. Steier, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 6716.
- [101]. M. Chen, L. R. Dalton, L. P. Xu, X. Q. Shi, W. H. Steier, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 4302.
- [102]. Y. Shi, W. H. Steier, M. Chen, L. Yu, L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 2577.
- [103]. L. Yu, W. Chan, Z. Bao, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5609.
- [104]. L. Yu, W. Chan, S. Dickshit, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 1655.
- [105]. J. Park, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 229.
- [106]. Y. Jin, S. H. Carr, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 963.
- [107]. S. Somekh, A. Yariv, *Opt. Commun.*, **1972**, *6*, 301.
- [108]. G. Khanarian, D. Haas, R. Keosian, D. Karim, P. Landi, *CLEO abstract*, paper THB1, 1989.
- [109]. G. Khanarian, R. Norwood, D. Haas, B. Feuer, D. Karim, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 977.
- [110]. R. Norwood, G. Khanarian, *Electron. Lett.*, **1990**, *26*, 2105.
- [111]. Y. Azumai, M. Kishimoto, I. Seo, H. Sato, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1994**, *30*, 1924.
- [112]. G. L. J. A. Rikken, C. J. E. Seppen, S. Nijhuis, E. Meijer, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *58*, 435.
- [113]. G. Marowsky, E. J. Canto-Said, S. Lehmann, F. Sieverdes, A. Bratz, *Phys. Rev.*, **1993**, *48*, 18114.
- [114]. G. Mohlmann, W. Horsthuis, A. McDonach, M. Copeland, C. Duchet, P. Febre, M. Diemeer, E. Trommel, F. Suyten, E. van Tomme, P. Baquero, P. van Daele, *Proc. SPIE*, **1990**, *215*, 1339.
- [115]. A. P. Youmans, R. E. Rose, W. F. Greeman, *IEEE Proc.*, **1969**, *57*, 1599.
- [116]. D. A. Gorski, P. I. Zappella, A. E. Asch, *IEEE Trans. Parts, Hybrids Packaging*, **1975**, PHP-11, 312.
- [117]. U. Caruso, A. De Maria, B. Panunzi, A. Roviello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 2987.
-

- [118]. F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, W. Marcolli, A. De Maria, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6597.
- [119]. F. Borbone, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, A. Fort, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, Second Order Optical Nonlinearities of Copper(II) and Palladium(II) Complexes with N-Salicylidene-N'-aroylhydrazine Tridentate Ligands, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**, 2467.
- [120]. F. Borbone, U. Caruso, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, (4-Vinylpyridine-Styrene) Copolymer as Host Polymer for Chromophoric Complexes with Potential Second Order Nonlinear Optical Properties, *Macromol. Symp.*, **2004**, *218*, 313-321.
- [121]. J. B. Wright, *Chem. Rev.*, **1951**, *4*, 397.
- [122]. P. N. Preston, *Chem. Rev.*, **1974**, *74*, 279.
- [123]. Y. Taniguchi, H. Kato, *Chem. Pharm. Bull.*, **1973**, *21(9)*, 2070.
- [124]. M. S. Gordon, J. G. Krause, M. A. Linneman-Mohr, R. R. Parchue, *Synthesis*, **1980**, *3*, 244.
- [125]. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1987**, *2*, S1-S19.
- [126]. M. Fusco, *Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche*, Università degli Studi di Napoli "Federico II", 2003.
- [127]. W. B. Davies, M. R. Wasieleswki, M. A. Ratner, *Int. J. Quant. Chem.*, **1999**, *72*, 463.
- [128]. F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, *Optical Materials*, **2004**, *27*, 91.
- [129]. D. W. Rangnekar, *Colourage*, **1992**, *39*, 55.
- [130]. J. A. F. Boogers, P. Th. A. Klaase, J. J. de Vlieger, D. P. W. Alkema, A. H. A. Tinnemans, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 197.
- [131]. J. A. F. Boogers, P. Th. A. Klaase, J. J. de Vlieger, A. H. A. Tinnemans, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 205.
- [132]. S. S. H. Mao, Y. Ra, L. Guo, C. Zhang, L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 146.
- [133]. A. W. Harper, S. H. Mao, Y. Ra, C. Zhang, L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2886.
- [134]. C. Zhang, C. Wang, J. Yang, L. R. Dalton, *Macromolecules.*, **2001**, *34*, 243
- [135]. C. Zhang, C. Wang, L. R. Dalton, *Macromolecules.*, **2001**, *34*, 253.
-

- [136]. P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **1962**, 8, 21.
- [137]. J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **1970**, 41, 1667.
- [138]. W. N. Herman, L. M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1995**, 12, 416.