



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no
lineal en azopolímeros cristal líquido

Autora

Raquel Alicante Santiago

Director/es

Villacampa Naverac, Belén
Cases Andreu, Rafael

Departamento de Física de la Materia Condensada
2011

**Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no
lineal en azopolímeros cristal líquido**

Colección de Estudios de Física

Vol.

Esta colección recoge las tesis presentadas en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza desde su constitución en 1987.

Colección de Estudios de Física

Vol.

Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no
lineal en azopolímeros cristal líquido

Raquel Alicante Santiago



Prensas Universitarias de Zaragoza

A J.

Índice

Prólogo.....	6
Capítulo I : Fundamentos teóricos.....	10
1.1. ÓPTICA NO LINEAL.....	10
1.1.1. Introducción a los fenómenos ópticos no lineales	10
1.1.2. Origen microscópico de la susceptibilidad no lineal	11
1.1.3. La polarización no lineal.....	14
1.1.4. Generación de Segundo Armónico (GSA)	16
1.1.4.1. Tensor susceptibilidad no lineal en medios anisótropos.....	16
1.1.4.2. GSA en una lámina. Franjas de Maker.....	21
1.1.4.3. GSA en moléculas (EFISH).	27
1.1.5. Relación entre las no linealidades microscópicas y macroscópicas:	
Parámetros de orden.....	30
1.2. MATERIALES PARA ONL	33
1.2.1. Introducción.....	33
1.2.2. Materiales orgánicos para GSA. Cromóforos dador- π -aceptor.	34
1.2.2.1. Influencia del disolvente.....	37
1.2.3. Polímeros cristal líquido con azobenceno para ONL.....	39
1.2.3.1. Cristales líquidos	39
1.2.3.2. Polímeros.....	40
1.2.3.3. Polímeros con propiedades ONL.....	41
1.2.3.4. Polímeros cristal líquido con propiedades ONL.....	42
1.2.3.5. Azobenceno	44

1.3. GRABACIÓN DE REDES NO LINEALES.....	50
1.3.1. Grabación de redes de difracción.....	50
1.3.2. Grabación de redes no lineales.	53
Capítulo II: Métodos experimentales	54
2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	54
2.1.1. Síntesis de los materiales y caracterización básica:.....	54
2.1.2. Preparación de las películas y medida del espesor	55
2.2. MEDIDAS ÓPTICAS	56
2.2.1. Espectroscopía de absorción óptica (UV-Vis-NIR).....	57
2.2.1.1. Fundamento teórico	57
2.2.1.2. Montaje experimental.....	58
2.2.2. Medida de los índices de refracción.....	59
2.2.2.1. Fundamento teórico.....	59
2.2.2.2. Montaje experimental.....	60
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA NO LINEAL	63
2.3.1. Generación de Segundo Armónico inducida por campo eléctrico.(EFISH).....	63
2.3.1.1. Montaje experimental.....	63
2.3.1.2. Tratamiento de datos.	67
2.3.2. Películas delgadas: Generación de Segundo Armónico en películas delgadas orientadas mediante descarga en corona.....	74
2.3.2.1. Montaje experimental.....	74
2.3.2.2. Tratamiento de datos.	77
2.3.3. Grabación de redes no lineales.	90
2.3.3.1 Montaje experimental.....	90
Capítulo III: Respuesta ONL molecular	92
3.1. ESTUDIO DE CROMÓFOROS ONL CON GRUPOS AZO.	93

3.2. CARACTERIZACIÓN DE CROMÓFOROS NO LINEALES MUY EFICIENTES.	97
3.2.1. Merocianinas con aceptor proaromático dicianotiazol.	100
3.2.2. Merocianinas con grupo dador proaromático 1,3-ditiol-2-ilideno	103
3.2.2.1. Ditiolés con tricianofurano como aceptor	103
3.2.2.2. Ditiolés con feniloxazolona como aceptor.	106
3.2.3. Merocianinas con dadores proaromáticos derivados del grupo pirano.	107
3.2.3.1. Como dador de electrones	107
3.2.3.2. Como espaciador	110
3.2.3.3. Como dador y espaciador simultáneamente.	111
3.2.4. Merocianinas con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano.....	114
3.2.5. Merocianinas con espaciadores con tiofeno (efecto alargamiento de la cadena por ambos lados).....	116
3.3. CONCLUSIONES	121
Capítulo IV: Películas delgadas de azopolímeros	124
4.1. HOMOPOLÍMEROS.	124
4.1.1. Estudio óptico	126
4.1.1.1. Caracterización de las películas recién preparadas.....	126
4.1.1.2. Tratamiento térmico. Estudio óptico del efecto termotrópico.	132
Agregación	138
4.1.1.3. Tratamiento óptico. Efecto de la irradiación UV-azul.....	140
4.1.2. Respuesta no lineal.	147
4.1.2.1. Películas recién preparadas.....	147
4.1.2.2. Películas tratadas con luz azul	157
I. Efecto de la luz no polarizada.....	157
a) Irradiación previa.....	157
b) Irradiación in situ (Poling fotoasistido).	160
II. Efecto de la luz linealmente polarizada.....	162
a) Irradiación previa.....	162
b) Irradiación in situ (Poling fotoasistido).....	168
4.2. COPOLÍMEROS.....	169
4.2.1 Estudio óptico.	170
4.2.1.1. Copol-PZ-CN_L.....	170

4.2.1.2. Copol-PZ-CN_H.....	172
4.2.2. Respuesta no lineal.....	173
4.2.2.1. Copol-PZ-CN_L.....	173
4.2.2.2. Copol-PZ-CN_H.....	176
4.3. CONCLUSIONES.....	177
Capítulo V: Películas de azopolímeros no polares dopados.....	180
5.1. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MATRIZ/CROMÓFORO EMPLEADOS.....	181
5.2. ESTUDIO ÓPTICO.....	184
5.2.1. Películas de azopolímero.....	184
5.2.2. Películas azopolímero/cromóforo.....	187
5.3. RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL.....	189
5.3.1. Poling térmico.....	189
5.3.2. Poling fotoasistido.....	193
5.4. CONCLUSIONES.....	200
Capítulo VI: Grabación de redes ONL.....	202
6.1. PROCEDIMIENTOS DE GRABACIÓN.....	203
6.2. RESULTADOS.....	205
6.2.1. Grabación de redes lineales.....	205
6.2.2. Grabación de redes no eales.....	207
6.2.2.1. Redes con el elevado relieve en PC2-70 y Copol-PZ-CN_L.....	208
6.2.2.1. Efecto del relieve en la eficiencia de la red.....	209
6.3. CONCLUSIONES.....	210
Conclusiones generales.....	211

APÉNDICE A: EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DEL LA PELÍCULA	A.1
APÉNDICE B: EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DE LA CELDA DE EFISH.....	B.1
APÉNDICE C: PARÁMETROS DE ORDEN.....	C.1
APÉNDICE D: UNIDADES DE LOS PARÁMETROS ONL.....	D.1
REFERENCIAS.....	R.1

Prólogo

La Óptica No Lineal es una disciplina que, en el marco de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, cubre una serie de fenómenos en los que la radiación incidente se ve alterada en frecuencia, fase o amplitud, al interactuar con el medio. Desde su nacimiento, ligado al descubrimiento del láser en 1960, la óptica no lineal ha estado estrechamente unida a la fotónica, entendida como el conjunto de tecnologías que usan fotones para procesar información e imágenes. Fenómenos típicamente no lineales, como la conversión de frecuencias o el “switching óptico” han sido claves en el desarrollo de las tecnologías fotónicas.

A pesar de que cualquier material puede presentar un comportamiento no lineal, en lo referente a las aplicaciones hay una serie de requisitos que se plantean como incuestionables. La búsqueda de materiales con elevadas respuestas no lineales, que sean estables y que además sean fácilmente procesables y resistentes térmica y fotoquímicamente, ha suscitado gran interés. La investigación se centró en un principio en materiales inorgánicos, dando sus frutos relativamente pronto; cristales no lineales (KDP, KTP, BBO,...) fueron incorporados a sistemas comerciales y es habitual encontrar dobladores o triplicadores de frecuencia formando parte de láseres, u osciladores paramétricos ópticos como elemento central en láseres sintonizables.

La incursión de los materiales orgánicos se produjo en la década de los 70, aunque a lo largo de los 80 y 90 el interés en esta línea de investigación creció de forma espectacular. Una de las razones es la versatilidad de su síntesis, que permite diseñar moléculas con propiedades específicas, en particular con elevadísimas respuestas no lineales. En paralelo a la optimización de la respuesta no lineal molecular se ha puesto de manifiesto la necesidad de trasladar de forma eficiente esas elevadas respuestas a escala macroscópica. Es evidente que la investigación y desarrollo de materiales orgánicos para aplicaciones en el ámbito de la óptica no lineal necesita a la Ingeniería molecular, para diseñar y sintetizar especies moleculares

eficientes, y a la Ingeniería de materiales para conseguir sistemas macroscópicos con una disposición molecular que garantice una buena respuesta no lineal.

La dificultad de preparación de cristales orgánicos de calidad (para muchas aplicaciones se requiere además la ausencia de centro de inversión) hizo que la atención se volcase en materiales poliméricos, dados su facilidad de procesado, la rapidez de su respuesta y, en general, menor coste. La incorporación de la no linealidad a los polímeros puede conseguirse, bien dispersando en ellos las moléculas no lineales (sistemas *matriz-huésped*) bien uniéndolas químicamente a la cadena, frecuentemente como grupos laterales activos. En cualquier caso, la ordenación no centrosimétrica mencionada exige que los polímeros puedan ser ordenados de forma polar, habitualmente mediante la aplicación de un campo eléctrico, capaz de orientar los dipolos moleculares, y esa ordenación debe ser permanente. Lamentablemente, muchas de las moléculas no lineales más eficientes tienen valores elevados de momento bipolar, que favorecen las interacciones intermoleculares que dan lugar a estructuras centrosimétricas y que, a elevadas concentraciones de cromóforo, se traducen en una respuesta no lineal macroscópica muy por debajo de la esperada. En los últimos años, el diseño de sistemas poliméricos tipo “*guest-host*” (matriz-huésped) para aplicaciones electroópticas ha estado orientado a disminuir esas interacciones, manteniendo altos contenidos de cromóforo y buscando estructuras que contribuyan a estabilizar la orientación polar.

Los polímeros de cadena lateral, por su parte, permiten una mayor concentración de cromóforo sin que haya separación de fases y ofrecen mayor estabilidad del orden inducido, en particular en polímeros de alta T_g y procesos de orientación realizados a muy alta temperatura. Como manera alternativa de forzar la orientación de los cromóforos, favoreciendo la estabilidad del orden inducido, se ha planteado el uso de polímeros cristal líquido. En este tipo de sistemas se han descrito respuestas no lineales muy anisótropas pero el efecto de las interacciones entre cromóforos sobre la magnitud de la respuesta no lineal global no ha sido tan estudiado. En esta línea se enmarca una parte de este trabajo. Se ha estudiado la respuesta no lineal de una serie de homo y copolimetaacrilatos que presentan mesofases nemática y esmélicas. Los cromóforos no lineales en la cadena lateral, además de tener carácter promesógeno, contienen grupos fotodireccionables azo, lo que ha permitido modificar ópticamente su orientación y estudiar su influencia en la respuesta no lineal. Por otra parte, ofrecen la posibilidad de utilizar procesos fotoasistidos de orientación polar con campo, que permiten romper la centrosimetría a temperaturas muy por debajo de T_g , debido al

aumento de la movilidad inducido por la luz. Además, la iluminación selectiva mediante un patrón de interferencia aplicada a este proceso conduce a la obtención de redes no lineales que combinan simultáneamente el filtrado espacial de la luz de 2ω y una eficiente generación de segundo armónico en configuración de película delgada.

En el **Capítulo I** de esta memoria se hace una revisión de algunos conceptos teóricos así como de las características de los materiales (cromóforos no lineales y polímeros cristal líquido) en los que se centra la tesis.

En el **Capítulo II**, dedicado a la parte experimental, se describen con detalle las técnicas utilizadas en la caracterización de las propiedades ópticas lineales y no lineales de las moléculas y de las películas delgadas de polímeros así como los métodos de análisis de los datos experimentales.

El **Capítulo III** recoge los resultados obtenidos en las medidas de la respuesta no lineal de varias familias de compuestos, determinada mediante la técnica de EFISH, así como la discusión de los mismos.

Los dos siguientes capítulos están centrados en las propiedades no lineales de películas de polímeros orientados con campo eléctrico. El **Capítulo IV** versa sobre una serie de copolímeros con distinto contenido de cromóforo no lineal fotodireccionable en la cadena lateral. Mediante medidas de generación de segundo armónico, se ha analizado la respuesta no lineal y cómo ésta puede ser controlada mediante tratamientos térmicos y ópticos en función del contenido de cromóforo. Por su parte, en el **Capítulo V** se ha analizado la respuesta no lineal de mezclas de cromóforos muy eficientes y polímeros fotodireccionables con respuesta no lineal débil o moderada, demostrándose la posibilidad de extender las técnicas de orientación polar fotoasistida a este tipo de sistemas. Además se ha investigado el acoplamiento entre el orden inducido en la matriz polimérica (con luz o temperatura) y el orden polar alcanzado por los cromóforos dispersos en la misma.

Finalmente, en el **Capítulo VI** se describe la grabación de redes de difracción en azopolímeros con cromóforos dador- π -aceptor. Se indujeron además propiedades ONL en las redes anteriores y se caracterizó la eficiencia de difracción del segundo armónico en función de distintos parámetros como la magnitud del relieve superficial o la diferente respuesta ONL propia de cada polímero.

Capítulo I

Fundamentos teóricos

En este Capítulo se expondrán algunos conceptos básicos sobre óptica no lineal, así como la base teórica en la que se apoyan las medidas centrales de la tesis. El desarrollo del modelo seguido para la caracterización de los sistemas poliméricos estudiados, se mostrará también a continuación, de manera que clarifique el tratamiento posterior de los datos que se obtienen experimentalmente.

1.1. Óptica No Lineal

1.1.1. Introducción a los fenómenos ópticos no lineales

Cuando se habla de fenómenos ópticos no lineales, en general se piensa en aquellos procesos en los que se produce una interacción de las ondas electromagnéticas (en el rango de frecuencias ópticas) al propagarse por un medio material, que tiene como consecuencia cambios en su frecuencia, fase o amplitud respecto a las incidentes. Cualquier material puede ser considerado no lineal, ya que si es irradiado con luz de suficiente intensidad podrá dar lugar a procesos ópticos no lineales. La respuesta óptica lineal “ordinaria” sería una aproximación que considera que la polarización (P) del material inducida por el campo eléctrico es lineal con el campo.

$$(C. I.) E. 1 \quad \vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E}$$

siendo, ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío, y χ la susceptibilidad.

Para valores pequeños de E la proporcionalidad de la polarización \vec{P} , con \vec{E} se mantiene siendo necesario llegar a valores comparables al del campo interno de la materia* para que cobren importancia los términos de orden superior de la expresión¹:

$$(C. I.) E. 2 \quad \vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} + \tilde{\chi}^{(2)} \vec{E}^2 + \tilde{\chi}^{(3)} \vec{E}^3 + \dots$$

Hasta la aparición del láser esos valores del campo eran impensables por lo que su descubrimiento se asocia al nacimiento de la óptica no lineal. Al incidir con luz de gran intensidad, como la generada por un láser, se rompen las condiciones de linealidad y se observan nuevos fenómenos ópticos asociados a los términos de orden superior de la anterior expresión $P(E)$.

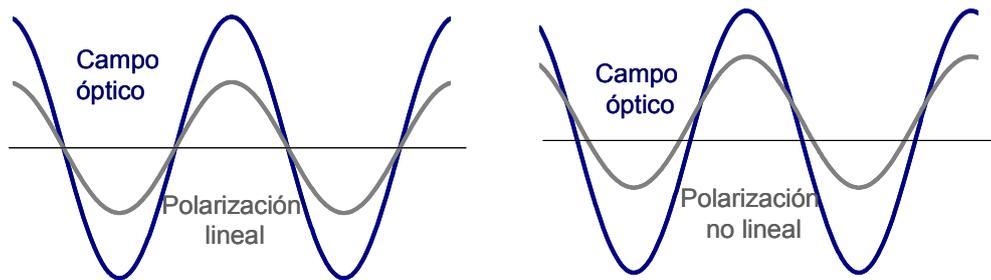


Figura 1. 1. Representación de la respuesta inducida lineal y no lineal con el campo.

1.1.2. Origen microscópico de la susceptibilidad no lineal

Para analizar el origen microscópico de la susceptibilidad no lineal se parte del análisis del caso lineal según el modelo clásico del oscilador armónico de Lorentz².

Se considera el medio como un conjunto de átomos, por simplicidad de un solo electrón. Un campo eléctrico induce la separación de cargas positiva y negativa del

$$* E = \frac{k q}{(r_B)^2} = 10^{11} \text{ V / m}$$

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C (carga del electrón)}$$

$$K = 9 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2 \text{ (constante de proporcionalidad)}$$

$$r_B = 0.5 \text{ \AA} = 5 \times 10^{-11} \text{ m (radio de la órbita estacionaria)}$$

núcleo y del electrón, y en el caso de que varíe con el tiempo, por ejemplo, de forma armónica, el medio se comporta como un conjunto de dipolos oscilantes³. En la aproximación lineal estos dipolos radiarán ondas de la misma frecuencia que la del campo que les excita. Despreciando el movimiento del núcleo, la ecuación de movimiento para cada uno de los osciladores será:

$$(C. I.) E. 3 \quad \frac{d^2x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{-e}{m} E \quad ,$$

donde x es el desplazamiento del electrón respecto de su posición de equilibrio y E es el campo que actúa sobre el dipolo:

$$(C. I.) E. 4 \quad E = E_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} (E_0 e^{i\omega t} + cc) = \frac{1}{2} (E_0' e^{i\omega t} + cc)$$

cc= expresión compleja conjugada.

La solución de la anterior ecuación de movimiento es:

$$(C. I.) E. 5 \quad x = \frac{-eE_0}{2m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} + cc$$

Cuando la frecuencia del campo externo se aproxima a la frecuencia natural del oscilador, el desplazamiento se hace muy grande, por lo que se dice que esta solución posee un carácter resonante.

Se define el momento dipolar eléctrico como un vector con módulo igual al producto de la carga e por la distancia que las separa x . Teniendo en cuenta que la polarización macroscópica P es el momento dipolar por unidad de volumen, la expresión de la polarización será:

$$(C. I.) E. 6 \quad P = \frac{NeE_0}{2m} \left[\frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} + cc \right] = \frac{1}{2} \left[\epsilon_0 \chi E_0 e^{-i\omega t} + cc \right]$$

siendo N , el número de átomos por unidad de volumen. Comparando lo anterior con la ecuación (C. I.) E. 1 se tiene que $\chi^{(1)}$, la susceptibilidad lineal, puede expresarse como:

(C. I.) E. 7

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \gamma^2\omega^2} + \frac{i\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \gamma^2\omega^2} \right] =$$

$$= \chi^{real} + i\chi^{imag}$$

Puede verse que la susceptibilidad es esencialmente real cuando el amortiguamiento, γ , es bajo (pocas pérdidas). La parte real determina la respuesta del material en fase con el campo externo y se corresponde con la dispersión de la luz al atravesar cualquier medio material. La parte imaginaria, que corresponde a la polarización del medio en cuadratura con el campo externo, está relacionada con las pérdidas y se asocia a la absorción óptica.

Cuando los campos externos son muy intensos, las cargas se alejan mucho del equilibrio, por lo que las fuerzas restauradoras que aparecen dejan de ser lineales con el desplazamiento. Si se añade un término no lineal en la ecuación de movimiento ((C. I.) E. 3), obtenemos la ecuación de un oscilador anarmónico:

$$(C. I.) E. 8 \quad \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 = \frac{-e}{m} E$$

Para obtener x , se admite que puede expresarse como:

$$x = x_1 + x_2 + \dots = a_1 E + a_2 E^2 + \dots, \text{ y se sustituye en la ecuación}$$

(C. I.) E. 8.

Agrupando los términos en la misma potencia de E , si tomamos los lineales, encontramos la expresión que corresponde al caso lineal ya descrito mientras que si tomamos los cuadráticos la expresión resultante es:

$$(C. I.) E. 9 \quad \frac{d^2x_2}{dt^2} + \gamma \frac{dx_2}{dt} + \omega_0^2 x_2 + ax_1^2 = 0$$

que se resuelve utilizando la suposición $x_2 = a_2 E^2$. La solución es suma de dos términos, uno que oscila a frecuencia 2ω (segundo armónico) y otro independiente del tiempo (rectificación óptica)⁴.

(C. I.) E. 10

$$x_2 = \frac{-ae^2}{4m^2} \left[\left[\frac{E_0^2 e^{-i2\omega t}}{\left((\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma \right)^2 \left((\omega_0^2 - 4\omega^2) - 2i\omega\gamma \right)} + cc \right] + \left[\frac{2E_0^2}{\left((\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma \right) \left((\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma \right) \omega_0^2} \right] \right]$$

Utilizando definiciones análogas a las vistas para el momento dipolar y polarización no lineales, se tiene que la susceptibilidad de segundo orden puede expresarse en función de las susceptibilidades lineales correspondientes a las distintas frecuencias que intervienen en el proceso².

$$(C. I.) E. 11 \quad \chi^{(2)}(2\omega = \omega + \omega) = \frac{ma\varepsilon_0^2}{Ne^3} \chi^{(1)}(2\omega) \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega)$$

Una característica general de cualquier susceptibilidad es el gran aumento de su valor en condiciones de resonancia. La resonancia se produciría cuando cualquiera de las frecuencias de partida o resultantes de la interacción se aproximara a la frecuencia ω_0 característica del sistema.

1.1.3. La polarización no lineal

A raíz de lo visto en el apartado anterior, puede entenderse que cuando una luz muy intensa incide en un material no lineal se suceden las oscilaciones para todas las combinaciones de frecuencias incidentes. Si en una primera aproximación consideramos un medio isótropo la polarización inducida P por el campo eléctrico E de excitación para un sistema macroscópico, se puede desarrollar en una serie de potencias de E , resultando:

$$(C. I.) E. 12 \quad P(E) = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right],$$

Donde los escalares $\chi^{(m)}$ son las susceptibilidades (reales) de orden m . Desarrollaremos la (C. I.) E. 12 para el caso sencillo de una onda incidente monocromática y linealmente polarizada $E = E_0 \cos \omega t$. Así, la polarización inducida hasta el tercer orden se escribiría:

(C. I.) E. 13

$$\begin{aligned}
P(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos \omega t + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2 \omega t + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3 \omega t = \\
&= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos \omega t + \frac{\varepsilon_0 \chi^{(2)}}{2} E_0^2 + \frac{\varepsilon_0 \chi^{(2)}}{2} E_0^2 \cos 2\omega t \\
&\quad + \frac{3\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} E_0^3 \cos \omega t + \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} E_0^3 \cos 3\omega t
\end{aligned}$$

En la expresión (C. I.) E. 13 pueden indentificarse los términos asociados a distintos fenómenos no lineales por ejemplo, la generación de segundo armónico corresponde a la oscilación a 2ω , donde se pone de manifiesto que su intensidad sería proporcional al cuadrado de la onda incidente. Se pueden separar por tanto, las contribuciones a $P(t)$ oscilando a las diferentes frecuencias: 0, ω , 2ω , y 3ω que se escriben:

$$(C. I.) E. 14 \quad P^{(0)} = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)} E_0^2$$

$$(C. I.) E. 15 \quad P^{(\omega)}(t) = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} E_0 + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \right] \cos \omega t$$

$$(C. I.) E. 16 \quad P^{(2\omega)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos 2\omega t$$

$$(C. I.) E. 17 \quad P^{(3\omega)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos 3\omega t$$

El término $P^{(0)}$ representa una contribución estacionaria que implica la aparición de un potencial constante proporcional a las susceptibilidad de segundo orden. Se trata de un proceso de rectificación óptica, por lo que ante la excitación del campo oscilante a frecuencia ω , el material responde con una perturbación estacionaria.

* Dado que $\cos^2 \omega t = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\omega t$, y $\cos^3 \omega t = \frac{3 \cos \omega t + \cos 3\omega t}{4}$

Los términos $P^{(2\omega)}$ y $P^{(3\omega)}$ corresponden a la generación de segundo y tercer armónicos respectivamente, de la luz incidente. La intensidad de ambos armónicos es proporcional al cuadrado y al cubo, respectivamente, de la intensidad incidente.

El término $P^{(\omega)}$ incluye la respuesta lineal $P_L^{(\omega)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos \omega t$, junto con el término no lineal $P_{NL}^{(\omega)}$ que modifica la respuesta a la frecuencia de excitación y se traduce en cambios del índice de refracción¹.

A partir de aquí, centraremos el desarrollo en la generación de segundo armónico, ya que los estudios de esta tesis se basan en las medidas de esta propiedad.

1.1.4. Generación de Segundo Armónico (GSA)

La generación de segundo armónico (GSA), consiste en la obtención de luz de frecuencia 2ω a partir de luz de frecuencia ω que incide en un material no lineal³.



Figura 1. 2. Representación esquemática de la generación de segundo armónico

La GSA fue observada por primera vez, por Franken y col.⁵ en la Universidad de Michigan. Focalizaron sobre un cristal de cuarzo un pulso de un láser de rubí de 3kW de luz de 694.3 nm y detectaron luz de 347.15 nm. Este experimento se llevó a cabo un año después de la invención del láser, y se considera que marcó el nacimiento de la óptica no lineal, por ser el primero en que se demostró la posibilidad de intercambio de energía entre haces coherentes.

1.1.4.1. Tensor susceptibilidad no lineal en medios anisótropos

Para un medio anisótropo, las susceptibilidades de orden m ($\chi^{(m)}$), son tensores de rango $m+1$. ($m=1$ lineal, $m=2, 3\dots$ no lineales), y las componentes de la polarización pueden expresarse en función de los correspondientes elementos del tensor.

(C. I.) E. 18

$$P_i^L = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (m=1, \text{ lineal})$$

$$P_i^{NL} = P_i^{(2\omega)} = (1/2)\varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (\text{m}=2, \text{ no lineal, caso cuadrático})$$

donde cada uno de los subíndices j, k, barre las tres componentes del campo eléctrico (x, y, z ó 1, 2, 3).

$\chi_{ijk}^{(2)}$ es, por tanto, un tensor de rango 3 (27 componentes) que transforma la acción de dos campos eléctricos vectoriales en un vector polarización⁶.

$$(C. I.) E. 19 \quad \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxz}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{pmatrix}$$

Este tensor es simétrico respecto de la permutación de j y k puesto que es irrelevante el orden de las componentes de los campos.

Dado que se puede aplicar la condición de simetría respecto de la permutación de índices, anteriormente mencionada, $\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$, se cumple que:

$$\begin{aligned} \chi_{xyz} &= \chi_{xzy} & \chi_{yxz} &= \chi_{yzx} & \chi_{zxy} &= \chi_{zyx} \\ \chi_{xxy} &= \chi_{xyx} & \chi_{yyx} &= \chi_{xyy} & \chi_{zzy} &= \chi_{zyz} \\ \chi_{xxz} &= \chi_{xzx} & \chi_{yyz} &= \chi_{zyy} & \chi_{zzx} &= \chi_{zxz} \end{aligned}$$

Quedando el tensor reducido a las siguientes 18 componentes⁴:

$$(C. I.) E. 20 \quad \begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zxz}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix}$$

Normalmente, se incluyen las frecuencias en el argumento del tensor susceptibilidad, de manera que la primera sea la componente de la frecuencia resultante de polarización.

$$(C. I.) E. 21 \quad P_i^{(2\omega)} = (1/2)\epsilon_0\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)E_j(\omega)E_k(\omega)$$

Históricamente, mucha de la información experimental sobre propiedades no lineales de segundo orden se ha obtenido a partir de medidas de generación de segundo armónico, en las cuales se suelen usar los coeficientes d , que habitualmente se definen como: $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$.

Es habitual utilizar una notación contraída (como en el tensor piezoeléctrico), y en lugar de identificar cada elemento con tres índices, hacerlo con dos², de forma que $d_{ijk}=d_{il}$, donde:

$$I: \quad 1 = x, \quad 2 = y, \quad 3 = z$$

L	1	2	3	4	5	6
jk	xx	yy	zz	yz	zx	xy
				zy	xz	yx

Esto daría lugar a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} d_{xxx} &= d_{111} = d_{11} & d_{xyz} &= d_{123} = d_{132} = d_{14} \\ d_{xyy} &= d_{122} = d_{12} & d_{xzx} &= d_{131} = d_{113} = d_{15} \\ d_{xzz} &= d_{133} = d_{13} & d_{xxy} &= d_{112} = d_{121} = d_{16} \end{aligned}$$

$$(C. I.) E. 22 \quad \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{bmatrix}$$

Una simplificación más en la forma del tensor es posible en aquellas situaciones en las que se verifica la condición de simetría de Kleinman⁷. Esta se basa en que cuando las frecuencias que intervienen están lejos de la condición de resonancia del material, y la energía se intercambia entre los campos sin que se disipe en el medio, el

valor de los coeficientes es el mismo para cualquier permutación de sus tres coordenadas cartesianas.

$\chi_{ijk} = \chi_{kij} = \chi_{jki} = \chi_{jik} = \chi_{kji} = \chi_{ikj}$, es decir,

$$\begin{aligned} d_{14} &= d_{25} = d_{36} & d_{12} &= d_{26} & d_{23} &= d_{34} \\ d_{13} &= d_{35} & d_{16} &= d_{21} & d_{24} &= d_{32} \\ d_{31} &= d_{15} \end{aligned}$$

De esta manera, se reduce el tensor a 10 componentes independientes²:

$$(C. I.) E. 23 \quad d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{31} & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{31} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix}$$

Simetría cristalina

Además de las condiciones de simetría mencionadas el tensor susceptibilidad tiene que reflejar las propiedades estructurales del medio no lineal. Esto se traduce en ciertas restricciones sobre el número de componentes no nulas e independientes del tensor dependiendo de la simetría cristalina del medio. Para sólidos cristalinos existen 32 grupos puntuales de simetría que pertenecen a 7 sistemas cristalinos diferentes. Si aplicamos una de sus operaciones de simetría a un cristal éste permanece físicamente invariable. Análogamente, si la aplicamos al tensor susceptibilidad este debe quedar como al inicio.

Por ejemplo, consideremos la operación de centro de inversión ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$) que transforma el campo eléctrico y la polarización: $E \rightarrow -E$ y $P \rightarrow -P$. En un medio centrosimétrico dicha operación debe dejar el signo y magnitud de cualquier propiedad física invariable, en particular: $\chi^{(2)} \rightarrow \chi^{(2)}$. Como consecuencia $P^{(2)} = \chi^{(2)} EE$ se transforma en $-P^{(2)} = \chi^{(2)} (-E)(-E)$, por lo que $\chi^{(2)}$ ha de ser cero⁶. Es decir el tensor $\chi^{(2)}$ es nulo para cualquier medio centrosimétrico, y por tanto en materiales isotropos como gases, líquidos o sólidos amorfos. Para cada cristal no centrosimétrico el tensor de la expresión (C. I.) E. 22 tendrá una forma particular. A modo de ejemplo vamos a ver cual sería para un cristal de la clase 2, del sistema monoclinico, que correspondería a una muestra con un eje binario de simetría.

Si el eje binario coincide con el eje z , tendríamos, que al aplicar la operación de simetría, es decir al girar 180° tanto el tensor como la muestra permanecen invariantes:

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow -x \\ y &\longrightarrow -y \\ z &\longrightarrow z \end{aligned}$$

Los coeficientes d_{ijk} en los que ninguno de los índices corresponde a z , o en los que dos sean z se van a anular como veremos.

Ahora bien, si suponemos que el campo tiene únicamente componente en x :

$$\vec{E} = E_x \hat{i}, E_z = E_y = 0 \quad \vec{E} = (E_x, 0, 0)$$

$$\begin{array}{l} P_x = d_{11}E_x^2 \\ P_y = d_{21}E_x^2 \\ P_z = d_{31}E_x^2 \end{array} \xrightarrow[2]{\text{Aplicando giro de } 180^\circ} \begin{array}{l} -P_x = d_{11}(-E_x)^2 \\ -P_y = d_{21}(-E_x)^2 \\ P_z = d_{31}(-E_x)^2 \end{array}$$

Para que se cumpla lo anterior: $d_{11}=d_{21}=0$ y $d_{31}\neq 0$

Si se hace el mismo razonamiento para las componentes y y z , tal que:

$$\vec{E} = (0, E_y, 0) \text{ y } \vec{E} = (0, 0, E_z) \text{ obtenemos:}$$

$$d_{12}=d_{22}=0 \text{ y } d_{32}\neq 0 \quad \text{y} \quad d_{13}=d_{23}=0 \text{ y } d_{33}\neq 0$$

Si suponemos $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$ y teniendo en cuenta los coeficientes que sabemos que son nulos, tendremos que:

$$\begin{array}{l} P_x = 2d_{16}E_xE_y \\ P_y = 2d_{26}E_xE_y \\ P_z = d_{31}E_x^2 + d_{32}E_y^2 + 2d_{36}E_xE_y \end{array} \xrightarrow{2} \begin{array}{l} -P_x = 2d_{16}(-E_x)(-E_y) \\ -P_y = 2d_{26}(-E_x)(-E_y) \\ P_z = d_{31}(-E_x)^2 + d_{32}(-E_y)^2 + \\ \quad + 2d_{36}(-E_x)(-E_y) \end{array}$$

De aquí, se deduce que:

$$d_{16}=d_{26}=0 \text{ y } d_{36}\neq 0$$

Análogamente se obtendría por una parte que si $\vec{E} = (E_x, 0, E_z)$ entonces:

$$d_{35}=0, d_{15}\neq 0 \text{ y } d_{25}\neq 0$$

Y por otra parte, si $\vec{E} = E_y \hat{j}, E_z \hat{k}$ $E_x = 0$, entonces:

$$d_{34}=0, d_{24}\neq 0 \text{ y } d_{23}=0$$

Si además se satisface la condición de simetría de Kleinman, obtenemos que para un cristal con un eje binario existen 8 coeficientes no nulos, de los cuales 4 son independientes, que definen el tensor de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}$$

En esta tesis se analizará la respuesta no lineal de materiales con diferente simetría: Cuarzo cortado en X , y películas delgadas de polímeros con orientación uniaxial y biaxial. Los tensores correspondientes a cada caso se muestran en el análisis de resultados en el Capítulo II de la memoria.

1.1.4.2. GSA en una lámina. Franjas de Maker.

Ya hemos visto que cuando una onda electromagnética incide en un medio NL uno de cuyos términos oscila a frecuencia 2ω . Debido a esta polarización oscilante, cada película infinitesimal de espesor dy se convierte en un emisor de radiación de frecuencia 2ω coherente con el haz incidente (Figura 1. 3).

La condición de coherencia significa que la diferencia de fase entre las ondas debe ser constante para cada punto del espacio, independientemente del tiempo. La longitud de coherencia, (l_c) sería la distancia máxima a lo largo de la que las ondas de segundo armónico generadas interfieren de forma que la amplitud resultante va aumentando. Si la longitud es mayor la intensidad va disminuyendo, como se observa en el caso b) de la Figura 1. 3.

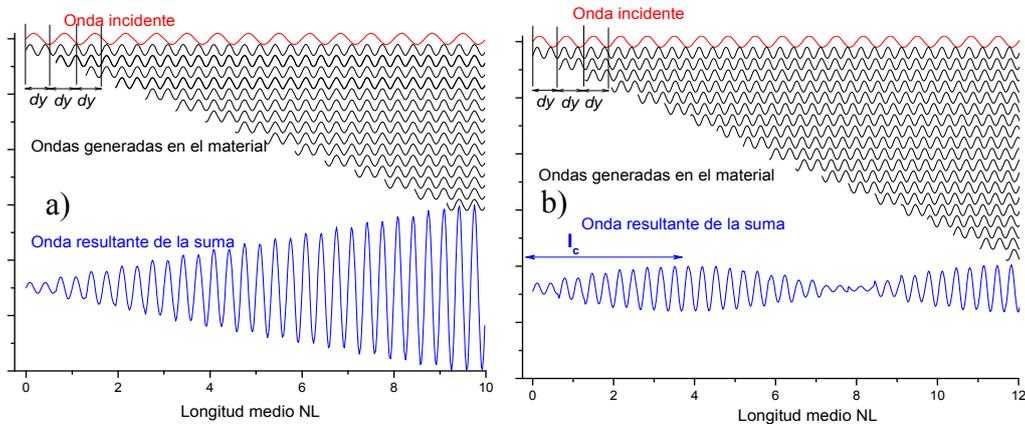


Figura 1. 3. Propagación de las ondas dentro del material. Representación esquemática del ajuste de fases de varias ondas. En el caso a) las fases de las diferentes ondas están ajustadas y en el b) no lo están.

El cálculo de la intensidad a la salida de la lámina, por lo tanto, requiere tener en cuenta la interferencia entre las ondas armónicas generadas en puntos distintos del material. Al hacerlo, se obtiene una función oscilante función del recorrido en el material¹.

La caracterización de la no linealidad del material, como hemos visto en el apartado anterior, pasa por la determinación de los coeficientes del tensor susceptibilidad de segundo orden correspondiente a la simetría particular de la muestra. Para medir estos coeficientes la técnica mayoritariamente empleada se basa en la medida de las franjas de Maker. P. D. Maker y col. en 1962⁸, encontraron que para un cristal de cuarzo la intensidad del segundo armónico (I^{2^o}) generado y transmitido oscilaba de manera periódica con la variación del ángulo de incidencia del láser. Así, se pueden obtener los coeficientes no lineales a partir de la amplitud de la señal de segundo armónico detectada. La l_c se puede deducir a partir de la distancia entre mínimos de las franjas de Maker. En el Apéndice A, se muestra cómo se deduce la expresión (C. I.) E. 24 que relaciona la intensidad de segundo armónico a la salida del material (parámetro que podemos medir) con los coeficientes no lineales, para el modelo desarrollado por Jerphagon y Kurtz (JK)⁹:

$$(C. I.) E. 24 \quad I_{2\omega}'' = \left(\frac{8\pi c}{(n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2)^2} \right) d^2 p^2(\theta) |E_{\omega}'|^4 t_{\omega}''^4 T_{2\omega}'' \text{sen}^2 \psi$$

donde t_{ω}'' es el factor de transmisión aire/muestra de la onda incidente, cuya expresión depende de la polarización de dicha onda y $T_{2\omega}''$ son los factores de transmisión muestra/aire de la luz armónica, también dependientes de la polarización de la luz.

d : coeficientes no lineales

$p(\theta)$: factor de proyección, cuya expresión será propia de la configuración de medida, y se calculará en el tratamiento de datos, para cada caso práctico específico

n_{ω} y $n_{2\omega}$: índices de refracción de la onda fundamental y armónica respectivamente

E_{ω}' : amplitud de la onda fundamental.

ψ : Función que depende de la distancia recorrida por la luz en el medio (L) de la siguiente manera:

$$(C. I.) E. 25 \quad \Psi = (n_{\omega} \cos \theta_{\omega}' - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}') \left(\frac{4}{\lambda} \right) \left(\frac{\pi L}{2} \right) = \frac{\pi L}{2l_c(\theta)}$$

En la obtención de la (C. I.) E. 24 no se contempla la existencia de dispersión y birrefrindexia apreciables en el material.

Generación de segundo armónico en materiales birrefringentes

Lo primero que debe plantearse al acercarnos a este problema, es la validez del modelo de Jerphagnon y Kurtz (JK). Dado que las películas de cristal líquido que se van a tratar en la tesis presentan una elevada birrefrindexia fuera de plano se han de hacer ciertas modificaciones en la ecuación de la intensidad de segundo armónico. La corrección se ha llevado a cabo siguiendo los estudios de Warren N. Herman y L. Michael Hayden (HH)¹⁰, y se recoge igualmente en el Apéndice A. Este modelo que incluye en su tratamiento birrefrindexia y dispersión predice los mismos resultados que JK cuando aquellas son despreciables.

El modelo de JK en parte de los cálculos asumía que el material no lineal tenía el mismo índice de refracción a la frecuencia fundamental ω que a la frecuencia de segundo armónico 2ω ($n_\omega(\theta) \cong n_{2\omega}(\theta)$) y por tanto $\theta_\omega' \cong \theta_{2\omega}'$. Por consiguiente, la excitación y la onda generada se propagaban en la misma dirección. Sin embargo, en medios anisótropos y cuando la dispersión es importante estos dos haces se van separando ya que no verán el mismo índice. Este fenómeno se conoce como walk-off.

El fenómeno de “walk-off” se origina porque la dirección de propagación de la energía (\vec{S} , vector de Poynting) en un medio anisótropo se desvía en general de la dirección del vector de onda (\vec{k}), formando un ángulo γ que llamamos walk-off¹¹ (ver Figura 1. 4).

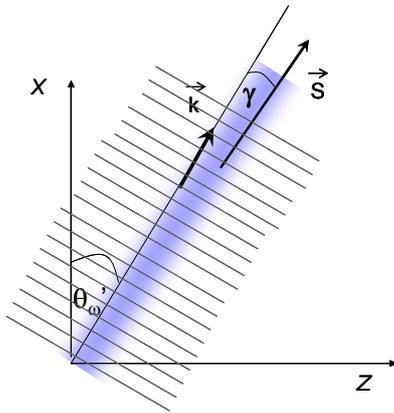


Figura 1. 4. Representación del ángulo de walk-off. El rayo que da la dirección de propagación de la energía se propaga en dirección ligeramente distinta a la del vector de onda. Las líneas grises indican el frente de ondas, y la zona azul la región con intensidad óptica significativa.

La magnitud del ángulo está sobredimensionada en la Figura 1. 4. La consecuencia directa es que la eficiencia de la propagación de las ondas se ve limitada⁴.

Solamente ocurre para el rayo extraordinario, propagándose a un ángulo θ respecto del eje óptico, por lo que el índice n_e y la velocidad de fase pasan a ser dependientes de este ángulo.

Teniendo en cuenta estos factores, se obtiene la expresión de la potencia de segundo armónico a la salida del material (ver Apéndice A):

(C. I.) E. 26

$$P_{2\omega} = \frac{128\pi^3}{cA} d_{eff}^2 \left(\frac{n^{2\omega}}{n^{2\omega}} \right)^4 \left(\frac{(n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2}{(n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2} \right) \text{sen}^2 \psi$$

$$\frac{[T_{\omega}^{a \rightarrow m}]^4 [T_{2\omega}^{m \rightarrow s}]^2 [T_{2\omega}^{s \rightarrow a}]^2}{\cos^2 \gamma_{2\omega} \cos^2 (\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) (n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})^2} P_\omega^2$$

Se hace necesario, por tanto, el cálculo de los índices de refracción a la frecuencia incidente y a la del segundo armónico. Se expondrá a continuación, brevemente, conceptos básicos sobre propagación de luz en un medio lineal, para establecer la terminología cuando hablamos de los índices de refracción en este tipo de muestras birrefringentes.

Propagación de luz en un medio lineal.

La velocidad de la luz en un material ópticamente isótropo es la misma en todas las direcciones de propagación y es igual a la de la luz en el vacío (c) dividida por el índice de refracción $n = \sqrt{\epsilon}$. En general, sin embargo, esa velocidad depende de la dirección de propagación. Para cualquier material anisótropo es posible encontrar unos ejes (x , y , z , ejes de simetría cristalina) en los que el tensor dieléctrico ϵ es diagonal, quedando expresado entonces en términos de las constantes dieléctricas principales ϵ_x , ϵ_y y ϵ_z . Las raíces cuadradas de dichas constantes son los índices de refracción principales, que determinan la velocidad de propagación de las ondas polarizadas a lo largo de los ejes mencionados. Así, una onda polarizada a lo largo de x se propaga con una velocidad $v_x = c/\sqrt{\epsilon_x} = c/n_x$ y así sucesivamente¹.

Dada la dirección de propagación de la onda, se puede determinar su velocidad mediante una construcción conocida como elipsoide de índices, en el que los semiejes representan los valores principales n_x , n_y , n_z , en general distintos. Dependiendo de la simetría, el elipsoide de índices puede reducirse a una esfera (medio isótropo, simetría cristalina cúbica), o ser un elipsoide de revolución (material uniáxico, por ejemplo un cristal con simetría tetragonal), en el que dos de los índices principales son iguales. En la Figura 1. 5 se representa el elipsoide de índices para un material con un eje óptico principal, el eje z , siendo $n_x = n_y$.

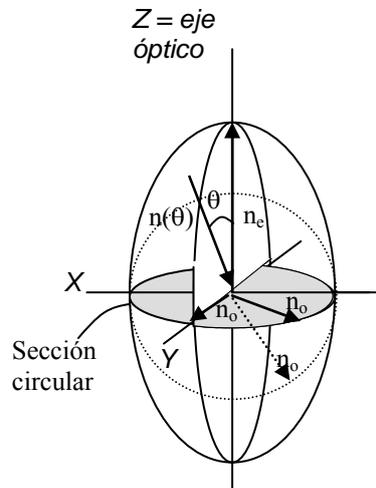


Figura 1. 5. Elipsoide de revolución, muestra uniaxial

Si nos centramos en el caso uniaxial de la Figura 1. 5, una onda que se propaga a lo largo del eje óptico z , independientemente de su polarización “ve” un único índice, denominado índice ordinario $n_o=n_x=n_y$. Al índice distinto, n_z en este caso, se le denomina extraordinario, n_e y la diferencia $\Delta n=n_e-n_o$ es la birrefringencia. Se denominan cristales uniaxiales positivos a los que presentan Δn mayor que cero (caso de la Figura 1. 5) mientras que cuando $n_o>n_e$ hablamos de birrefringencia negativa.

En un caso general, para una dirección arbitraria de propagación en el medio uniaxial, la onda electromagnética se separará en dos, polarizadas en direcciones mutuamente perpendiculares, que según acabamos de ver se propagarán con diferente velocidad. Una de ellas, denominada onda ordinaria, estará siempre polarizada perpendicularmente al eje óptico, por lo que le corresponderá el índice n_o y $v_o=c/n_o$. La otra, la onda extraordinaria, se propagará con una velocidad dada por un índice que depende de la dirección de propagación. Ese índice viene dado por el semieje de la elipse definida al cortar el elipsoide con un plano perpendicular a la dirección de propagación. Así, para un ángulo de incidencia θ como el mostrado en la Figura 1. 5, el índice de refracción para la onda extraordinaria correspondería a:

$$(C. I.) E. 27 \quad \frac{1}{n^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}$$

Esta expresión¹² será utilizada habitualmente en el cálculo de los índices de refracción para las ondas fundamental y armónica, necesario para el análisis de los resultados de generación de segundo armónico de polímeros orientados.

Para los casos en los que las muestras tienen 2 ejes ópticos, biaxiales, los tres ejes del elipsoide serán diferentes, y tendremos que $n_x \neq n_y \neq n_z$.

1.1.4.3. GSA en moléculas (EFISH).

Vamos a tratar en primer lugar la no linealidad desde un punto de vista microscópico, con la vista puesta en la caracterización de la respuesta óptica no lineal de segundo orden de compuestos orgánicos. Se considera que las moléculas interactúan débilmente, de forma que al analizar la respuesta de un conjunto se mantienen esencialmente las propiedades individuales.

Una molécula, en presencia del campo eléctrico de la radiación incidente de frecuencia ω , se comporta como un dipolo oscilante que emitirá radiación a ω , 2ω , 3ω ... A escala microscópica, el momento dipolar de dicha molécula puede expresarse como:

$$(C. I.) E. 28 \quad \vec{p} = \alpha : \vec{E} + \beta : \vec{E} \vec{E} + \gamma : \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots$$

Donde α es la polarizabilidad de la molécula y β y γ son respectivamente las hiperpolarizabilidades moleculares de primer y segundo orden. Aunque hablaremos más adelante en este capítulo sobre el diseño molecular, es evidente que β , el parámetro que caracteriza la respuesta no lineal de segundo orden, es cero para moléculas centrosimétricas.

Habitualmente la caracterización se realiza a partir de medidas en disolución, cuyo carácter isotropo resultaría en la cancelación de la respuesta no lineal macroscópica aunque las moléculas tuvieran una buena respuesta no lineal individual, es decir valores elevados de β . La técnica de EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic)¹³, empleada en este trabajo se basa en la ruptura de la centrosimetría de la disolución mediante la aplicación de un campo eléctrico estático, que fuerza la orientación de los dipolos moleculares a lo largo de la dirección del mismo. A partir del análisis de las medidas de EFISH se determina la proyección de la parte vectorial de β sobre la dirección del momento dipolar de la molécula.

Es interesante resaltar que aunque el objetivo sea obtener un parámetro molecular ($\vec{\beta}$) de segundo orden en un experimento de EFISH está sucediendo un fenómeno de tercer orden, puesto que sobre el material llegamos con tres campos, dos ópticos $E^\omega E^\omega$ y el “estático” E^0 .

A escala microscópica, el campo eléctrico estático aplicado en las medidas de EFISH, y el asociado a la onda fundamental incidente, inducen un momento dipolar en la molécula.

$$(C. I.) E. 29 \quad \vec{p} = \alpha : \vec{E} + \beta : \vec{E} \vec{E} + \gamma : \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots$$

La relación entre el momento dipolar \vec{p} inducido a frecuencia 2ω en la molécula es análoga a la que hay a escala macroscópica entre el campo y la polarización, por lo tanto, si particularizamos la expresión (C. I.) E. 29 para la situación correspondiente a un experimento de EFISH, es decir, para una molécula sometida a un campo E^ω láser y un campo estático E^0 :

$$(C. I.) E. 30 \quad p_i^{2\omega} = \beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega + \gamma_{ijkl}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_j^\omega E_k^\omega E_l^0$$

El parámetro al que se accede mediante las medidas de EFISH, es la susceptibilidad macroscópica Γ_{ZZZZ} .

$$(C. I.) E. 31 \quad P_I^{2\omega} = \Gamma_{IJKL}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_J^\omega E_K^\omega E_L^0$$

Si se trabaja en condiciones de transparencia se cumplen las consideraciones de simetría de Kleinman. En el caso de EFISH, el campo eléctrico estático y el de excitación láser se encuentran polarizados según el eje Z, luego⁴:

$$(C. I.) E. 32 \quad P_Z^{2\omega} = \Gamma_{ZZZZ}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_Z^\omega E_Z^\omega E_Z^0$$

La relación entre Γ_{ZZZZ} y las hiperpolarizabilidades microscópicas se expresa¹⁴:

$$(C. I.) E. 33 \quad \Gamma_{ZZZZ} = Nf\gamma^0$$

donde γ^0 es la hiperpolarizabilidad media, que tiene dos contribuciones, una de segundo orden y otra de tercer orden, que se puede escribir como:

$$(C. I.) E. 34 \quad \gamma^0 = \frac{\mu_0 \beta_z}{5kT} + \langle \gamma \rangle$$

Para calcular el valor exacto de β , habría que conocer μ y $\langle \gamma \rangle$, que es la hiperpolarizabilidad de segundo orden. Sin embargo, en el caso de moléculas que muestran suficiente transferencia de carga a temperatura ambiente, que será el caso de los cromóforos estudiados en esta tesis, $\mu\beta$ es mucho mayor que γ , cuya contribución se considera despreciable.

Al igual que en el caso de películas delgadas, en el Apéndice B, se explica la deducción de la expresión de la intensidad de segundo armónico generado en la celda EFISH en función de la distancia recorrida por la luz en el líquido, que sería la siguiente:

$$(C. I.) E. 35 \quad I_{2\omega} = 2I_M^L \text{sen}^2\left(\frac{\pi l}{2l_c}\right)$$

donde I_M^L es la semialtura de las franjas de Maker, y l_c la longitud de coherencia de la disolución, parámetros a partir de los cuales puede deducirse el valor de $\mu\beta$.

Hiperpolarizabilidad estática: Modelo a dos niveles.

En el cálculo de las hiperpolarizabilidades cuadráticas, se utiliza un modelo a dos niveles para describir la dependencia de β con la frecuencia de excitación. Se basa en considerar que sólo hay un estado excitado que contribuye a la respuesta no lineal.

Las moléculas orgánicas con sistemas π conjugados, como los estudiados en esta tesis, presentan una alta no linealidad de segundo orden debido a la deslocalización de los electrones de los enlaces π , que se ve aumentada por la presencia de sustituyentes dadores y aceptores de electrones. Este punto, será tratado con más profundidad en el apartado de Materiales para ONL. En este tipo de moléculas existe una fuerte transferencia de carga unidimensional por lo que es posible asumir que las propiedades de la molécula quedan definidas por el estado fundamental y por el estado excitado de transferencia de carga intramolecular. Aunque se trata de una simplificación, su utilización se justifica en muchas familias de compuestos porque la contribución de ese primer estado excitado es la más importante.

El coeficiente $\beta(2\omega)$ obtenido mediante este modelo se escribe en función de propiedades que son accesibles experimentalmente, tal que¹⁵:

$$(C. I.) E. 36 \quad \beta(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_z(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{3}{2h^2 c^2} \frac{(\mu_{01})^2 \Delta\mu}{(\omega_1^2 - 4\omega_2^2)} \frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)}$$

donde:

$\Delta\mu$: Diferencia entre el momento dipolar de los dos estados

μ_{01} : Momento de transición entre los dos estados.

$\hbar\omega_1$: Energía de la transición.

$\hbar\omega_2$: Energía de excitación.

La anterior expresión se puede separar en dos factores:

$$\beta(2\omega) = \beta(0)F(\omega, \omega_1)$$

Donde $\beta(0)$ es la hiperpolarizabilidad estática de la molécula, que se puede considerar como una medida intrínseca de la no linealidad cuadrática. $F(\omega, \omega_1)$ es el factor de dispersión. $\beta(0)$ permite comparar las propiedades no lineales de las moléculas independientemente de su espectro de absorción.

La anterior ecuación también se puede expresar en la siguiente forma, que es la expresión que utilizaremos en el tratamiento de datos en el Capítulo II.

$$(C. I.) E. 37 \quad \beta(0) = \beta(2\omega) \left[1 - 4 \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right]$$

donde λ_{\max} es la posición del máximo de absorción en el espectro UV y λ la longitud de onda de excitación.

1.1.5. Relación entre las no linealidades microscópicas y macroscópicas: Parámetros de orden.

Como hemos visto, las propiedades mesógenas de algunos de los polímeros cristal líquido estudiados en esta tesis implican una orientación en la dirección normal a la superficie de la película para temperaturas superiores a la de mesofase. En este el orden inducido, que llamaremos axial, no es polar, ya que los dipolos moleculares no se orientan en un sentido concreto. Sin embargo, la orientación con campo eléctrico, coloca los azocromóforos en la misma dirección y sentido. Se hará necesario explicar

la relación entre las no linealidades microscópicas y macroscópicas, para comprender posteriormente la deducción y cálculo de los parámetros de orden, que se puede consultar en el Apéndice C de esta memoria. Esta relación fue desarrollada por Meredith y col (1982-1984) y Williams y Singer y col. en (1987)¹⁶.

El conjunto de moléculas en un cristal (en nuestro caso en la película) puede ser tratado como un gas rígido orientado, donde las relaciones entre hiperpolarizabilidades de las moléculas y los coeficientes no lineales macroscópicos están bien definidas. Por ello, el coeficiente macroscópico de segundo orden $\chi_{LJK}^{(2)}$ se relaciona con el microscópico β_{ijk} de la siguiente manera:

$$(C. I.) E. 38 \quad \chi_{LJK}^{(2)} = Nf(0)f(\omega)^2 f(2\omega)b_{LJK}$$

donde N es el número de moléculas no lineales, y f engloba los diversos factores de campo local y b_{LJK} representa el tensor β_{ijk} , expresado en el sistema de referencia macroscópico.

Los factores de campo local relacionan el campo externo aplicado $E(\omega)$ con el campo que percibe la molécula en la fase condensada, como resultado de cargas en moléculas vecinas y cualquier polarización orientacional que ocurra en ellas en reacción a la distribución de cargas de la molécula de interés. Para medios de elevada simetría se emplea el factor de corrección de Lorentz²:

$$(C. I.) E. 39 \quad f(\omega) = \frac{(n^\omega)^2 + 2}{3} \text{ y } f(2\omega) = \frac{(n^{2\omega})^2 + 2}{3}$$

donde, n^ω y $n^{2\omega}$ son los índices de refracción para la frecuencia ω y 2ω .

Este factor da cuenta de los efectos de dipolos inducidos en el medio por la polarización electrónica. Sin embargo, los campos externos y los campos asociados con los dipolos vecinos pueden inducir orientación en los dipolos permanentes, lo cual requiere de una mayor corrección en el factor f . Así, los factores de campo local adscritos a este proceso son conocidos como los factores de Onsager, y tienen la siguiente expresión³:

$$(C. I.) E. 40 \quad f(0) = \frac{\epsilon_0((n^\omega)^2 + 2)}{(n^\omega)^2 + 2\epsilon_0}$$

donde ε_0 es la constante dieléctrica estática.

Vemos en la expresión, que para materiales como las películas poliméricas polarmente orientadas definimos, el tensor susceptibilidad b_{IJK} que tiene las características del tensor β_{ijk} pero está expresado en el sistema de referencia de la película y describe la contribución de una única molécula a los coeficientes no lineales macroscópicos. b_{IJK} se relaciona con β_{ijk} por lo tanto, de la siguiente manera:

$$(C. I.) E. 41 \quad b_{IJK} = \sum_{ijk} (\cos \theta_{Ii} \cos \theta_{Jj} \cos \theta_{Kk}) \beta_{ijk}$$

θ_{Ii} es el ángulo que relaciona los ejes cristalográficos "I" con el molecular "i".

$\cos \theta_{Ii}$ es el producto escalar de los vectores unitarios I e i , y expresa la proyección de los coeficientes moleculares en el sistema de referencia cristalográfico.

El problema se simplifica de manera notable asumiendo que la componente microscópica del tensor de segundo orden predominante (β_{zzz}) es paralela al momento dipolar μ , como sucede en nuestro caso. Tal y como se deduce en el tratamiento de datos en el Capítulo II de esta tesis, los coeficientes no nulos serían dos:

$$(C. I.) E. 42 \quad b_{ZXX} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \cos \theta_{Zi} \cos \theta_{Xj} \cos \theta_{Xk} \beta_{ijk}$$

$$(C. I.) E. 43 \quad b_{ZZZ} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \cos \theta_{Zi} \cos \theta_{Zj} \cos \theta_{Zk} \beta_{ijk}$$

Si ahora definimos θ como el ángulo que forma el eje molecular z con el macroscópico Z , con nuestras condiciones de simetría, tenemos:

$$(C. I.) E. 44 \quad b_{ZXX} = \cos \theta \beta_{zzx}$$

$$(C. I.) E. 45 \quad b_{ZZZ} = \cos^3 \theta \beta_{zzz}$$

Dado que solamente se induce una orientación parcial (y se parte de medio isotropo) mediante el poling se debe tratar con promedios, para describir los elementos tensoriales, como a continuación:

$$(C. I.) E. 46 \quad \chi_{IJK}^{(2)} = Nf(0)f(\omega)^2 f(2\omega) \langle b_{IJK} \rangle$$

Tendríamos entonces que la relación entre la susceptibilidad no lineal de segundo orden y la hiperpolarizabilidad microscópica tiene la siguiente expresión:

$$(C. I.) E. 47 \quad \chi_{ZZZ} = \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} Nf$$

$$(C. I.) E. 48 \quad \chi_{ZXX} = \langle \cos \theta \rangle \beta_{zxx} Nf$$

$$\text{Siendo } f = f(0)f(\omega)^2 f(2\omega)$$

El cálculo de los promedios orientacionales $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle$ se hace teniendo en cuenta una función de distribución $F(\theta, \varphi)$ que respresenta la probabilidad de encontrar una molécula en una orientación dada por los ángulos θ y φ .

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi F(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta} \quad \langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi F(\theta) \cos^3 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta}$$

Como se explica en el Apéndice C, la relación del coeficiente no lineal d_{33} con la hiperpolarizabilidad microscópica en el límite para campos muy pequeños y bajos momentos dipolares, quedará reducida a la siguiente expresión⁴:

$$(C. I.) E. 49 \quad 2\chi_{ZZZ}^{(2)} = d_{33} = Nf \frac{\mu_0 \beta_z}{10kT} E^0,$$

siendo k la constante de Boltzmann, e igual a $1.38 \cdot 10^{-16}$ esu y T , la temperatura ambiente

1. 2. Materiales para ONL

1.2.1. Introducción

Cualquier material puede generar segundo armónico, siempre que carezca de centro de simetría. Sin embargo, en la práctica se requiere que se encuentren en fase sólida, y que cumplan una serie de requisitos como son una elevada no linealidad y respuesta rápida, amplio rango espectral de transparencia, buena procesabilidad que permita la incorporación a un dispositivo, y estabilidad frente a degradaciones termo o fotooxidativas.

La búsqueda de materiales para óptica no lineal, centrada en sus inicios en materiales inorgánicos, se abrió poco después a los materiales orgánicos. En la década de los 70 Davidov y col.¹⁷ demostraron que moléculas orgánicas con grupos dadores y aceptores podían ser sistemas adecuados para GSA. Desde entonces, persiguiendo las propiedades arriba mencionadas, se ha diseñado y sintetizado una cantidad ingente de compuestos para ONL. Las ventajas junto con los inconvenientes frente a los cristales inorgánicos se resumen en la Tabla 1. 1.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
-Gran versatilidad en su síntesis para modificar su estructura molecular	-Baja transparencia en el UV-vis, limita el rango de operación y disminuye el umbral del daño óptico.
-Mayores no linealidades ópticas no resonantes.	-Inestabilidad térmica y fotoquímica al aumentar la conjugación del compuesto.
-Menor tiempo de respuesta gracias a los enlaces π	-Peores propiedades mecánicas.
-Menores constantes dieléctricas (aplicaciones electroópticas)	
-Fácil procesado	

Tabla 1. 1. Ventajas e inconvenientes de la utilización de materiales orgánicos.

Una característica de los materiales orgánicos es que, al menos como primera aproximación, es posible predecir su comportamiento como material masivo a partir de la determinación de la respuesta no lineal a nivel molecular, caracterizada por la hiperpolarizabilidad β .

1.2.2. Materiales orgánicos para GSA. Cromóforos dador- π -aceptor.

Ya se ha mencionado en varias ocasiones a lo largo de este Capítulo que la condición necesaria para la GSA es la ausencia de centro de inversión. A escala molecular, esto se consigue utilizando estructuras polarizables de forma asimétrica. El origen de la no linealidad, en los compuestos orgánicos reside en la alta movilidad o deslocalización de los electrones de los enlaces π , particularmente en los sistemas conjugados (compuestos en los que existe una alternancia entre enlaces simples y múltiples).

Tradicionalmente, se han estudiado moléculas con momento dipolar no nulo en el estado fundamental, es decir, moléculas dipolares, con un grupo dador de electrones y un grupo aceptor en los extremos de una estructura conjugada (sistemas push-pull o dador- π -aceptor). Este tipo de moléculas dador- π -aceptor tienen un momento dipolar en el estado fundamental elevado y muestran una intensa transición en la región espectral del UV-vis, que se asigna a la transferencia de carga (TC) intramolecular a lo largo del eje de la molécula. En la Figura 1. 6 se muestra una molécula simple p-nitroanilina¹⁸, la que corresponde a ese esquema.

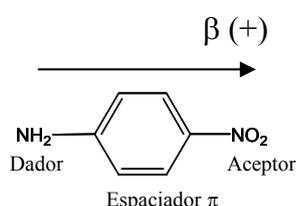


Figura 1. 6. Estructura de la p-nitroanilina

Estado fundamental

En estos sistemas puede considerarse que el primer nivel excitado de TC es el que domina la respuesta óptica no lineal. Como se ha explicado en anteriores apartados, a través del modelo de dos niveles propuesto por Oudar y Chemla, las propiedades ONL se pueden expresar en términos de los momentos de transición (o fuerzas de oscilador), las energías de excitación y las diferencias de momentos dipolares:

$$(C. I.) E. 50 \quad \beta \propto \frac{\Delta\mu_{01} \mu_{01}^2}{E^2} \propto \frac{\Delta\mu_{01} f_{01}}{E^3}$$

$\Delta\mu_{01}$ es la diferencia entre el momento dipolar del primer estado excitado y el del fundamental. E es la diferencia de energía entre los dos estados. μ_{01} es el momento dipolar de la transición, cuya relación con f_{01} , la fuerza del oscilador, viene dada por $f_{01} \propto \mu_{01}^2 E$, y f_{01} y μ_{01} se relacionan con el área bajo la curva de absorción del espectro UV-vis.

Este modelo resultó de gran utilidad en un principio para el diseño de cromóforos con gran respuesta no lineal. Se han investigado en profundidad los efectos que tienen sobre la respuesta ONL los cambios en la fuerza de los grupos dador-aceptor y la longitud del sistema π conjugado entre ellos. Al aumentar la “fuerza” relativa entre ambos grupos, la transición de TC se desplaza al rojo (desplazamiento batocrómico) y se obtienen mayores valores para β . Sin embargo, este desplazamiento disminuye la

transparencia. En general, un aumento de la longitud de cadena conjugada, hasta cierto valor de saturación, conlleva un aumento de β .¹⁹

A partir de los años 90, se incorporaron nuevos criterios a las estrategias para controlar las propiedades ONL moleculares. Así, Marder y col.²⁰ hicieron hincapié en el grado de polarización del estado fundamental de la molécula, relacionándola directamente con β . En ese esquema resulta fundamental un parámetro denominado BLA (Bond Length Alternation), que se define como el promedio de la diferencia entre las longitudes de los enlaces C-C adyacentes en una cadena poliénica. Sobre él influyen la estructura química (fuerza y naturaleza de los grupos dador y aceptor) la topología del espaciador y los alrededores de la propia molécula (polaridad del disolvente). Este parámetro puede ser evaluado a partir de datos experimentales como RMN o calculado teóricamente.

El estado fundamental de la molécula tiene un grado de polarización determinado, con el que se relaciona BLA, que determinará cuál de las dos formas, la neutra (a) o la de separación de cargas (b) es la que mayor contribución tiene. Entre ambas formas resonantes que describen el estado fundamental quedaría una forma intermedia, que se corresponde con el llamado límite de cianina (LC), en la que las dos formas extremas contribuyen por igual.

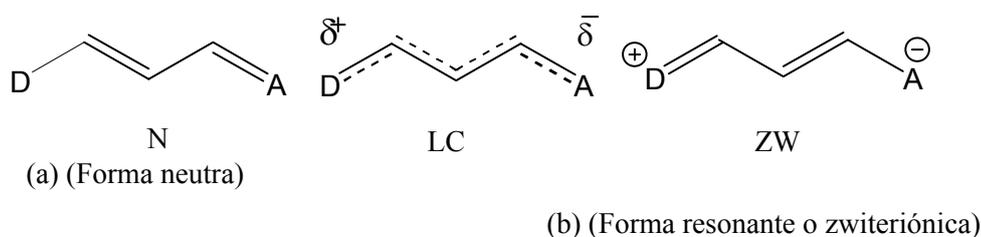


Figura 1. 7. Representación de las formas resonantes de las moléculas dador- π -aceptor.

En el caso de un polieno sustituido por grupos dador y aceptor débiles, la forma que mejor representaría el estado fundamental sería la (a), y tendría un valor de BLA elevado. Si aumentamos la fuerza de estos grupos la forma resonante (b) tendría mayor contribución, y por tanto disminuiría BLA. Por otra parte, se describe el llamado “límite de cianina” cuando ambas formas contribuyen por igual al estado fundamental. La relación de BLA con la hiperpolarizabilidad β se muestra en la Figura 1. 8.

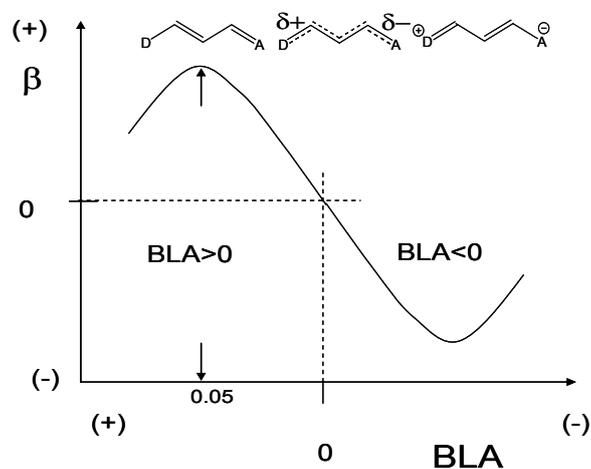


Figura 1. 8. Curva de Marder que representa la no linealidad frente al parámetro BLA.

Como se puede observar en dicha Figura, cuando la contribución de separación de cargas domina la descripción del estado fundamental, se tienen valores de BLA y β negativos.

Numerosos estudios han permitido comprobar, cómo se puede optimizar el valor de β , tanto en positivo como en negativo, variando los valores de BLA como se indica en la curva²¹.

Los cromóforos que incorporan subunidades aromáticas muestran menor hiperpolarizabilidad que los correspondientes polienos de la misma longitud de conjugación, dado que sus estados fundamentales se encuentran dominados por la forma neutra aromática que pierde energía de resonancia en la separación de cargas. Por ello, se propusieron estrategias de diseño mediante las que las moléculas ganan aromaticidad en la transferencia de carga, estabilizando la forma zwitteriónica, y elevando así el valor de β .

1.2.2.1. Influencia del disolvente

El desarrollo de modelos teóricos y métodos computacionales que puedan describir los efectos del disolvente en las propiedades ONL de sistemas moleculares plantea dificultades debido a que la naturaleza de la interacción soluto-solvente es extremadamente complicada.

Antes de explicar la influencia en la respuesta ONL, comentaremos brevemente el fenómeno de solvatocromismo, que se describe como el cambio de posición, intensidad y forma de la banda de absorción UV-vis del cromóforo en disolventes de diferente polaridad²². Se considerará sólo la interacción soluto-disolvente, dejando a un lado las tipo soluto-soluto. Aunque los desplazamientos observados en el espectro de absorción tienen el origen en varios tipos de interacciones²³, vamos a comentar sólo las electrostáticas.

La transición electrónica desde el estado fundamental al estado excitado de transferencia de carga conlleva un cambio importante de la distribución de la densidad electrónica de la molécula, por lo que se observa un gran cambio en el momento dipolar permanente durante la excitación. Debido a la diferente energía de interacción electrostática soluto-disolvente entre el estado fundamental y el TC, se observan desplazamientos solvatocrómicos mayores cuanto más polar es el disolvente. Así, existiría una dependencia lineal entre el desplazamiento solvatocrómico y la diferencia de momento dipolar entre el estado fundamental y el excitado. El solvatocromismo positivo (desplazamiento al rojo, o batocrómico) se pone de manifiesto en moléculas con mayor polarización para el estado TC que para el fundamental. Para este tipo de moléculas, los disolventes muy polares dan mayor estabilidad al estado excitado, con lo que la energía de excitación disminuye significativamente. En el caso del solvatocromismo negativo (desplazamiento al azul, o hipsocrómico) los disolventes polares estabilizan más el estado fundamental, con el consiguiente aumento de la energía de la transición.

Solvatocromismo e hiperpolarizabilidad molecular

El origen de los cambios en la respuesta ONL de cromóforos dador- π -aceptor en función de la polaridad del disolvente está igualmente relacionado con las interacciones soluto-disolvente en los estados fundamental y excitado de TC.

Las moléculas que presentan solvatocromismo positivo se caracterizan por un mayor β al aumentar la polaridad del disolvente. Por otra parte, para aquellas moléculas que muestran solvatocromismo negativo, la dependencia con la polaridad del disolvente de β es la contraria. Es posible, por tanto, que un mismo compuesto presente hiperpolarizabilidad positiva y negativa, ya que dependiendo del disolvente en el que se mida, ocupara una posición u otra en la curva de Marder.

1.2.3. Polímeros cristal líquido con azobenceno para ONL

1.2.3.1. Cristales líquidos

Puede considerarse que el estado cristal líquido (CL) está entre el sólido con perfecto orden espacial de largo alcance, y el líquido fluido e isótropo. Las moléculas de un cristal líquido no están ordenadas espacialmente por completo aunque sí orientacionalmente, y presentan cierta fluidez. En función de la forma en la que se induce la fase en el cristal líquido, existen cristales líquidos liótropos, en los que la transición se induce al aumentar la concentración en una disolución, y cristales líquidos termótropos, en los que se induce térmicamente. Los mesógenos (compuestos que muestran fase cristal líquido) termótropos presentan una gran variedad de formas. Pueden ser alargados (calamíticos), en forma de disco (discóticos) o “doblados” en ángulo (bananas). En todos ellos, el eje del mesógeno tiende a alinearse en torno a una dirección o eje director²⁴.

Según el ordenamiento espacial de las moléculas se distinguen diferentes fases. En el caso de los calamíticos las mesofases pueden ser:

Nemática (N): Los mesógenos exhiben orden en la orientación y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa.

Esméctica (Sm): Los mesógenos se ordenan en capas, sin orden de largo alcance dentro de cada capa. Tienen una periodicidad traslacional en una dimensión. Existen diversos tipos de fases esmécticas. En la Sm_A el eje director es perpendicular a los planos.

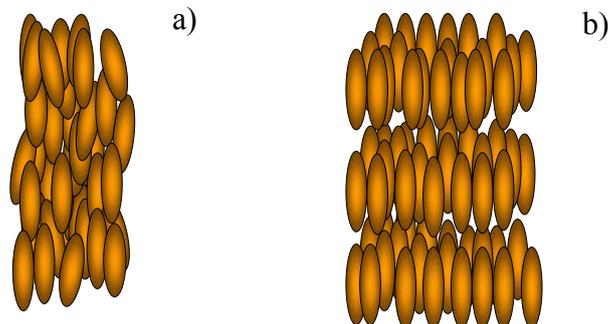


Figura 1. 9. Representación esquemática de una mesofase: a) Nemática (N) y b) Esméctica A (SmA)

Un mismo material puede presentar distintas fases en función de la temperatura, yendo de más a menos ordenada conforme aumenta la misma.

1.2.3.2. Polímeros

Los materiales poliméricos son apropiados para una gran variedad de aplicaciones dada la versatilidad en su síntesis y procesado, así como un (relativo) bajo coste de producción. Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades básicas llamadas monómeros. Los polímeros pueden estar compuestos por una única estructura monomérica dando lugar a homopolímeros, o por varias diferentes. En el caso de que estén compuestos por dos tipos de monómeros se habla de copolímeros. Dentro de los copolímeros encontramos varios tipos atendiendo a la ordenación de los monómeros: al azar, bloque o de injerto.

Todas las macromoléculas en un material polimérico no poseen el mismo tamaño, por lo que el peso molecular de un polímero se describe mediante dos parámetros M_w y M_n que representan respectivamente la media de las masas de las moléculas y la media de las masas ponderada por la masa de cada molécula. El cociente M_w/M_n es el índice de polidispersidad, que será igual o mayor que la unidad. Las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, dureza...) dependen de las fuerzas intermoleculares a lo largo de toda la cadena de polímero, por lo que mejoran al aumentar el peso molecular durante un cierto rango que depende del tipo de polímero. La viscosidad de un polímero, sin embargo, está influenciada por los entrelazamientos que forman las cadenas poliméricas. En cuanto a la arquitectura de los polímeros, la estructura más común es la lineal, pero existen polímeros con cadenas laterales, ramificados aleatoria o sucesivamente (dendrímeros) o con forma de estrella.

El estado más común en el que se presentan los polímeros es el semicristalino. Las cadenas se entremezclan presentando zonas amorfas o desordenadas y ciertas regiones en donde se ordenan formando cristales. En los polímeros semicristalinos se dan dos tipos de transiciones, una debida a la parte cristalina y otra a la amorfa. Al alcanzar la temperatura de transición vítrea (T_g) (transición de segundo orden) la parte amorfa, que a baja temperatura es rígida y desordenada, comienza a tener fluidez, y a temperaturas superiores se encuentra en fase líquida. La otra transición, ésta de primer orden, se debe a la parte cristalina, la cual, al alcanzar la temperatura de fusión (T_m) se encuentra en estado líquido más o menos viscoso. Los valores de T_m son normalmente de un 33 a un 100% superiores a los de T_g ²⁵. En términos generales, se puede decir que

tanto T_g como T_m aumentan con la rigidez de la cadena. Cuanto mayor es la fuerza de las interacciones moleculares y el tamaño de los grupos laterales rígidos (aromáticos, dobles enlaces conjugados...) mayor es la rigidez. La simetría en la cadena hace aumentar T_m pero disminuir T_g . Si un polímero es enfriado rápidamente desde su estado a $T > T_m$ hasta temperaturas inferiores a T_g (quenching) no le da tiempo a ordenarse en cristales y puede quedar en estado amorfo.

La transición vítrea sucede a mayor temperatura cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento. Esto se debe a que se alcanza una temperatura en la que los movimientos conformacionales requeridos por la cadena polimérica para alcanzar el equilibrio son más lentos que la escala de tiempo del experimento, llegando a un estado metaestable o "congelado" que se relaja tanto más lentamente cuanto menor es la temperatura²⁶.

1.2.3.3. Polímeros con propiedades ONL

La ruta más sencilla e intuitiva para preparar películas de polímero con coeficientes no lineales elevados consiste en dispersar moléculas NL de elevadas β en matrices poliméricas, de forma que calentando la película por encima de su T_g , y aplicando un campo eléctrico externo se forzaría la orientación polar de las moléculas. El enfriamiento con el campo aplicado daría lugar a un medio no centrosimétrico. El valor de χ que muestran estas películas es entonces función del grado de orden polar obtenido, la concentración de moléculas activas, y la magnitud de β . No obstante, estos sistemas presentan varios problemas que hay que atajar. Por una parte, la orientación polar de los cromóforos tiende a relajarse con el tiempo y con la temperatura. Por otra parte, cuanto mayor es la polaridad de las moléculas, éstas tienden a ser menos solubles en la cadena polimérica, por lo que no se pueden alcanzar elevadas concentraciones de cromóforo, ya que se producen separaciones de fase o cristalizaciones en microdominios. La unión química de los cromóforos a la cadena polimérica permite aumentar su concentración, y además mejora la estabilidad del orden polar inducido durante el poling, debido a la restricción del movimiento del cromóforo por su unión al polímero. Aunque el trabajo realizado en este campo es extensísimo, muchos de los resultados más relevantes corresponden al grupo de Larry R. Dalton²⁷. Sus estrategias más recientes para mejorar las propiedades no lineales, se basan en el diseño de estructuras moleculares y poliméricas, que dificulten las fuerzas atractivas intermoleculares tipo dipolo-dipolo evitando agregaciones. Este grupo ha diseñado sistemas con coeficientes r_{33} ($r_{33} = (-4d_{33}/n^4)^{28}$) entre 300-500 pm/V (a $\lambda = 1.3$

μm), incorporando el cromóforo dispersado en estructuras dendríticas que contienen a su vez al cromóforo y grupos aril fluoroarilo*.

1.2.3.4. Polímeros cristal líquido con propiedades ONL

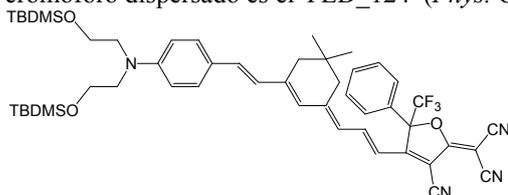
Los polímeros cristal líquido (PCL) son estructuras poliméricas que poseen unidades mesógenas, intercaladas en la cadena principal o unidas a ella como cadenas laterales mediante un espaciador más o menos flexible. En este estudio todos los PCLs empleados son termótropos y con forma calamítica.

Este tipo de estructuras son muy versátiles ya que ofrecen la posibilidad de cambiar distintos parámetros que afectan a la formación de las mesofases. Un aumento de flexibilidad en la cadena principal o lateral (aumentando la longitud del espaciador metilénico) disminuye la T_g y favorece la formación de la mesofase. Los espaciadores cortos favorecen las fases nemáticas, mientras que los largos favorecen las esmécticas. La ordenación de los mesógenos en la cadena lateral puede desacoplarse de la de la cadena principal del polímero debido a la flexibilidad de este espaciador, permitiendo así la formación de la mesofase.

Habitualmente en los PCLs no existe cristalización, y por debajo de la fase cristal líquido encontramos la transición vítrea. Se puede congelar el orden orientacional obtenido en una mesofase, simplemente enfriando el polímero por debajo de su T_g . Sin embargo, si se enfría bruscamente hasta temperaturas muy por debajo de T_g desde la fase isotrópica, “quenching”, el estado desordenado queda congelado.

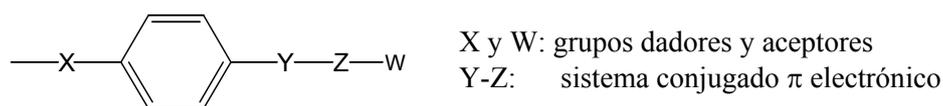
Debido a la naturaleza anisótropa de los mesógenos los PCL presentan anisotropía en sus propiedades ópticas, que se ponen de manifiesto en la birrefringencia y dicroísmo que pueden medirse en las películas. La birrefringencia, como se ha explicado en este Capítulo, es la diferencia entre los índices de refracción para

* Estos sistemas se denominan BCOGs, (binary chromophore organic glasses). Un ejemplo del cromóforo dispersado es el YLD_124 (*Phys. Chem. C. 2008, 112, 4355*):



direcciones perpendiculares de la polarización de la luz, mientras que el dicroísmo es la diferencia en la absorción óptica de la luz polarizada en distintas direcciones.

Los primeros en explorar la posibilidad de utilizar polímeros cristal líquido de cadena lateral como medio no lineal fueron Meredith y colaboradores en 1982¹⁶. Algunos de los factores claves para la actividad ONL de las moléculas (elevada relación axial, planaridad) coinciden con los que fomentan las propiedades cristal líquido en compuestos de bajo peso molecular. Por lo tanto, se realizó un considerable esfuerzo para sintetizar polímeros cristal líquido con propiedades en ONL en los que las especies no lineales posean propiedades mesógenas en sí mismas. Se representan de forma esquemática en la Figura 1. 10²⁸.



Ej :Y \equiv -CH=CH-, -N=N-

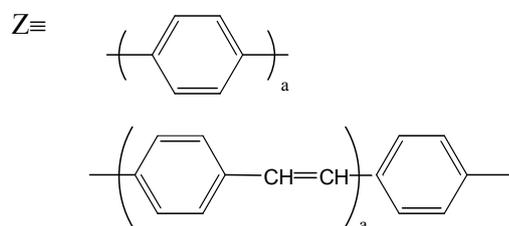


Figura 1. 10. Estructuras mesógenas tipo dador- π -aceptor.

La mayoría de los polímeros de cadena lateral con grupos mesógenos y no lineales tienen el sustituyente dador en la cadena del espaciador y el aceptor al final de la cadena lateral.

Un cromóforo típico con propiedades ONL es el Disperse Red 1 que se muestra en la Figura 1. 11 y que ha sido utilizado como estándar para las medidas de EFISH a 1.9 μm .

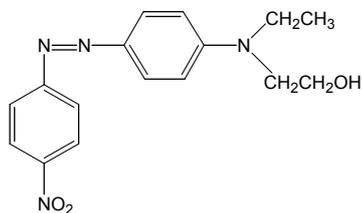


Figura 1. 11. Disperse Red 1.

Worboys y col.²⁹ prepararon una serie de copoliacrilatos que contenían DR1 como cadena lateral, en diferente concentración, dando lugar a materiales amorfos o con propiedades cristal líquido en función de la misma. Encontraron mayor intensidad y estabilidad de los parámetros no lineales en el caso de cristales líquidos. En un estudio posterior Koide y col.³⁰ encontraron que en el caso de cristales líquidos el cociente χ_{33}/χ_{31} era mucho mayor que 3, que es el valor teórico predicho para sistemas isotrópicos, confirmando que se consigue una mayor anisotropía en la respuesta no lineal en el caso cristales líquidos (ver Apéndice C). El orden axial adquirido por un cristal líquido favorece las interacciones intermoleculares entre cromóforos, lo cual, como veremos, puede disminuir la intensidad de la respuesta no lineal. Sin embargo, estas interacciones también conllevan un aumento de estabilidad en el orden adquirido, frente a la anisotropía propia de los amorfos, lo cual resulta beneficioso en la estabilidad de la respuesta ONL generada³⁶.

Los copolímeros basados en estas cadenas laterales que son mesógenas y no lineales ofrecen la oportunidad de cambiar las propiedades del polímero de forma precisa, variando la concentración del mesógeno.

1.2.3.5. Azobenceno

Para los PCLs de cadena lateral cuyas propiedades ONL estudiamos en esta tesis, se eligió como sistema π conjugado el grupo azobenceno. Los azopolímeros han mostrado ser excelentes materiales para ONL³¹. Incorporando el sistema azo, se dispone de la ventaja adicional de poder utilizar la influencia de la luz en los cromóforos, como veremos más adelante.

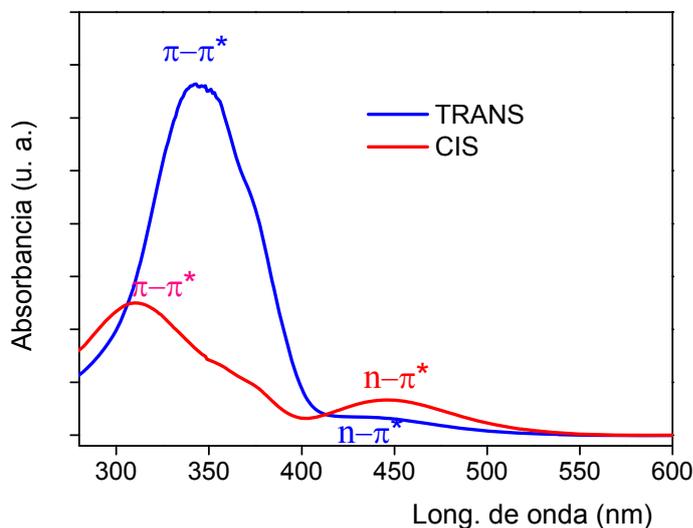


Figura 1. 12. Espectro de absorción de un polimetacrilato de metilo con cadena lateral que contiene 4 ciano-4-alcoxi-azobenceno.

El interés en el grupo azobenceno deriva fundamentalmente de la isomerización *trans-cis-trans*³² (Figura 1. 12) que experimenta en respuesta a la irradiación con luz de longitud de onda apropiada. La molécula, habitualmente en conformación *trans* “E” puede pasar a *cis* “Z” mediante irradiación con UV o visible. A estos isómeros con diferente geometría y momento dipolar, les corresponde diferentes espectros de absorción. El isómero *trans* del azobenceno presenta dos bandas de absorción. Una de ellas, situada en la región del visible, corresponde a la transición $n-\pi^*$, que en realidad es fruto de distorsiones no planares de la molécula y acoplamiento vibracionales, ya que esta transición es prohibida en simetría planar y por tanto es muy poco intensa. La otra banda, que es más intensa se asigna a la transición $\pi-\pi^*$, y se sitúa en el UV cercano. Cuando se produce la isomerización, la banda $\pi-\pi^*$ se desplaza a mayores energías y presenta menor intensidad, mientras que la $n-\pi^*$ se hace más intensa manteniendo aproximadamente la posición.

El paso de *cis* a *trans* (más estable termodinámicamente) puede darse de manera térmica o fotoquímica, mientras que el paso de *trans* a *cis*, sólo se da mediante irradiación con luz.

En la literatura científica se discuten mayoritariamente dos posibles mecanismos de fotoisomerización: rotación e inversión. En el mecanismo de rotación se produce un giro alrededor del enlace $-N=N-$ fuera del plano de la molécula, mientras que en el

de inversión se produce un giro de uno de los nitrógenos dentro del plano de la molécula o de ambos a través de un estado estacionario híbrido sp como se puede observar en la Figura 1. 13.

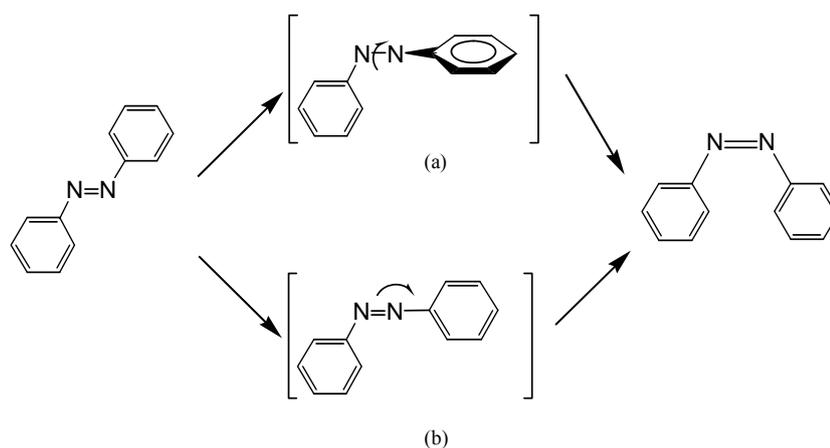


Figura 1. 13. Mecanismos de rotación (a) inversión (b) para la fotosiomerización *trans-cis* de azobenceno.

Las características particulares de la isomerización que sufrirá la molécula depende del tipo de sustituyentes en orto y para que agreguemos a los anillos aromáticos. Así, H. Rau y col³³, establecieron una clasificación de compuestos azobenzóicos atendiendo a la disposición de las bandas de transición $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, en tres grupos: tipo azobenceno, tipo aminoazobenceno, y tipo pseudo-estilbeno.

Los compuestos tipo *azobenceno*, muestran un espectro de absorción como el de la Figura 1. 13, en el que la transición $n-\pi^*$ se muestra a menor energía que la $\pi-\pi^*$, mientras que los denominados *aminoazobenceno* presentan ambas bandas muy cercanas. Esto es debido a que al introducir sustituyentes dadores en las posiciones orto o para, aumenta la energía del orbital π y disminuye la del π^* . Finalmente, en el grupo de los *pseudos-estilbenos* la banda $\pi-\pi^*$ sufre un desplazamiento batocrómico tal que incluso se pueden llegar a invertir las posiciones de las dos bandas. Esto sucede en azobencenos sustituidos en 4 y 4' por grupos dadores y aceptores. Al aumentar el carácter dador o aceptor de estos grupos el tiempo de vida medio de los isómeros *cis* disminuye³⁴.

Una de las consecuencias de los procesos de isomerización es el llamado Efecto Weigert, que consiste en la orientación inducida en las moléculas de azobenceno

mediante luz linealmente polarizada. Se puede inducir anisotropía irradiando con luz de longitudes de onda entre el UV y azul, debido a que los azobencenos sufren sucesivas isomerizaciones *trans-cis-trans*. Si se dispone de una distribución isotrópica del isómero *trans* (termodinámicamente estable) las moléculas cuyo eje largo se encuentre en paralelo al vector de polarización de la luz incidente absorben la luz preferentemente y por tanto pasan al isómero *cis*, para luego decaer al *trans*, pero con una orientación perpendicular al vector de polarización de la luz. La probabilidad de absorción de la luz linealmente polarizada depende de $\cos^2 \theta$, siendo θ el ángulo que forman la dirección del dipolo de transición de la molécula $\mu_{n-\pi^*}$ y la dirección de la polarización de la luz como se puede ver en la Figura 1. 14.³⁵

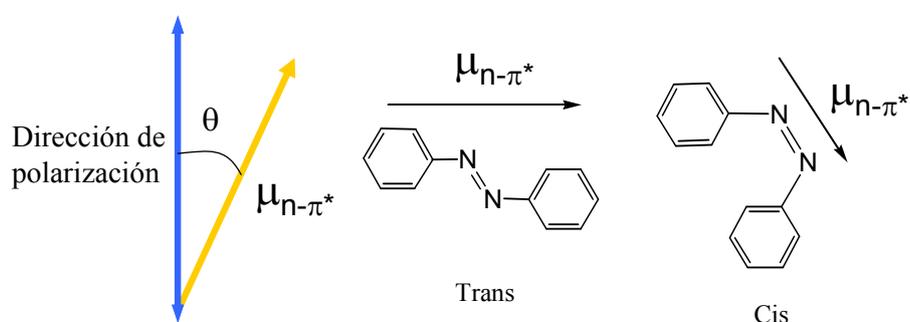


Figura 1. 14. Dirección del dipolo μ correspondiente a la transición electrónica $n-\pi^*$ para los isómeros *trans* y *cis*.

Tras sucesivos ciclos de isomerización, las moléculas de azobenceno quedan orientadas preferentemente en un plano perpendicular a la dirección de polarización de la luz de excitación como se observa en la Figura 1. 15.

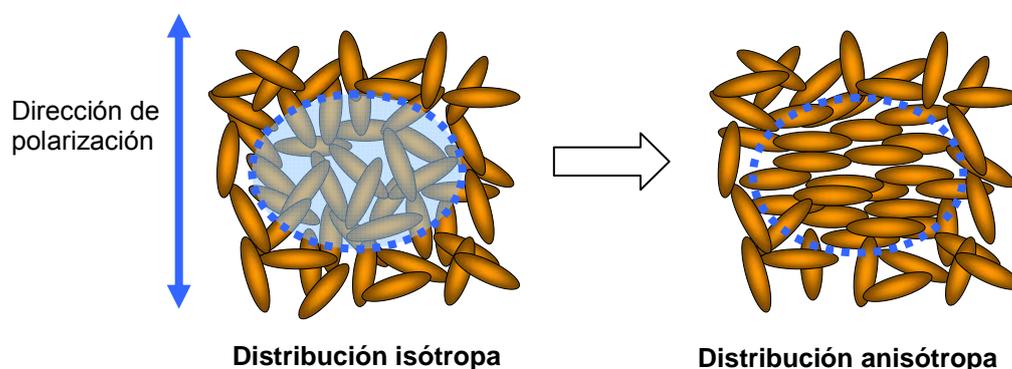


Figura 1. 15. Generación de birrefringencia fotoinducida en compuestos con unidades azobenceno

Se han encontrado mayores valores de la anisotropía fotoinducida y mayor estabilidad de la misma en compuestos mesógenos con unidades azobenceno que en sistemas amorfos. Este comportamiento se ha atribuido a los efectos cooperativos propios de los compuestos mesógenos³⁶

La utilización de cromóforos ONL que contienen grupos azobenceno en su estructura, es de gran utilidad, dado que se puede sustituir la elevada temperatura por una irradiación para orientarlos mediante campo eléctrico. De esta manera, se consigue llevar a cabo una orientación polar a temperaturas muy por debajo de la T_g del polímero. Este proceso se denomina poling fotoasistido (PAP) y consiste en aprovechar el aumento de volumen libre generado por la isomerización de las especies *trans* en *cis*, para orientar las moléculas mediante campo eléctrico, ya que adquieren movilidad a temperaturas inferiores a T_g . Este método fue aplicado primero, en sistemas PMMA/DR1 tanto disperso como unido covalentemente a la cadena principal³⁷, pero se ha extendido a diferentes sistemas que contienen azobenceno^{34a), 34b)}.

Agregación

La agregación de azobencenos consiste en el apilamiento de los anillos aromáticos, alineándose paralelamente los dipolos de las transiciones electrónicas. Las interacciones cromóforo-cromóforo que dan lugar a agregaciones son de tipo Van der Waals, y tienen lugar principalmente entre cromóforos con un sistema π -conjugado extendido como el azobenceno. Esto puede suceder tanto en disolución como en estado sólido. Esta agregación es función tanto de la estructura del cromóforo (carácter dador y aceptor de los sustituyentes, longitud del sistema conjugado) como del entorno que rodea a las moléculas. Entre los diferentes tipos de agregados descritos, nos encontramos con los agregados tipo H, que son organizaciones moleculares unidimensionales en las que los momentos de transición se alinean de forma perpendicular a la línea que une sus centros. Por otra parte, en los agregados tipo J, se alinean los momentos de transición de cada azobenceno de manera que forman un ángulo θ con la línea que une sus centros.

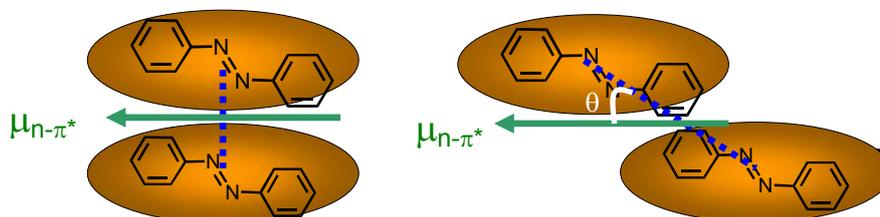


Figura 1. 16. Representación de los dos tipos de agregados H y J de azobenceno.

La presencia de agregados en una película de polímero se hace patente en sus propiedades ópticas. En particular, la agregación causa un desplazamiento significativo del pico de máxima absorción. La dirección y extensión de este desplazamiento depende del número de cromóforos agregados y de la distancia entre ellos dentro del agregado, así como de su orientación, es decir, del ángulo de inclinación θ ³⁸ Este fenómeno se puede describir mediante el modelo de excitón molecular descrito por Mc Rae Kasha's³⁹, o por el modelo de dipolo extendido elaborado por Kunhn y col⁴⁰.

La agregación tipo J, llamada así por Jelly, uno de los primeros investigadores del fenómeno, desplaza la banda de absorción desde la posición que ocupaba para el cromóforo aislado a longitudes de onda mayores, mientras que los agregados tipo H provocan un desplazamiento hipsocrómico.

La agregación en polímeros con cromóforos azobenceno dador- π -aceptor como los de esta tesis, origina espectros de absorción con bandas muy anchas. Estos materiales muestran habitualmente agregación tipo H, con desplazamiento del espectro hacia el azul, si se comparan con el espectro del cromóforo aislado. Estos desplazamientos se deben a la disposición antiparalela que adquieren los cromóforos, que está más favorecida termodinámicamente que el apilamiento en paralelo, ya que normalmente se trata de cromóforos con momentos dipolares elevados. La arquitectura de estos agregados es muy variada, pudiéndose encontrar desde dímeros, hasta agregados de diferentes tamaños y geometrías de empaquetamiento. Dado que según el modelo de excitón las interacciones entre cromóforos cercanos dan lugar a transiciones electrónicas a estados con diferentes fuerzas de oscilador⁴¹, el espectro de absorción da información sobre la presencia de dichos agregados pero no permite un análisis cuantitativo de la arquitectura supramolecular⁴². Con todo, Menzel y col.⁴³ propusieron un procedimiento semicuantitativo para calcular las cantidades relativas

de azocromóforos en estado agregado, y en estado aislado. Mediante un proceso de deconvolución de las bandas de absorción en el UV-vis, se descompone la banda de absorción compleja en tres bandas correspondientes a los dos tipos de agregación y a los azobencenos aislados. A partir del área relativa bajo las curvas correspondientes se obtiene una estimación de la proporción presente de cada especie.

1.3. Grabación de redes no lineales

Una vez conocidos los aspectos teóricos de la GSA en películas, y las posibilidades de grabación o almacenamiento de datos que ofrece la inclusión del grupo azobenceno en el sistema, resulta interesante, explorar la posibilidad de la grabación de redes con propiedades ópticas no lineales.

La grabación holográfica de información es una técnica que permite alcanzar gran densidad en el almacenamiento de datos a la vez que una alta velocidad de grabación y acceso. Cuando se graba el patrón de interferencia que forma la luz reflejada o difundida por un objeto tridimensional con un haz de luz coherente de referencia, la posterior iluminación del medio es capaz de reconstruir la imagen tridimensional del objeto.

Por otra parte, las redes con susceptibilidad óptica de segundo orden son de especial interés porque son capaces de generar haces difractados de segundo armónico que pueden ser separados espacialmente de las ondas fundamentales incidentes y difractadas⁴⁴. Por ello, los materiales mesoestructurados con propiedades ópticas no lineales tienen potenciales aplicaciones en fotónica como fuentes láser de diodo compactas, impresoras láser, o guías de onda⁴⁵.

Inicialmente, con objeto de separar y clarificar los fenómenos, se dejará a un lado la GSA en las películas para pasar a describir la grabación de redes de difracción sobre películas de polímeros que contienen azobenceno.

1.3.1. Grabación de redes de difracción.

Si se hacen interferir dos ondas planas monocromáticas de luz coherente linealmente polarizada se genera una modulación periódica (patrón de interferencia) de la intensidad. En los casos que se tratarán en esta memoria, se utilizará luz azul de un láser con polarización horizontal de 406 nm. Si se incide con este patrón generado, sobre un material fotosensible, como es el caso de los polímeros con unidades de

azobenceno, se modificará el índice de refracción selectivamente en la superficie de la película, ya que las zonas en las que incide la luz se orientarán como hemos visto, por el llamado efecto Weighert, y las zonas oscuras no. Si se ilumina nuevamente el material que ha sido grabado con este patrón de interferencia con una longitud de onda que no modifique el material (diferente a la de grabación), se obtendrán máximos de difracción que dependerán del patrón grabado.

En el siguiente esquema se muestra una red de difracción, creada por la interferencia de dos ondas planas:

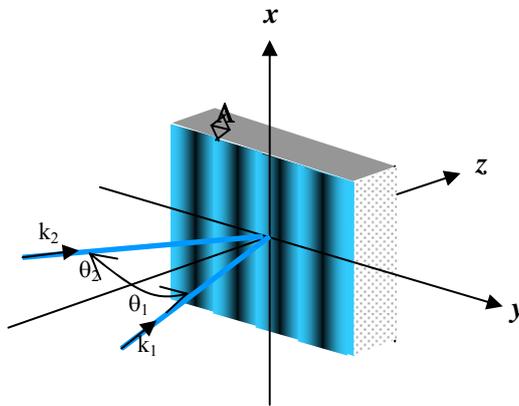


Figura 1. 17. Esquema representativo de la interferencia de los haces sobre la película para la grabación de redes lineales

El periodo de modulación de la intensidad que se crea sobre el plano de una película delgada depende del ángulo entre los haces y de su longitud de onda (λ_g) en la forma:

$$(C. I.) E. 51 \quad \Lambda = \frac{\lambda_g}{\text{sen}\theta_1 + \text{sen}\theta_2}$$

Si iluminamos con un haz de longitud de onda λ esta red así grabada, obtendremos como decíamos máximos de difracción a unos ángulos concretos. Incidiendo con un ángulo θ_{in} , el valor del ángulo del máximo de difracción de orden m que se genera, viene dado por la expresión:

$$(C. I.) E. 52 \quad \text{sen}\theta_m = \frac{m\lambda}{\Lambda} + \text{sen}\theta_{in}$$

La interferencia de dos ondas planas da lugar, por tanto, al tipo de holograma más simple.

Definimos la eficiencia de difracción como la fracción de la potencia de luz incidente que aparece en cada orden de difracción. Se puede calcular como la intensidad en el haz difractado dividido por la intensidad incidente.

Además del fenómeno descrito anteriormente de grabación de redes de fase, al iluminar una película de azopolímero con un patrón de interferencia se produce una modificación del relieve superficial. Esta modificación consiste en una modulación del espesor de la película con el mismo periodo que el de la interferencia de los dos haces⁴⁶. De esta manera, se pueden conseguir redes de relieve con periodos en la escala de las micras, y modulaciones de la superficie de cientos de nanómetros. Estas redes, al igual que sucede con la orientación fotoinducida, se pueden borrar iluminando el material o calentándolo por encima de su temperatura de isotropización. Por otra parte, el relieve puede también aumentar debido a un calentamiento de la película en el rango de temperaturas de la mesofase.

Parece claro que el relieve superficial se debe a migraciones de la cadena polimérica que suceden a gran escala, debido a la variación espacial de la anisotropía fotoinducida, junto con una componente de gradiente del campo eléctrico. La presencia de grupos laterales azobenceno es un requerimiento estructural crítico para el proceso de deformación superficial. Además la estructura dador-aceptor fuertes de la cadena lateral también resulta de ayuda, ya que su estado “cis” excitado presentan un tiempo de vida más corta, por lo que se dan más ciclos para la misma escala de tiempo. Por otra parte, los cristales líquidos presentan ventajas en la grabación, porque alcanzan mayor grado de anisotropía fotoinducida⁴⁷.

Varias teorías han sido desarrolladas para entender el proceso de formación de estos relieves superficiales, sin embargo, ninguno de ellos consigue dar una explicación satisfactoria que abarque todos los fenómenos encontrados durante la grabación. Entre ellas se puede citar un modelo que atribuye el movimiento de las cadenas poliméricas a gradientes de presión que se generan al aumentar el volumen requerido durante la isomerización del azobenceno. Así, la masa migraría de las zonas en la que sufre fotoisomerización (iluminadas) a las zonas en las que es menor o nula (oscuras). Otra de las teorías desarrolladas, dice, sin embargo, que la interacción entre las moléculas polares orientadas genera una fuerza atractiva que hace que las

moléculas migren hacia dominios más ordenados, produciéndose un aumento de relieve en las zonas irradiadas⁴⁸. Por otra parte, también hay estudios en LCPs similares a los que vamos a tratar en esta tesis, en los que se encontraron valles o máximos del relieve en las zonas iluminadas en función de la potencia empleada en la grabación. Es decir, por debajo de una determinada potencia las zonas iluminadas muestran máximos, y por encima muestran depresiones atribuidas a la ablación del polímero²⁴.

1.3.2. Grabación de redes no lineales.

Las redes de relieve no lineales son especialmente interesantes, porque separan la onda de segundo armónico de la fundamental automáticamente. Como hemos visto antes, se puede elegir el período del relieve ajustando los ángulos de incidencia de la luz azul de grabación de la red (C. I.) E. 51.

La eficiencia de los efectos no lineales en material masivo se encuentra limitada por el desfase entre la onda fundamental y los armónicos, causado por la dispersión. En el caso particular de la GSA, se utiliza la anisotropía del material para conseguir configuraciones en las que se produzca “phase matching” (ajuste de fases) en la que la eficiencia del fenómeno es máxima. Sin embargo, se necesitan un control muy preciso del espesor y una polarización muy homogénea, lo cual es muy difícil de conseguir con las técnicas estándar de descarga en corona. Un modo alternativo de conseguirlo es la introducción en el material de una modulación periódica del tensor susceptibilidad con la periodicidad igual a la longitud de coherencia de las ondas que interactúan dentro del mismo⁴⁹.

La eficiencia de la red no lineal se caracterizará mediante la relación de intensidades entre el primer y segundo máximos de difracción del segundo armónico.

Capítulo II

Métodos experimentales

A continuación se exponen las técnicas y los equipos utilizados para la caracterización de los materiales (tanto a nivel molecular como macroscópico) estudiados en esta tesis. Asimismo, se explican los procedimientos fundamentalmente basados en tratamientos ópticos y térmicos, utilizados para modificar las propiedades de los polímeros con que se ha trabajado.

2.1. Preparación de las muestras

2.1.1. Síntesis de los materiales y caracterización básica

El departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza llevó a cabo la síntesis de las moléculas y polímeros que se utilizaron en esta tesis. Por una parte, el grupo del Prof. Javier Garín, sintetizó los cromóforos ONL altamente eficientes cuyas hiperpolarizabilidades en disolución han sido medidas tal y como se recogen en el Capítulo III. Por otra parte, el Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros se encargó de la síntesis de los polímeros del estudio. Ambos grupos pertenecen al Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA).

La estructura química de los compuestos sintetizados se confirmó mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y ^1H RMN. Las características propias de su naturaleza mesomórfica, así como sus propiedades térmicas, se estudiaron mediante calorimetría de barrido diferencial y microscopía electrónica. Los pesos moleculares se determinaron mediante GPC.

Las unidades monoméricas del polímero central del estudio, Pol-PZ-CN, se prepararon mediante acoplamiento azo de N-(hidroxihexil)-N'-fenilpiperacina con la sal de diazonio de 4-cianoanilina. Las polimerizaciones radicalarias, iniciadas térmicamente mediante AIBN (azo bis isobutironitrilo), se llevaron a cabo en DMF (dimetilformamida) manteniendo una temperatura de 70°C⁵⁰.

2.1.2. Preparación de las películas y medida del espesor

Las películas de polímero se obtienen mediante evaporación libre o “casting” disolviendo una pequeña cantidad de polímero, o de la mezcla azopolímero/crómofo, (1-3 mg) en 0.8 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) filtrado y depositándolo en tres sustratos de vidrio o de sílice fundida, con una superficie de 2 x 2 cm². El espesor y calidad de las películas así obtenidas dependen de la concentración de la disolución y de la velocidad de evaporación del disolvente, entre otras cosas, por lo cual, se ensayan varias concentraciones hasta conseguir películas transparentes y homogéneas de alrededor de 0.5 μm para algunos estudios y en el rango de 1-2 μm para otros.

Para producir la orientación no centrosimétrica necesaria para la generación de señal de segundo armónico se utiliza una descarga en corona sobre la muestra. Los sustratos utilizados en estas medidas tienen una de las caras cubierta con una capa de ITO (Óxido de Estaño e Indio) de espesor $\cong 100 \text{ \AA}$, que es un conductor transparente. También se utilizan sustratos de sílica fundida (Qu-Suprasil) para medidas de absorción óptica e índices de refracción.

La limpieza del sustrato es una labor determinante para la obtención de películas homogéneas y con buena calidad óptica. Los sustratos son sometidos a un protocolo de limpieza mediante ultrasonidos en varias fases, en las que se utilizan agua destilada, jabón, y finalmente metanol. Posteriormente, se las somete a la irradiación UV en un fotorreactor de ozono. Este método elimina, mediante oxidación, cualquier resto orgánico que pueda tener la superficie, como pueden ser: restos de agua o de disolvente, grasas procedentes de la piel, o simplemente contaminantes que se han adherido debido a la larga exposición al aire.

Una vez limpios los soportes, se procede al depósito de la disolución del polímero en cuestión. Para eliminar posibles restos de disolvente se mantienen las películas cubiertas a 40°C en placa, durante 12 horas. En la Figura 2. 1 se muestran un grupo de películas que han formado parte de los estudios realizados en esta tesis. Estas películas

se preparan sobre soportes de vidrio con ITO, como se ha explicado, y se componen de azopolímeros, PMMA, y mezclas de estos con cromóforos push-pull.



Figura 2. 1. Películas de azopolímeros y mezclas de polímeros con cromóforos preparadas mediante evaporación de CH_2Cl_2 .

Es necesario conocer el espesor de las películas con el objeto de calcular los coeficientes no lineales de segundo orden. Para la obtención del espesor se emplearon dos métodos independientes. Una de las medidas se obtuvo mediante un perfilómetro de contacto Veeco Dektak³ST, que permite además medir el relieve superficial de las muestras, con una resolución vertical nominal en el rango de nanómetros, a lo largo de una línea recta de hasta 50 mm de longitud. En la práctica, en películas de buena calidad, se pueden apreciar 5 nm. Previo a la medida, mediante un punzón se marca un surco en la película, que atraviese su espesor llegando a la superficie del sustrato y evitando hacerle mella. La medida se lleva a cabo mediante una aguja con punta de diamante de 2.5 μm de radio, que realiza un barrido sobre la superficie de la película. Las irregularidades en la muestra obligan a que se desplace verticalmente enviando una señal eléctrica a un transformador diferencial al que está acoplada. En estas medidas se puede controlar la fuerza que ejerce la punta sobre la película con objeto de no dañarla. En nuestro caso hemos trabajado con la mínima, 10mg.

2.2. Medidas ópticas

En este bloque de medidas ópticas, se engloban tanto las técnicas de caracterización básica de las propiedades ópticas lineales, como otras, más específicas utilizadas en la

determinación de los parámetros que cuantifican la respuesta no lineal, tanto a escala molecular como macroscópica de los materiales estudiados.

2.2.1. Espectroscopía de absorción óptica (UV-Vis-NIR)

Como paso previo a la medida de la generación de segundo armónico, tanto de cromóforos en disolución como de películas de polímeros, es necesario conocer el espectro de absorción. Esto condiciona, por ejemplo, las longitudes de onda que pueden utilizarse en las medidas de óptica no lineal. Además, en el caso de películas, las medidas de absorción dan información sobre el ordenamiento de las moléculas en las películas, sobre el grado de agregación, etc... .

2.2.1.1. Fundamento teórico

Cuando un átomo o molécula absorbe energía de la radiación incidente, sus electrones son promocionados a orbitales de mayor energía con lo que queda en un estado excitado. Este tipo de espectroscopia estudia transiciones entre distintos estados electrónicos que involucran a los electrones externos de un sistema. La absorción de la radiación UV y visible está restringida a determinados grupos funcionales, que contienen electrones de valencia de baja energía de excitación.

En el caso de las moléculas, estas transiciones conllevan una modificación de su distribución electrónica, lo que da lugar a bandas de absorción relativamente anchas. En la Figura 2. 2 se muestra un esquema de los distintos tipos de transiciones que pueden darse entre los orbitales moleculares π , σ , y n .

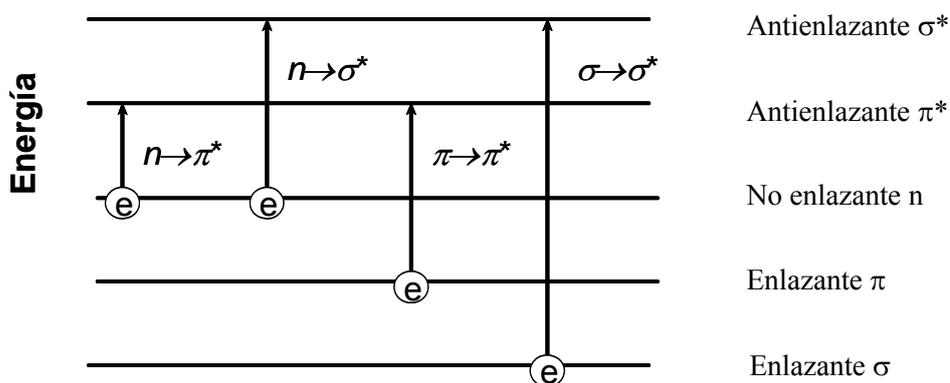


Figura 2. 2. Transiciones electrónicas para electrones π , σ y n .

Entre las transiciones esquematizadas en la Figura 2. 2 las correspondientes a $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ constituyen la base de la espectroscopía de absorción de compuestos orgánicos. Estas transiciones necesitan un grupo insaturado en la molécula para proporcionar electrones π . La espectroscopía de absorción de compuestos orgánicos se basa fundamentalmente en transiciones de electrones n o π al estado excitado π^* . Los máximos para estas transiciones caen en la región del espectro visible, entre 400 y 700 nm.

Efecto del disolvente. La energía de los orbitales esquematizados en la Figura 2. 2 cambia con la polaridad del medio. Por lo tanto, el espectro de absorción de las moléculas depende del disolvente en el que se miden. Si nos centramos en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, la interacción entre la molécula disuelta y el disolvente se traduce en una disminución de la energía tanto del nivel fundamental como del excitado, que suele ser más acusado en éste último por lo que se observa un corrimiento de la banda correspondiente hacia menor energía (mayor longitud de onda o batocrómico), dando lugar a un solvatocromismo positivo como se explicaba en el Capítulo I. Estas interacciones entre molécula y disolvente aumentan con la polaridad del mismo.

Coefficiente de absorción. Cuando a una disolución llega una intensidad I_0 , la intensidad transmitida puede expresarse como $I_t = I_0 10^{-A}$, siendo A la absorbancia de la muestra. La absorbancia o densidad óptica, A , es directamente proporcional al camino óptico (l) y la concentración de las especies que absorben (c). La ley de Beer-Lambert establece que:

$A = \epsilon c l$, donde ϵ es una constante de proporcionalidad denominada absorptividad o coeficiente de absorción. A lo largo de este trabajo, para algunos compuestos ha sido necesario el cálculo de este coeficiente de absorción a distintas longitudes de onda, para realizar las pertinentes correcciones de absorción en los valores de $\mu\beta$ obtenidos experimentalmente mediante EFISH.

2.2.1.2. Montaje experimental.

Las medidas de absorción óptica se han llevado a cabo en un espectrofotómetro UV-vis-NIR VARIAN Cary-500, que mide la intensidad de la luz I_t transmitida por la muestra en función de la longitud de onda. Se trata de un espectrofotómetro de doble haz, que utiliza como excitación una lámpara de tungsteno halógena como fuente de luz para longitudes de onda mayores de 350 nm y una lámpara de arco de deuterio para el UV. La longitud de onda es seleccionada mediante un doble monocromador

con una resolución de 0.05 nm. El haz se divide en dos, un haz de referencia y otro que va a la muestra, y se compara la intensidad de luz transmitida por la muestra y la que atraviesa la referencia. La detección en el rango UV-vis, se realiza con un fotomultiplicador y el N.I.R. con un detector de PbS.

El rango de longitudes de onda que se ha empleado cuando se trata de películas de polímero va desde 200 hasta 800 nm, salvo para las mezclas, en las que el rango se extiende hasta 1200 nm. Si se utilizan sustratos de vidrio con ITO, sólo se llega a 300 nm, puesto que el vidrio absorbe mucho por debajo de este valor.

Para el caso particular de algunas disoluciones de cromóforos no lineales también se amplió el rango hasta frecuencias del IR cercano.

Se realizaron medidas con luz no polarizada y linealmente polarizada. Las medidas con luz polarizada se hicieron mediante la inserción de un prisma Glan-Thomson en el haz de la muestra. Por otra parte, la incorporación de un soporte giratorio permitió realizar medidas para incidencia diferente a la normal.

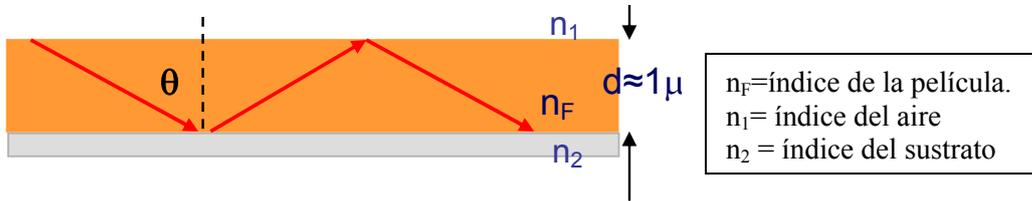
2.2.2. Medida de los índices de refracción.

Es necesario conocer los valores de los índices de refracción de las películas a 1,91 μm y 953 nm para el cálculo posterior de los coeficientes no lineales. Además, conocer los índices de refracción n_x , n_y , n_z , nos permite caracterizar el ordenamiento de los cromóforos dentro de la película.

2.2.2.1. Fundamento teórico.

A continuación se pasará a describir el fundamento teórico en el que se basa la medida de los índices de refracción:

Para medir los índices de refracción y el espesor de las películas de polímero se utiliza una técnica basada en el guiado de la luz en la película, que actúa como una guía de onda. El fundamento del método consiste en que la luz puede ser confinada en una región de sección transversal estrecha con un índice de refracción mayor que el del medio que lo rodea, y guiada a través del medio mediante sucesivas reflexiones totales internas en sus límites.



Reflexión total: $n_F > n_1, n_2$

Figura 2. 3. Representación de una guía de onda plana a través de una película.

Dadas la longitud de onda de la luz incidente, el espesor y el índice de la película, la luz sólo es guiada para ciertos ángulos θ .

Los modos de propagación en esta conformación se clasificarían en dos: TE (transverse electric) y TM (transverse magnetic), dependiendo de si la luz incidente guiada está polarizada perpendicular o paralelamente (respectivamente) al plano de la incidencia. De esta forma, el n_{TE} es el índice transversal eléctrico, que corresponde a una polarización de la luz paralela a la película y el n_{TM} es el magnético o perpendicular a la película. Por ejemplo, en el caso de las películas uniaxiales de polímero orientadas con campo eléctrico, donde queda definido un eje óptico Z (Figura 2. 6) perpendicular al plano de la película, el índice ordinario $n_o = n_x = n_y$ se medirá como n_{TE} y el extraordinario $n_e = n_z$ se deducirá del guiado de los modos magnéticos.

2.2.2.2. Montaje experimental.

Los índices de refracción se midieron mediante un Metricon 2010, que es un equipo que incorpora un instrumento de acoplamiento por prisma.

La película, sobre sustrato de vidrio o cuarzo, se coloca en contacto con la base de un prisma por medio de una "rodilla" neumática cuya fuerza sobre la película puede controlarse variando la presión del aire comprimido Figura 2. 4. No obstante, en ocasiones es necesario aumentar la presión, para lo que se diseñó una pieza mecánica, que se controla manualmente. Una vez se consigue el acoplamiento de la luz en la película mediante la adecuada presión, y el centrado del haz láser, el proceso está totalmente automatizado. Se gira el conjunto película/prisma de forma que varía el ángulo de incidencia de la luz y se registra la intensidad detectada en función del ángulo.

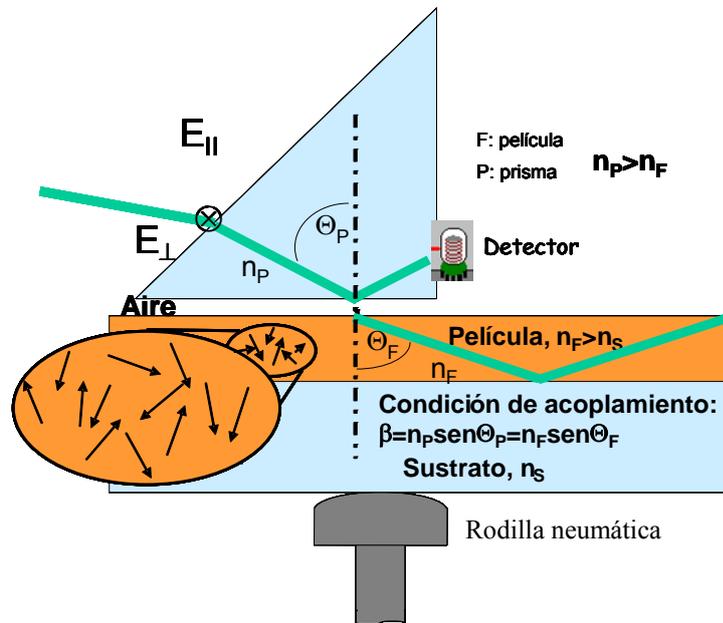


Figura 2. 4. Esquema del sistema experimental de acoplamiento de la luz en la película mediante el prisma para la medida de índices de refracción.

El haz del láser tras incidir en el prisma y reflejarse totalmente en la cara sobre la película, llega al detector, excepto para ciertos valores discretos del ángulo de incidencia, en los que se sitúan los modos de propagación. Para estos valores del ángulo, la luz penetra en la película en modo de propagación de guía de onda. Cuando eso sucede, es decir, cuando la condición de acoplamiento se cumple, el detector registra una intensa caída en la intensidad de la luz que le llega.

La Figura 2. 5 muestra el registro típico de los modos guiados, que se corresponden con las caídas abruptas de la intensidad de luz que llega al detector.

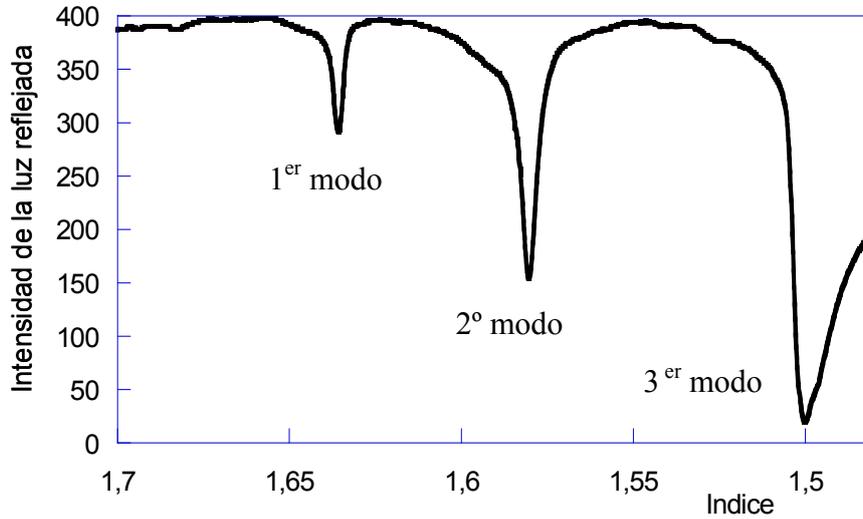


Figura 2. 5. Picos de caída de intensidad de la luz detectada situados en los ángulos para los que se cumple condición de acoplamiento.

En cuanto los modos son encontrados, el equipo calcula el índice y el espesor mediante un algoritmo⁵¹. El ángulo para el que se localiza el primer modo y la separación angular entre los modos permiten obtener el índice y el espesor de la película. El acoplamiento de dos modos, es por tanto suficiente para poder determinar de forma unívoca los índices y el espesor.

La birrefringencia fuera de plano de las películas, a la que se hará referencia a lo largo de esta tesis, será la diferencia $\Delta n = n_{TM} - n_{TE}$.

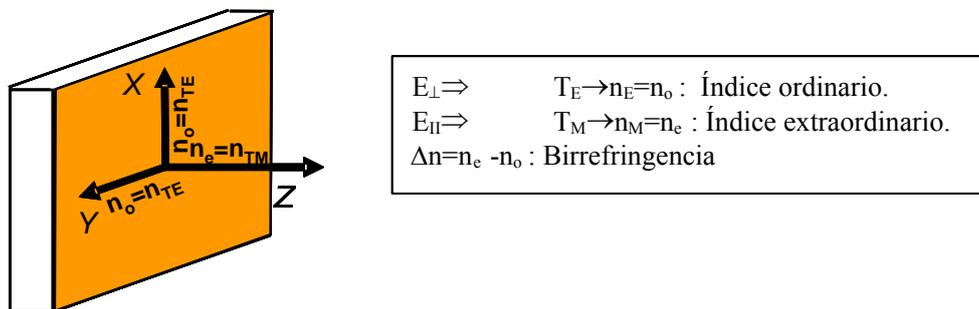


Figura 2. 6. Definición en los ejes de la película de los índices ordinario y extraordinario.

Por lo tanto, n_o nos da el índice para ambas direcciones del plano de la película y n_e para la dirección normal a la misma, tal y como se muestra en la Figura 2. 6.

El número de modos aumenta con el espesor de la película. Se necesitan películas de entre 100 y 200 nm de espesor mínimo en la mayoría de las combinaciones película/sustrato, para que el primer modo sea visible. Como ya se ha mencionado, hacen falta dos picos para determinar el índice y el espesor, por lo que los espesores mínimos serán $\cong 500$ nm, dados los sustratos utilizados.

Se realizaron medidas de los índices de las películas para las siguientes longitudes de onda: 633 nm, 780 nm y 1306 nm.

2.3. Caracterización de la respuesta no lineal

2.3.1. Generación de Segundo Armónico inducida por campo eléctrico (EFISH)

En este trabajo se han estudiado las propiedades ópticas no lineales a nivel microscópico de un número elevado de cromóforos. Se trata de una caracterización fundamental puesto que las propiedades moleculares son responsables de la respuesta no lineal macroscópica al ser incorporados los cromóforos ONL a sistemas poliméricos. Además desde un punto de vista básico, estas medidas permiten contrastar los resultados de los cálculos basados en distintos modelos teóricos en el marco de la investigación de las relaciones estructura/propiedades ONL. El fundamento de estas medidas se encuentra explicado en el Capítulo I, en el apartado dedicado a EFISH, así como en el Apéndice B.

2.3.1.1. Montaje experimental

Esta técnica nos permite determinar $\vec{\mu}_0 \vec{\beta}$, que es el producto escalar del momento dipolar de la molécula en el estado fundamental por la parte vectorial del tensor de hiperpolarizabilidad de primer orden $\tilde{\beta}(-2\omega, \omega, \omega)$. Midiendo la luz de segundo armónico generada por una disolución a la que se aplica un campo eléctrico estático, y que se mueve en dirección perpendicular al haz incidente, se obtienen las franjas de Maker, cuya intensidad e interfranja permiten obtener $\vec{\mu}_0 \vec{\beta}$.

El montaje experimental para las medidas de generación de segundo armónico de este trabajo se esquematiza en la Figura 2. 7.

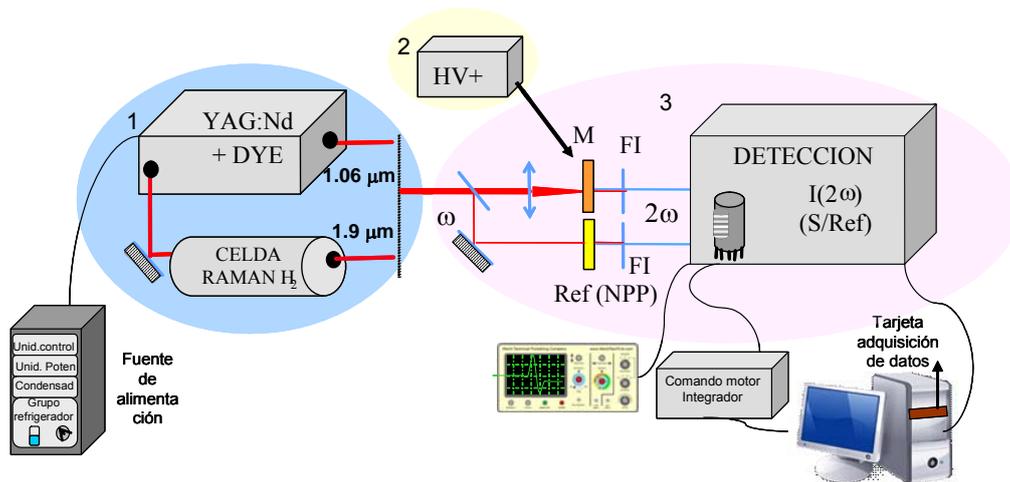


Figura 2. 7. Esquema del equipo de medida de la Generación de Segundo Armónico.

El montaje, como se ve en la Figura, se compone de:

a) Fuente de luz

El haz fundamental es generado por un láser Nd:YAG pulsado de la marca Quantel “YG780 Q-switched” que emite a $\lambda=1064$ nm con una duración del pulso de 8 ns y una energía máxima de 1 J/pulso. La energía medida a la salida del láser para la realización de las medidas de esta tesis fue de aproximadamente 200 mJ. La frecuencia de repetición de las lámparas de bombeo es de 10 Hz.

El dispositivo láser se compone de dos módulos: La cabeza óptica y la fuente de alimentación.

Para obtener luz de $1,9 \mu\text{m}$, se dirige el haz del Nd-YAG de forma que atraviese una celda Raman, que consiste en un tubo de aproximadamente 1 m de longitud en cuyo interior se encierra hidrógeno a alta presión (30 bares en nuestro caso). El efecto Raman estimulado produce un desplazamiento de la frecuencia del haz incidente debido a la excitación de modos vibracionales de la molécula de H_2 . Si se incide con una frecuencia ω se obtiene luz de frecuencias $\omega+n\Delta\omega$ (líneas anti-Stokes) y $\omega-n\Delta\omega$

(líneas Stokes), siendo n un número entero y $\Delta\omega = 4160 \text{ cm}^{-1}$ el corrimiento Stokes del H_2 . La primera línea Stokes cuando se bombea con $1,06 \text{ }\mu\text{m}$ por tanto será $1,91 \text{ }\mu\text{m}$.

b) Espectrómetro de óptica no lineal.

b1) Elementos ópticos y sistema de detección:

El espectrómetro empleado es de marca Sopra. Como se muestra en la Figura 2. 8, la luz de excitación entra en el espectrómetro y mediante dos prismas es conducido hacia un divisor de haz, que envía aproximadamente el 10% de la intensidad de luz a otro prisma que a su vez lo conduce a una muestra de NPP (N-(4-nitrofenil)-L-prolinol). Antes de la muestra de NPP se colocan los adecuados filtros neutros y una lente que focalice el haz sobre la misma. El NPP es un polvo cristalino no centrosimétrico, cuya señal de segundo armónico se usa como referencia para corregir fluctuaciones de la intensidad de la luz del láser. La intensidad de la señal armónica procedente de la disolución se divide entre la obtenida para el NPP. El resto de la luz se dirige hacia la disolución a estudiar, atravesando una lámina $\lambda/2$ que nos permite girar el plano de polarización de la luz el ángulo que queramos para regular su intensidad, y un polarizador Glan-Thomson, que determina la polarización de la luz de excitación (P^0 : paralela al plano de incidencia, que en nuestro caso es horizontal y S^0 : perpendicular). Para las medidas de EFISH, la luz de excitación tiene que estar verticalmente polarizada, dado que para P^0 la señal es mucho menos intensa. Se centra la luz mediante una lente focalizadora en la celda que contiene la disolución que queremos medir, y la luz de segundo armónico generada atraviesa los apropiados filtros interferenciales antes de llegar al detector.

Para el centrado tanto de la muestra como de la referencia se utiliza un láser de He-Ne, a 633 nm . El haz del He-Ne, se conduce de forma que siga el mismo camino óptico que la luz de excitación de $1,06$ ó $1,91 \text{ }\mu\text{m}$.

El segundo armónico generado tanto por la muestra como por la referencia es detectado mediante fotomultiplicadores (Hamamatsu R2949), con filtros adecuados para cada armónico 532 ó 953 nm . La señal luminosa en forma de tensión del fotomultiplicador es enviada a un integrador. La señal analógica del integrador es digitalizada por una tarjeta de adquisición (Keithley DAS 1600), incorporada al ordenador.

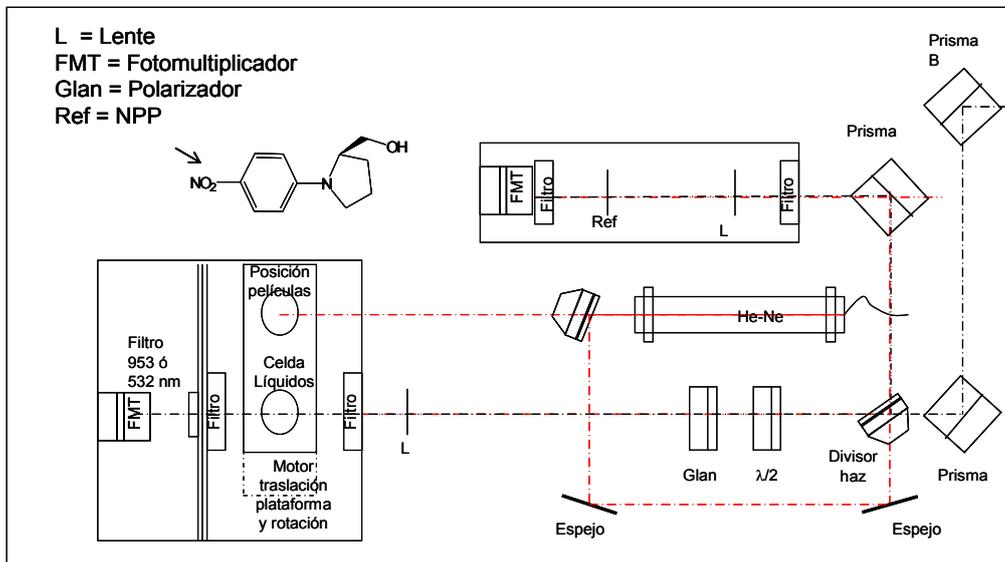


Figura 2. 8. Esquema del espectrómetro Sopra empleado.

b2) Celda de medida: La celda donde se coloca la disolución objeto de la medida, está compuesta por dos ventanas de cuarzo ($2 \times 1 \times 0.2$ cm) dispuestas en forma de cuña formando un ángulo relativamente pequeño ($2-4^\circ$ para medidas a $1,06 \mu\text{m}$ y $5-7^\circ$ para medidas a $1,91 \mu\text{m}$), la disolución de medida queda por tanto encerrada en ese espacio en forma de cuña, y limitada por arriba y por abajo por los dos electrodos. Todo el sistema está colocado sobre una plataforma motorizada que se dirige a través software desde el ordenador, y que se traslada en dirección perpendicular al haz incidente.

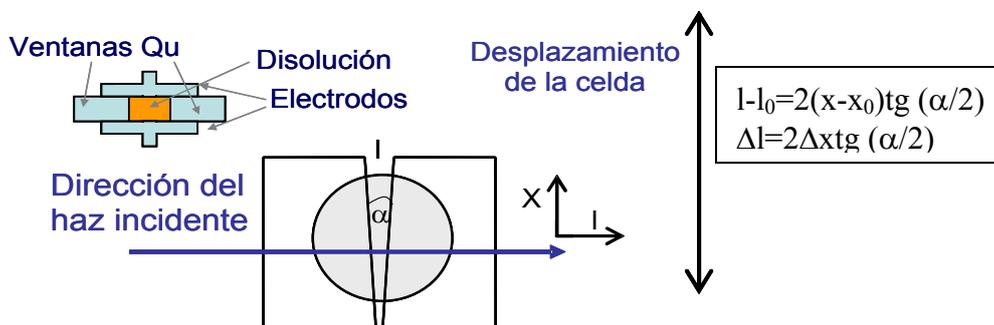


Figura 2. 9. Esquema de la celda de medida de líquidos.

Para determinar la hiperpolarizabilidad molecular de un compuesto en disolución es necesario conocer la del disolvente, de modo que se trata de una medida relativa. Por ello, en el protocolo experimental al que se somete a la muestra se mide la señal generada por el disolvente antes y después de cada disolución. De esta manera se corrigen las fluctuaciones de largo alcance que puedan darse en la intensidad del láser, a lo largo de una serie de medidas. Cada concentración se mide dos veces, al igual que el disolvente, repitiendo la sucesión disolvente-disolución-disolvente al menos tres veces. Es necesario evaluar como mínimo dos concentraciones diferentes de cada compuesto, para desestimar un posible error en la preparación de la disolución. El proceso típico supone tres medidas aunque no es extraño que se haga necesaria la medida de varias disoluciones más.

c) Generador de alta tensión

Se necesita la aplicación de un campo eléctrico para romper la centrosimetría de la disolución de estudio, en principio un líquido isótropo. La diferencia de potencial aplicada es de unos 5-7 kV mediante una fuente de alto voltaje pulsada. Los dos electrodos están separados unos 2 mm, en contacto con las ventanas de cuarzo, y la disolución. El carácter pulsado de la tensión aplicada es necesario para evitar problemas de hidrólisis y de polarización en la disolución. La duración del pulso es de 10 μ s. El pulso de alta tensión está sincronizado con el pulso del láser, cuya breve duración (8 ns) comparada con la del primero, permite considerar la existencia de un campo eléctrico estático uniforme en la disolución. El pulso es visualizado por medio de un osciloscopio, para tener una lectura del campo aplicado a la disolución, ya que pueden encontrarse disoluciones o bien ligeramente conductoras o con constante dieléctrica muy elevada, donde campo al que está sometida la disolución sería menor que el nominal.

2.3.1.2. Tratamiento de datos.

La medida experimental del producto $\mu\beta_z$ de una molécula se lleva a cabo en dos etapas. Se realizan medidas de la intensidad de segundo armónico procedente del disolvente puro para obtener $I^{2\omega}(0)$, alternándolas con medidas de la disolución a diferentes concentraciones para obtener $I_c(x)$ y $I^{2\omega}(x)$.

Como se ha explicado antes, el experimento consiste en el del registro de las franjas de Maker para una disolución de la molécula no lineal de interés en un determinado disolvente, es decir, la función oscilante de $I^{2\omega}$ respecto de la distancia

recorrida por la luz, cuya expresión se reproduce en la ecuación B. 18 de esta memoria:

$$(C. II) E. 1 \quad I^{2\omega} = 2I_M \text{sen}^2\left(\frac{\pi l}{2l_c}\right)$$

donde $2I_M$ es la amplitud de las franjas que dependerá de la concentración, y l es la longitud del líquido recorrida por la luz, relacionada con el desplazamiento en la dirección transversal x de la celda a través de:

$$(C. II) E. 2 \quad l = 2x \text{tg}(\alpha / 2) + l_0$$

siendo l_0 la separación entre las ventanas en la posición inicial (x_0) y α el ángulo que forman.

Un registro típico se presenta en la Figura 2. 10, donde se identifican la amplitud máxima de las franjas como $2I_M$ y la interfranja como δ .

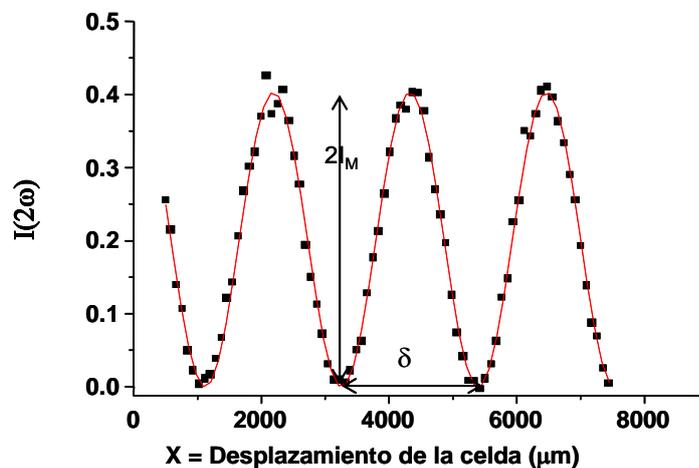


Figura 2. 10. Registro de las franjas de Maker obtenidas para una disolución.

Se observa que se pueden ajustar los puntos experimentales obtenidos a una curva definida por la siguiente expresión:

$$(C. II) E. 3 \quad I^{2\omega} = 2A \left[1 - \cos\left(\frac{x}{B} + D\right) \right] \text{ siendo } x \text{ el desplazamiento de la celda.}$$

A correspondería a la intensidad I_M y B , está relacionado con la interfranja δ que es la separación entre dos mínimos consecutivos de la siguiente manera: $\delta=2\pi B$. D estaría relacionado con x_0 .

La longitud de coherencia, l_c , se corresponderá con el recorrido en el líquido a lo largo del cual la $I^{2\omega}$ crece. En la Figura 2. 10, podemos ver que el desplazamiento de la celda debe ser $\delta/2=B\pi$, luego sustituyendo en la ecuación (C. II) E. 2 tendríamos que:

$$(C. II) E. 4 \quad l_c = 2\pi B \operatorname{tg}(\alpha / 2).$$

La l_c del disolvente que usamos la calculamos a partir de los datos de los índices de refracción que se dan en la literatura. Con este dato, lo primero que se puede hacer es ajustar las franjas del disolvente para calcular el ángulo que forman las ventanas de la celda. En la Tabla B.1 del Apéndice B se reúnen todos los parámetros utilizados para la medida de $\mu\beta$ de las moléculas de esta tesis, y para las condiciones en las que se han hallado estos valores. Veamos a continuación cómo obtener el coeficiente no lineal a partir de los datos experimentales ajustados

Tomando ahora la ecuación del Apéndice B. 16:

$$\sqrt{I_M^L} = C[\Gamma_L l_c - K]E_0,$$

Como se comenta al principio de este apartado, se hacen las medidas alternando las de disolvente antes y después de cada una de las concentraciones que se van a evaluar, para usarlo como referencia. Si x es la concentración de la disolución:

$$(C. II) E. 5 \quad \sqrt{I_M^L(x)} = C(\Gamma_L(x)l_c(x) - K)E_0(x)$$

Dividiendo la ecuación anterior por su homóloga para $x=0$ (disolvente puro) y despejando la susceptibilidad $\Gamma_L(x)$ resulta:

$$(C. II) E. 6 \quad \Gamma_L(x) = \frac{1}{l_c(x)} \left[(l_c(0)\Gamma_L(0) - K) \sqrt{\frac{I_M^L(x)}{I_M^L(0)} \frac{E_0(0)}{E_0(x)}} + K \right]$$

Hay que obtener una expresión que relacione esta hiperpolarizabilidad macroscópica, Γ_L , que medimos indirectamente mediante I_M^L y δ , con las hiperpolarizabilidades microscópicas cuya dependencia del producto $\mu_0\beta_Z$ se ha expuesto en el Capítulo I de esta tesis.

Para ello, empezaremos por definir la concentración x , como la masa de soluto, m_S , dividido por la masa de disolvente, m_D .

$$x = \frac{m_S}{m_D}$$

Así, tendremos las expresiones para el número de moléculas por unidad de volumen tanto de soluto como de disolvente.

$$(C. II) E. 7 \quad N_D = \frac{\rho N_A}{M_D} \frac{1}{1+x} \quad N_S = \frac{\rho N_A}{M_S} \frac{x}{1+x}$$

Siendo N_A el número de Avogadro y ρ la densidad de la disolución que suponemos igual a la del disolvente puro dadas las bajas concentraciones empleadas.

La susceptibilidad no lineal macroscópica es aditiva respecto de las contribuciones disolvente y soluto, por lo que a partir de la expresión ((C. I.) E 47) del Capítulo I podemos escribir:

$$(C. II) E. 8 \quad \Gamma_{zzzz} = Nf\gamma^0 = f(N_D\gamma_D^0 + N_S\gamma_S^0)$$

y, sustituyendo las expresiones (C. II) E. 7, se obtiene que para disolución y disolvente:

$$(C. II) E. 9 \quad \Gamma_L(x) = \frac{\rho N_A f}{1+x} \left(\frac{\gamma_D^0}{M_D} + \frac{\gamma_S^0}{M_S} x \right)$$

Haciendo $x=0$ en (C. II) E. 9 se obtiene la hiperpolarizabilidad microscópica del disolvente puro:

$$(C. II) E. 10 \quad \gamma_D^0 = \frac{\Gamma(0)M_D}{\rho N_A f}$$

Sustituyendo la expresión (C. II) E. 10 en la ecuación (C. II) E. 9 y despejando, la hiperpolarizabilidad del soluto es:

$$(C. II) E. 11 \quad \gamma_S^0 = \frac{M_S}{\rho N_A f x} [(1+x)\Gamma_L(x) - \Gamma_L(0)]$$

Recuperando ahora la expresión (C. I.) E. 53 y despejando $\mu_0\beta_z$ tenemos que:

$$(C. II) E. 12 \quad \mu_0\beta_z = \gamma^0 5kT$$

Luego:

$$(C. II) E. 13 \quad \mu_0\beta_z = \frac{M_S 5kT}{\rho N_A f x} [(1+x)\Gamma_L(x) - \Gamma_L(0)]$$

Para resumir, se puede decir que utilizando esta expresión y la (C. II) E. 6, se puede determinar $\mu_0\beta_z$ a partir del registro de la intensidad de segundo armónico inducido por campo eléctrico (semialtura e interfranja de las franjas de Maker).

Para calcular el valor de la hiperpolarizabilidad estática, en muchos casos, y casi siempre cuando se trabaja con moléculas dipolares y en condiciones en que no hay absorción a la frecuencia fundamental ni a la de segundo armónico, se utiliza el modelo a dos niveles, como se ha explicado en el Capítulo I. Esta magnitud es más representativa a efectos comparativos, por ser independiente de la frecuencia de medida. La expresión que se emplea es la siguiente:

$$(C. II) E. 14 \quad \beta(0) = \beta(2\omega) \left[1 - 4 \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right]$$

siendo, λ_{\max} la longitud de onda del máximo de absorción del compuesto en disolución, y λ la longitud de onda de la medida.

En la práctica se introducen los datos experimentales de concentración, y los parámetros A y B del ajuste de la (C. II) E. 3, en una hoja de cálculo Excel como la que se muestra a continuación, para un proceso más eficiente de los datos:

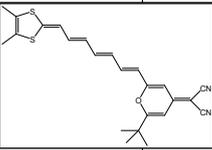
FECHA:		18/12/2009		CELDA DE DAVID					
$\lambda =$	1,907	micras		nwg=	1,44	G g E-14=	2,90		
tg(alfa/2)=	0,04925802			n2wg=	1,45				
DISOLVENTE:		CH2Cl2		MOLECULA					
nwl=	1,41		$\Gamma(0)E-14=$	8,00	SERIE	ELL79			
n2wl=	1,41		lc (mic)=	136	P.MOL=	420,6			
$\epsilon(0)=$	9,08		K E-14=	114,87	ABS(mic)=	0,546			
$\rho=$	1,3220		f local=	4,1973051					
FICHERO	x	A	B	HV (V)	lc (mic)	Γ (E-14)	gamma(E-34)	$\mu\beta$ (E -48)	$\mu\beta$ (0)(E -48)
E117900-02	0	0,532	440,5	4,5	136,33	8			
E117901	0,000427	1,11	436	4,5	134,94	11,29660885	97,31977021	1982,379389	1223,133186
						11,29660885	97,31977021	1982,379389	1223,133186
$\mu\beta(E-48)=$		1982	(esus)						
FICHERO	x	A	B	HV (V)	lc (mic)	Γ (E-14)	gamma(E-34)	$\mu\beta$ (E -48)	$\mu\beta$ (0)(E -48)
E117902-04	0	0,525	438,6	4,5	135,75	8			
E117903	0,000237	0,827	436,5	4,5	135,10	9,872095073	99,55166087	2027,842444	1251,184007
						9,872095073	99,55166087	2027,842444	1251,184007
$\mu\beta(E-48)=$		2028	(esus)						
De nuevo c0									
FICHERO	x	A	B	HV (V)	lc (mic)	Γ (E-14)	gamma(E-34)	$\mu\beta$ (E -48)	$\mu\beta$ (0)(E -48)
E117904-06	0	0,523	438	4,5	135,56	8			
E117905	0,0004377	1,099	435,1	4,5	134,66	11,29058074	94,77074149	1930,456311	1191,096513
						11,29058074	94,77074149	1930,456311	1191,096513
$\mu\beta(E-48)=$		1930	(esus)						
$\mu\beta(E-48)=$		1980,2				$\mu\beta(0)(E-48)=$		1237,1586	

Figura 2. 11. Hoja Excel para el cálculo de $\mu\beta$ a partir de los valores de los parámetros medidos experimentalmente A y B.

Cálculo de $\mu\beta$ en casos en que hay absorción

En el proceso de los datos descrito hasta ahora no se contempla la posibilidad de que las disoluciones absorban la luz utilizada en la excitación (ω) o la generada (2ω). La excitación con $\lambda=1.9 \mu\text{m}$ evita la absorción del fundamental, pero no es extraño encontrar moléculas con sustituyentes dador-aceptor fuertes para los que la cola de absorción sí que llega a 954 nm. Entonces es muy importante evaluar la absorción de la disolución a 2ω , ya que esta disminuye la luz de segundo armónico que registramos, lo que conduce a subestimar el valor de $\mu\beta$.

En las ocasiones en las que el espectro de absorción de las moléculas presenta una ligera absorción para el segundo armónico de la longitud de onda empleada para medir

en EFISH, los mínimos de las franjas de Maker dejan de ser nulos, y el contraste de las oscilaciones disminuye. Las franjas de Maker obtenidas entonces se ajustaron a la siguiente expresión atendiendo al modelo propuesto por J. L. Oudar en 1977⁵²:

$$(C. II) E. 15 \quad I^{2\omega} = 2Ae^{-\left(\frac{\alpha_{2\omega}l}{2}\right)} \left[1 - \cos\left(\frac{x}{B} + D\right) \right]$$

donde $\alpha_{2\omega}$ se relaciona con la densidad óptica (o absorbancia) según la expresión:

$$(C. II) E. 16 \quad \alpha_{2\omega} = \frac{A \ln 10}{l} = \frac{A 2.303}{l}$$

El valor de $\alpha_{2\omega}$ para cada concentración empleada en EFISH se obtiene extrapolando a partir del coeficiente de extinción molar, determinado a partir de las medidas de varias concentraciones más diluidas preparadas de manera independiente.

Sustituyendo en la expresión l , por su valor $l = l_0 - 2tg(\alpha/2)x$, lo cual implicaría el desplazamiento de la celda en el sentido en el que muestra la Figura 2. 12.

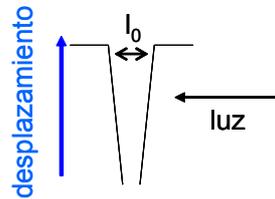


Figura 2. 12. Detalle del desplazamiento de la celda de cuarzo de EFISH que contiene la disolución.

Se debe medir el punto inicial del recorrido, ya que es la distancia entre las dos ventanas en ese punto. Así, tendríamos la siguiente expresión para ajustar las franjas y obtener A y B (semialtura e interfranjas) fijando $G = \alpha_{2\omega}/2$ y l_0 .

$$(C. II) E. 17 \quad I^{2\omega} = A \exp\left[\left(l_0 - 2xtg\frac{\alpha}{2}\right)(-G)\right] \left[1 - \cos\left(\frac{x}{B} + D\right) \right]$$

Siendo $2xtg\frac{\alpha}{2} \cong xtga$ (si $\alpha < 10^\circ$)

En la Figura 2. 13 se muestra un registro de franjas de Maker para una disolución con absorción a la frecuencia del segundo armónico y su ajuste a la anterior ecuación.

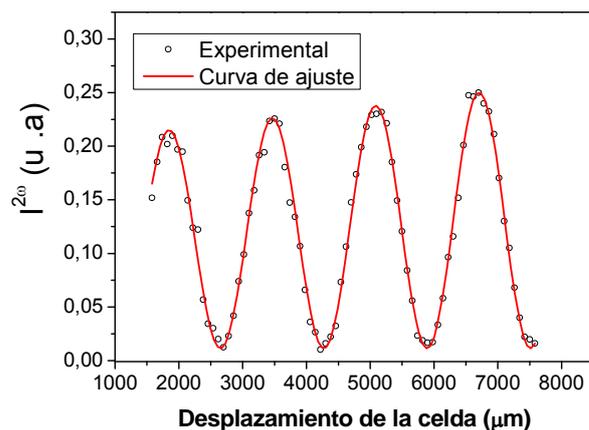


Figura 2. 13. Franjas de Maker ajustadas a la ecuación (C. II) E. 17 para una disolución que presenta absorción a 954 nm.

2.3.2. Películas delgadas: Generación de Segundo Armónico en películas delgadas orientadas mediante descarga en corona.

Las medidas de GSA que se van a describir a continuación, permiten obtener los coeficientes no lineales que son las componentes del tensor susceptibilidad de segundo orden ($\chi^{(2)}$) a partir de la medida de las Franjas de Maker.

Se han estudiado dos tipos de sistemas poliméricos; cristales líquidos de cadena lateral compuesta por azocromóforos dador- π -aceptor, y mezclas de azopolímeros con cromóforos no lineales altamente eficientes.

2.3.2.1. Montaje experimental

Estas medidas, al igual que las de caracterización molecular, requieren de una fuente luminosa, un espectrómetro no lineal, una fuente de alta tensión en este caso continua, para generar el campo que permite romper la centrosimetría de las películas, y diferentes porta-muestras (giratorios con control de temperatura, etc...) adaptados al tipo de medida.

a) Fuente luminosa espectrómetro y celda

La fuente luminosa y el espectrómetro utilizados son iguales a los descritos anteriormente. La óptica del espectrómetro se ajusta al tipo de medida de segundo armónico generado por las distintas muestras. Todas las medidas se realizaron para $1,91 \mu$, y se utilizaron básicamente dos polarizaciones, P^ω (horizontal en nuestra configuración) y S^ω (vertical).

En cuanto a los porta-muestras, se utilizan varios diferentes que han sido diseñados en función del tipo de medidas y construidos en el taller del Departamento de Física de la Materia Condensada. Uno de ellos es un soporte de latón fijo y termorregulado, que se coloca en una posición a 40° respecto de la dirección de incidencia del láser. De esta manera se puede realizar el seguimiento de la señal de segundo armónico durante la orientación producida por el poling.

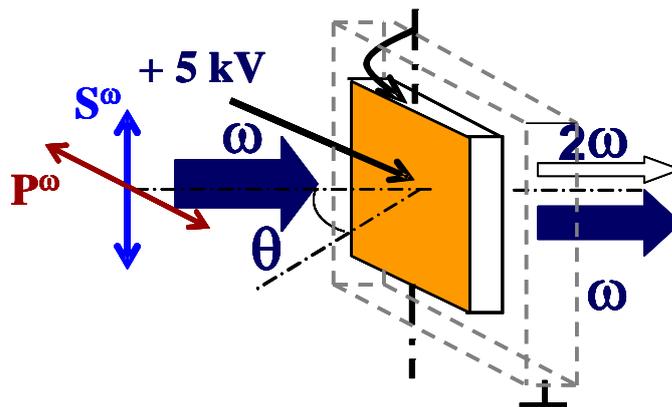


Figura 2. 14. Portamuestras de medida de las franjas de Maker de las películas orientadas.

El otro porta-muestras que se utiliza es rotatorio, girando en una medida habitual $\pm 50^\circ$ alrededor de un eje vertical contenido en película, tal y como se muestra en la Figura 2. 14. Un tercer porta-muestras permite a su vez girar en torno al eje perpendicular a plano de la película, y se utilizará para medir las franjas de Maker para dos orientaciones diferentes de la película, como se explicará en el Capítulo III.

b) Generador de alta tensión. Proceso de orientación polar con campo a alta temperatura:

El poling térmico consiste en orientar la muestra aplicando campo eléctrico a alta temperatura, para después enfriar en presencia de campo para “congelar” la orientación. EN nuestro montaje se utiliza una descarga en corona que es un tipo de conducción eléctrica que generalmente ocurre en gases a presión atmosférica o cercana a esta, entre dos electrodos en cuya superficie el campo eléctrico es significativamente mayor que el que existe entre ellos. La forma de los electrodos, distancia, polaridad y el gas presente en el medio determinan las características particulares de la descarga. En nuestro caso, uno de los electrodos (+) es una aguja apuntando hacia la película. La película está depositada sobre un vidrio con ITO, que actúa como el otro electrodo. La tensión aplicada mediante una fuente Bertan al extremo de la aguja de 1 mm aproximadamente de diámetro, fue entre 5000-7000 V (ver Figura 2. 15). Esta tensión aplicada a un conductor con forma tan abrupta, se traduce en un campo eléctrico en la punta muy intenso, que produce la ionización del aire circundante. La descarga entre la aguja y la película se pone de manifiesto con una emisión de luz y un leve siseo. Los iones positivos producidos buscan una zona de menor potencial y llegan a la superficie de la película (con una conductividad bastante baja) La distancia entre electrodos, (el extremo de la aguja y la superficie de la película) es de 1 cm.

Las moléculas polares de una película de polímero pueden alinearse de esta manera, pero sólo si se alcanza la temperatura adecuada que permita su movilidad ($\geq T_g$), así que el proceso implica un calentamiento de la muestra. Esto se realiza en uno de los soportes descritos anteriormente. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 5°C/min, permaneciendo a la temperatura más alta alcanzada durante un tiempo entre 20 y 40 minutos, dependiendo del sistema estudiado. El proceso de enfriamiento se realiza con el campo aplicado para “congelar” de esta manera la orientación de los dipolos forzada a alta temperatura⁵³. Un enfriamiento demasiado rápido se traduciría en que las moléculas no se asentarán en el orden establecido a altas temperaturas.

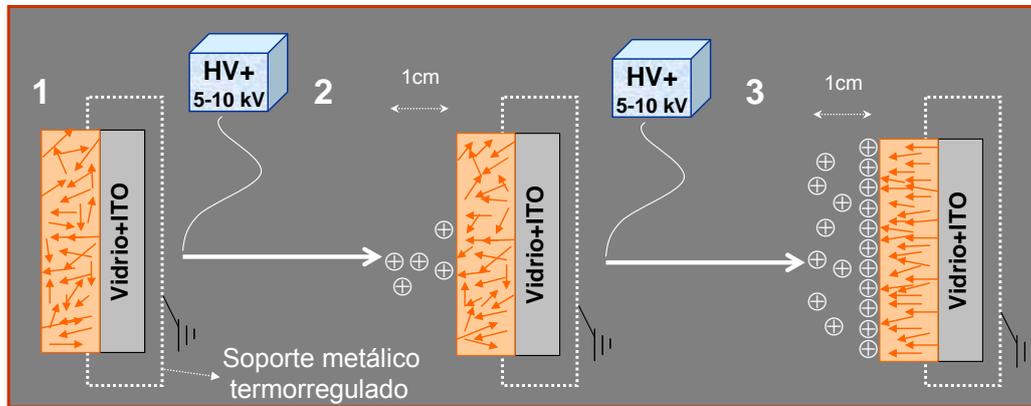


Figura 2. 15. Esquema de la orientación de los cromóforos (flechas en el dibujo) mediante descarga en corona aplicada durante el poling térmico.

2.3.2.2. Tratamiento de datos.

Las franjas de Maker, como se explicó en el Capítulo I de esta memoria son el registro que se obtiene de la detección de la intensidad de segundo armónico en función de la distancia de material no lineal recorrida por la luz. Las medidas de las franjas se realizan con dos polarizaciones en la excitación a frecuencia ω ($\lambda=1.9 \mu\text{m}$); P^ω , que es paralela al plano de incidencia y S^ω , perpendicular al mismo. La luz de segundo armónico que se genera dependerá de cada configuración de medida, y se explicará su dirección de polarización en cada caso. Las franjas de Maker obtenidas para un cristal de cuarzo (cortado en X y en la configuración de medida habitual durante esta tesis), y para una película orientada (simetría $C_{\infty v}$) con luz de excitación de $1.9 \mu\text{m}$ polarizada en P^ω , tienen la forma que se presenta en la Figura 2. 16 a) y b). Las configuraciones empleadas en esta tesis dan lugar a una polarización no lineal paralela al plano de incidencia que llamaremos $P^{2\omega}$. Por lo tanto, la notación para las configuraciones de medida será $S^\omega P^{2\omega}$ y $P^\omega P^{2\omega}$.

Como se puede observar, la forma de las franjas difiere de la obtenida para el caso de disoluciones, en el que todas ellas tenían la misma altura (Figura 2. 10). Esto es debido a que la variación periódica de la señal que supone el término $\text{sen}^2(\Psi)$ (Ver Capítulo I) se ve modificada en el caso de sólidos por el factor de proyección $p(\theta)$. Este factor es el principal responsable de la forma envolvente (variación de la amplitud) de las Franjas de Maker en sólidos, que observamos en el cuarzo (Figura 2. 16 a)). El espesor con el que se va a trabajar en el caso de las películas es de $\approx 1 \mu\text{m}$, mientras que para el cristal de cuarzo de $\approx 1\text{mm}$. Por ello, en el caso del cuarzo vemos más de un máximo, ya que la luz recorre en el material una distancia varias veces

mayor que la longitud de coherencia. Sin embargo, en las películas entre -50° y $+50^\circ$ no se llega a ver el primer máximo.

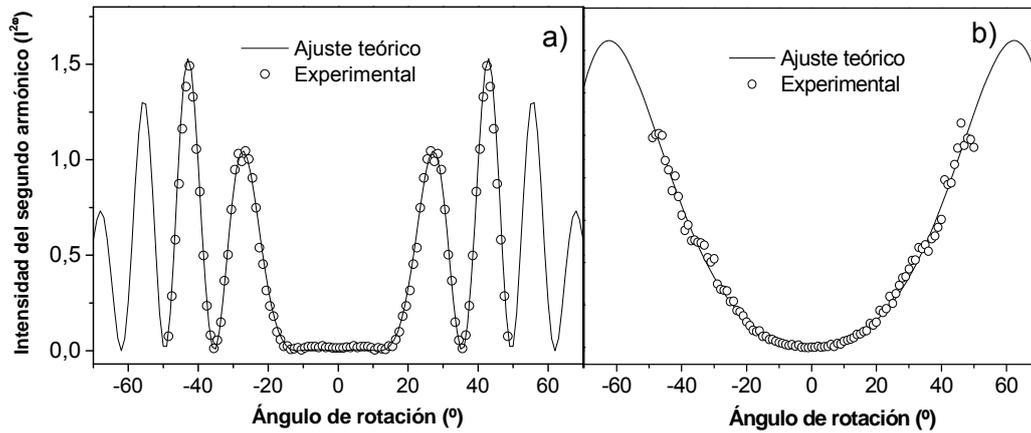


Figura 2. 16. Franjas de Maker para un cristal de Qu (a) y para una película delgada de uno de los polímeros del estudio (b)

La determinación de los coeficientes no lineales de las películas se realiza a partir de medidas de la $I^{2\omega}$ de la muestra, relativa a la generada por un cristal de cuarzo. La expresión que tendremos que ajustar a los datos experimentales y que nos permite deducir el valor de los coeficientes no lineales es la propuesta por Jerphagnon y Kurtz⁹:

$$(C. II) E. 18 \quad I_{2\omega}'' = \left(\frac{8\pi c}{\left((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2 \right)^2} \right) d^2 p^2(\theta) |E_\omega'|^4 t_\omega''^4 T_{2\omega}'' \text{sen}^2 \psi,$$

donde d^2 representa el coeficiente no lineal efectivo de la muestra, cuya forma depende de la configuración concreta de medida. En esa expresión conocemos todos los parámetros a excepción de la amplitud del campo eléctrico incidente, que será igual para la medida de cualquier muestra, para lo cual se miden las franjas de Maker del cristal de cuarzo.

En esta tesis se analizará la respuesta no lineal de materiales con diferente simetría: Cuarzo cortado en X (ver Figura 2. 17), y películas delgadas de polímeros con orientación polar uniaxial y biaxial. A continuación se van a detallar las

características de las distintas configuraciones experimentales. En todo el desarrollo se utilizarán los coeficientes no lineales de segundo orden d_{ijk} , cuya relación con la susceptibilidad de segundo orden recordamos que era:

$$d_{ijk} = \chi_{ijk} / 2$$

a) Para un cristal de cuarzo

Cuarzo cortado en X , perteneciente al grupo puntual 32 (notación internacional) o D_3 (notación Schoenflies)

El cuarzo pertenece al sistema trigonal tipo 32, por lo que encontraremos como elementos de simetría un eje ternario (eje óptico) y tres binarios (ver Figura 2. 17 a)). El cristal está tallado con las caras grandes perpendiculares a un eje binario X y los giros se realizan alrededor del eje ternario Z , Figura 2. 17 b)).

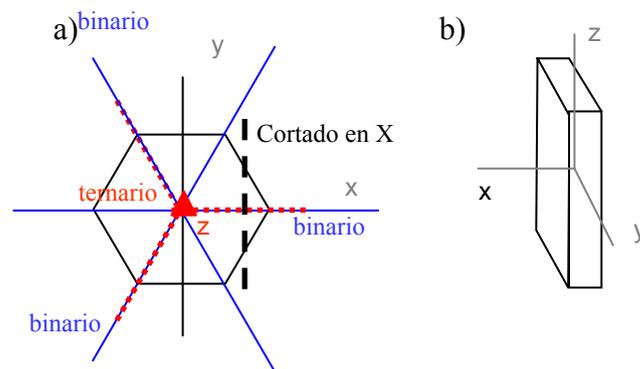


Figura 2. 17. Cristal de cuarzo cortado en X. Elementos de simetría.

Para este cristal los únicos coeficientes no lineales no nulos son: $d_{12} = -d_{11} = d_{26}$ y $d_{25} = -d_{14}$

Como $d_{14} \ll d_{11}$ la relación entre la polarización y los campos que la generan se escribe como:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación A}$$

Conocido el valor de d_{11} (0.35 pm/V a 1.9 μm y 0.45 pm/V a 1.06 μm), podemos utilizar la señal de segundo armónico de esta muestra para escalar la intensidad obtenida para muestras cuyos coeficientes NLO desconocemos.

Puesto que este material no presenta casi dispersión, y su birrefringencia es pequeña, podemos aplicar el modelo de JK (Apéndice A) para el ajuste de las franjas obtenidas experimentalmente. Utilizaremos medidas de $I^{2\omega}$ del cristal en la orientación que se muestra en la Figura 2. 18.

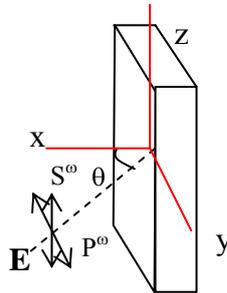
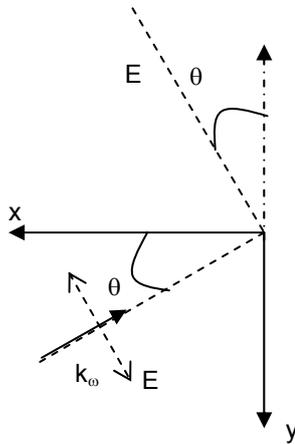


Figura 2. 18. Configuración de medida de las franjas de Maker del cristal de cuarzo.

1.- Si la polarización de la luz incidente es paralela al plano de incidencia (P^ω en el dibujo), las componentes del campo de excitación serán:

$$E = (E_x, E_y, 0) = (E \sin \theta, -E \cos \theta, 0)$$



Sustituyendo en la ecuación A y desarrollando, tendríamos que:

$$P_x = d_{11}E^2 \text{sen}^2 \theta'_\omega - d_{11}E^2 \text{cos}^2 \theta'_\omega = -d_{11}E^2 \text{cos} 2\theta'_\omega$$

$$P_y = 2d_{11}E^2 \text{sen} \theta'_\omega \text{cos} \theta'_\omega = d_{11}E^2 \text{sen} 2\theta'_\omega$$

$$P_z = 0$$

Figura 2. 19. Esquema de la incidencia de la luz de excitación en la muestra.

Vemos que, la polarización no lineal $P^{2\omega}$ está contenida en el plano xy , el plano de incidencia, luego denominaremos a esta configuración $P^\omega P^{2\omega}$:

Tal y como hemos definido η (ver Apéndice A) en el caso de la Figura 2. 19 sería el ángulo formado por la polarización no lineal y el eje $-y$, que, como deducimos de las expresiones de P_x y P_y sería: $-(\pi/2 + 2\theta'_\omega)$

Los factores de proyección tendrán entonces la siguiente forma:

$$p_1 = 1$$

$$p_2 = \cos(\theta'_\omega - \eta) = \cos(3\theta'_\omega + \pi/2) = -\text{sen} 3\theta'_\omega$$

$$\text{Luego: } p^2(\theta) = \text{sen}^2 3\theta'_\omega$$

Por otra parte, tanto la onda armónica como la fundamental están polarizadas perpendicularmente al eje óptico, por lo que en los cálculos sólo intervendrá el índice de refracción ordinario tanto a la frecuencia fundamental n_o^ω como armónica $n_o^{2\omega}$ (véase descripción de las medidas de los índices de refracción en la parte experimental).

2.- Si la polarización de la luz incidente es perpendicular al plano de incidencia (S^ω en el dibujo).

El campo E tendría sólo componente Z , es decir, $\mathbf{E}=(0, 0, E)$. En este caso es inmediato comprobar, sustituyendo en la ecuación A que las tres componentes de la polarización no lineal son nulas, $P_L^{(2\omega)}=0$, de lo que se deduce que no hay respuesta no lineal para esta configuración.

$$P_x^{(2\omega)} = P_y^{(2\omega)} = P_z^{(2\omega)} = 0$$

b) Para una película orientada.

En el caso de las películas de polímero orientadas con campo eléctrico, se han estudiado dos situaciones distintas. El método descrito de poling térmico, aplicado a muestras inicialmente isotropas, conduce a sistemas uniaxiales de simetría $C_{\infty v}$ con el eje perpendicular al plano de la película. Sin embargo, la utilización de procesos fotoasistidos puede alterar esa simetría dando lugar, por ejemplo, a películas biaxiales con orientaciones compatibles con simetría C_{2v} .

Como el medio es dispersivo y la birrefringencia en algunas de las películas es bastante grande (Δn hasta 0.3), utilizamos la ecuación (C. I.) E. 41 del modelo propuesto por HH para la potencia de segundo armónico a la salida de una película uniaxial que se reproduce a continuación:

$$P_{2\omega} = \frac{128\pi^3}{cA} d_{eff}^2 \left(\frac{n^{2\omega l}}{n^{2\omega}} \right)^4 \left(\frac{(n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2}{(n^\omega)^2 - (n^{2\omega l})^2} \right) \text{sen}^2 \psi$$

$$\frac{[t_\omega^{a \rightarrow m}]^4 [T_{2\omega}^{m \rightarrow s}]^2 [T_{2\omega}^{s \rightarrow a}]^2}{\cos^2 \gamma_{2\omega} \cos^2 (\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) (n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})^2} P_\omega^2$$

donde d_{eff} es el coeficiente no lineal efectivo que incluye el factor de proyección y el coeficiente no lineal, y la expresión del índice para la onda ligada sería:

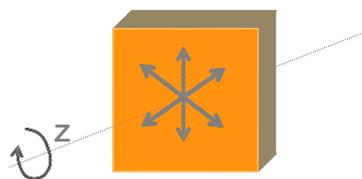
$$n^{2\omega}(\theta'_\omega) = n^\omega \left(\frac{1}{\frac{\text{sen}^2 \theta}{(n_e^{2\omega})^2} + \frac{(n^\omega)^2 - \text{sen}^2 \theta}{(n_o^{2\omega})^2}} \right)^{1/2}$$

tal y como se explica en el Capítulo I de esta memoria.

En la expresión anterior hay que particularizar para las dos configuraciones de medida $S^{\omega}P^{2\omega}$ y $P^{\omega}P^{2\omega}$, los índices y los coeficientes efectivos.

b.1) Películas uniaxiales. Grupo puntual ∞mm (notación internacional) $C_{\infty v}$ (notación Schoenflies)

En el caso más habitual de películas delgadas orientadas con campo, el eje de simetría C_{∞} sería el perpendicular a su superficie. En este caso el tensor d_{IL} sería:

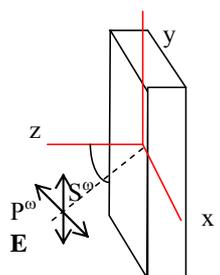


$$d_{IL} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Figura 2. 20. Dibujo de la simetría que adquiere una película orientada mediante el poling térmico habitual.

Aplicando la condición de simetría de Kleinman, sabemos que $d_{15}=d_{31}$, por lo que solamente existirían dos coeficientes independientes d_{31} y d_{33} .

Definimos los ejes de la película de forma que el eje z coincida con el óptico (normal a la película) que es perpendicular al plano de incidencia. Haremos girar la película en torno al eje y .



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

Figura 2. 21. Esquema de la incidencia de luz de excitación en la película orientada uniaxialmente.

1.- Si la polarización de la luz incidente es perpendicular al plano de incidencia (ZX) S^{ω} :

$$E = (0, E, 0)$$

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \left| \begin{array}{l} P_x = 0 \\ P_y = 0 \\ P_z = d_{31}E^2 \end{array} \right.$$

La polarización está en el plano de incidencia luego la configuración de medida será $S^{\circ}P^{2\omega}$. En cuanto a facto $p(\theta) = p_1 p_2$ tenemos que:

$$p_1 = 1, \text{ ya que } |P'_{2\omega}| = p_1 d |E'_{\omega}|^2.$$

Y para $P^{2\omega}$ tenemos: $p_2 = [\cos((\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) - \eta)]$, porque $\theta_{\omega}' \neq \theta_{2\omega}'$.

donde η sería el ángulo que forman en este caso $P^{2\omega}$ con la superficie de la película, o eje x del dibujo, que serían 90° , porque va en dirección z .

$$\text{Luego, } (p_1 p_2)^2 = \text{sen}^2(\theta_{2\omega}' - \gamma_{2\omega})$$

$$d_{\text{eff}}^2 = d_{31}^2 \text{sen}^2(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega})$$

El índice para la onda fundamental será n_o^{ω} (perpendicular al eje óptico) y para la armónica será $n_{2\omega}(\theta)$, que teniendo en cuenta el elipsoide de índices para la frecuencia 2ω (Figura 1. 5) tendría la expresión:

$$(n^{2\omega}(\theta))^2 = (n_o^{2\omega})^2 + [1 - (n_o^{2\omega})^2 / (n_e^{2\omega})^2] \text{sen}^2 \theta$$

2.- Si la polarización de la luz incidente es paralela al plano de incidencia P° .

$$\mathbf{E} = (-E \cos \theta, 0, E \text{sen} \theta)$$

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^2 \cos^2 \theta'_\omega \\ 0 \\ E^2 \text{sen}^2 \theta'_\omega \\ 0 \\ -2E^2 \text{sen} \theta'_\omega \cos \theta'_\omega \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$P_x = -2d_{31}E^2 \text{sen} \theta'_\omega \cos \theta'_\omega = -d_{31} \text{sen} 2\theta'_\omega$$

$$P_y = 0$$

$$P_z = d_{31}E^2 \cos^2 \theta'_\omega + d_{33}E^2 \text{sen}^2 \theta'_\omega$$

La polarización no lineal es paralela al plano de incidencia, luego tenemos una configuración $P^\omega P^{2\omega}$. Tenemos que considerar además el ángulo walk-off para θ'_ω y $\theta_{2\omega}'$, dado que el medio es birrefringente y la dispersión importante (ver Capítulo I):

$$(p_1 d)^2 = [d_{31} \text{sen}(2\theta'_\omega - \gamma_\omega)]^2 + [d_{31} \cos^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega)]^2$$

$$p_2 = \cos((\theta_{2\omega}' - \gamma_{2\omega}) - \eta) = \cos(\theta_{2\omega}' - \gamma_{2\omega}) \cos \eta + \text{sen}(\theta_{2\omega}' - \gamma_{2\omega}) \text{sen} \eta$$

$\eta = \text{arctg}(P_z / P_x)$, luego conocemos:

$$\text{tg} \eta = P_z / P_x$$

Aplicando la siguiente identidad:

$$\text{tg}^2 \eta + 1 = \sec^2 \eta$$

Tenemos que:

$$\text{sen} \eta = \frac{\text{tg} \eta}{(1 + \text{tg}^2 \eta)^{1/2}}$$

$$\cos \eta = \frac{1}{(1 + \text{tg}^2 \eta)^{1/2}}$$

$$\text{sen} \eta = \frac{d_{31} \cos^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega)}{[d_{31}^2 \text{sen}^2(2\theta'_\omega - \gamma_\omega) + (d_{31} \cos^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega))^2]^{1/2}}$$

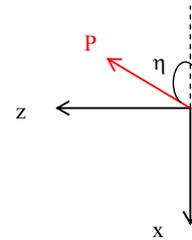


Figura 2. 22. Ángulo η para luz de excitación P^ω en las películas uniaxiales

$$\cos \eta = \frac{d_{31} \text{sen}(2\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega})}{\left[d_{31}^2 \text{sen}^2(2\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + (d_{31} \cos^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}))^2 \right]^{1/2}}$$

Introduciendo $\text{sen } \eta$ y $\cos \eta$ en p_2 :

$$p_2 = \frac{\text{sen}(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) [d_{31} \cos^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega})] + \cos(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) d_{31} \text{sen}(2\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega})}{\left[d_{31}^2 \text{sen}^2(2\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + (d_{31} \cos^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}))^2 \right]^{1/2}}$$

Quedaría:

$$d_{\text{eff}}^2 = [dp(\theta)]^2 = (dp_1)^2 p_2^2 = \text{sen}(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) [d_{31} \cos^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + d_{33} \text{sen}^2(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega})] + \cos(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) d_{31} \text{sen}(2\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega})$$

Por lo que respecta a los índices de refracción tendríamos que tener en cuenta el elipsoide de índices tanto para la onda fundamental como para la armónica libre. El índice para la onda armónica ligada queda definido en el apéndice A.

$$(n^{\omega}(\theta))^2 = (n_o^{\omega})^2 + [1 - (n_o^{\omega})^2 / (n_e^{\omega})^2] \text{sen}^2 \theta$$

$$(n^{2\omega}(\theta))^2 = (n_o^{2\omega})^2 + [1 - (n_o^{2\omega})^2 / (n_e^{2\omega})^2] \text{sen}^2 \theta$$

Dado que los coeficientes de transmisión también quedan definidos en el Apéndice para cada caso, podríamos resolver el valor de los coeficientes no lineales, mediante un programa de ajuste de las franjas de Maker.

b.2) Películas biaxiales. Grupo puntual 2mm (notación internacional) C_{2v} (notación Schoenflies)

La irradiación con luz-UV linealmente polarizada hace que los cromóforos se orienten preferentemente en un plano perpendicular a la polarización, por lo que al aplicar el campo eléctrico cambiamos la configuración típica de un único eje perpendicular a la película y equivalencia de todas las direcciones en el plano de la misma.

Para las películas así orientadas, se tendría un eje Z , perpendicular a la película y que coincide con la dirección del campo eléctrico que orienta los dipolos, y dos ejes X e Y no equivalentes en el plano, uno de los cuales (Y) coincide con la dirección de polarización de la luz U.V. Los cromóforos estarían por tanto, preferentemente en el plano XZ .

En este caso las películas presentan tres ejes diferentes, que se representan esquemáticamente en la Figura 2. 23.

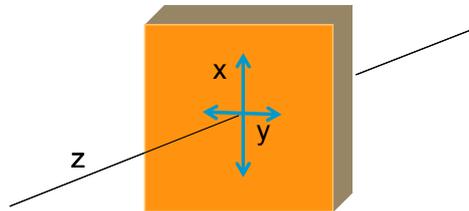


Figura 2. 23. Dibujo de la simetría que adquiere una película orientada mediante irradiación con luz polarizada y poling térmico.

Las componentes del tensor de susceptibilidad no lineal serían: d_{31} , d_{32} , d_{33} , d_{24} y d_{15} , y aplicando las condiciones de Kleinman ($d_{15}=d_{31}$, $d_{32}=d_{24}$), el tensor quedaría de la siguiente manera⁵⁴:

$$d_{IL} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En este caso, las medidas de las franjas de Maker no serán equivalentes al girar respecto al eje perpendicular a la película (Z).

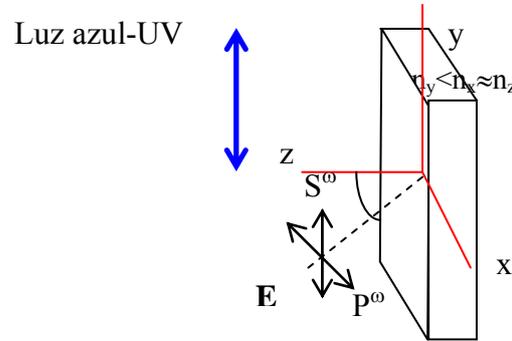
Orientación 1:

Figura 2. 24. Esquema de la incidencia de luz de excitación en la película orientada biaxialmente. Se marca también la dirección de irradiación.

1. Polarización de la luz incidente perpendicular: S^ω

$$\mathbf{E} = (0, E, 0)$$

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Ya que } d_{24}=d_{32} \\ P_x = 0 \\ P_y = 0 \\ P_z = d_{24}E^2 \end{array} \right.$$

Por lo tanto, tenemos una configuración $S^\omega P^{2\omega}$. La obtención de los factores de proyección es análoga a la situación para la película uniaxial, exceptuando que el coeficiente que entra en juego es el d_{24} en lugar del d_{31} , y que los índices serán los siguientes:

Para la onda fundamental n_y^ω (perpendicular al eje óptico z) y para la armónica será:

$$\left(n^{2\omega}(\theta) \right)^2 = (n_o^{2\omega})^2 + [1 - (n_o^{2\omega})^2 / (n_e^{2\omega})^2] \text{sen}^2 \theta$$

2. Polarización de la luz incidente paralela: P^ω

Tendríamos los mismos factores de proyección que para el caso de la configuración $P^\omega P^{2\omega}$, y entrarían en juego también los mismos coeficientes d_{33} y d_{31} .

Los índices serían:

$$(n^\omega(\theta))^2 = (n_x^\omega)^2 + [1 - (n_x^\omega)^2 / (n_z^\omega)^2] \text{sen}^2 \theta$$

$$(n^{2\omega}(\theta))^2 = (n_x^{2\omega})^2 + [1 - (n_x^{2\omega})^2 / (n_z^{2\omega})^2] \text{sen}^2 \theta$$

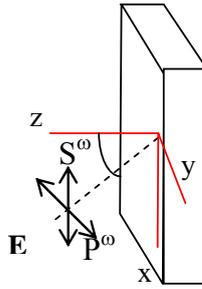
Orientación 2:

Figura 2. 25. Esquema de la incidencia de luz de excitación en la película orientada biaxialmente en la orientación perpendicular a la irradiación.

1. Polarización de la luz incidente perpendicular: S^ω

$$\mathbf{E} = (E, 0, 0)$$

$$P_x = 0$$

$$P_y = 0$$

$$P_z = d_{31} E^2$$

La configuración sería igual que en el caso uniaxial, dando lugar a los mismos factores de proyección. La ecuación de la intensidad de segundo armónico nos dará el valor de d_{31} , de manera que, con este valor y junto con la medida en configuración $P^\omega P^{2\omega}$ en la otra orientación, obtendríamos el valor de d_{33} .

Para la onda fundamental n_ω^x (perpendicular al eje óptico z) y para la armónica será n_ω^z (paralela al eje óptico z).

2. Polarización de la luz incidente paralela: P^{ω}

$$E = (E, -E \cos \theta, E \sin \theta)$$

$$P_x = 0$$

$$P_y = -2d_{24}E^2 \sin \theta'_{\omega} \cos \theta'_{\omega} = -d_{24} \sin 2\theta'_{\omega}$$

$$P_z = d_{24}E^2 \cos^2 \theta'_{\omega} + d_{33}E^2 \sin^2 \theta'_{\omega}$$

La configuración de medida será $P^{\omega}P^{2\omega}$, y, dado el valor de d_{24} calculado mediante la otra orientación, en configuración $S^{\omega}P^{2\omega}$, será posible calcular d_{33} , y confirmar el valor hallado previamente. Los factores de proyección serán análogos a los obtenidos para esta configuración en la otra orientación.

En cuanto a los índices de refracción, serían los siguientes:

$$(n^{\omega}(\theta))^2 = (n_y^{\omega})^2 + [1 - (n_y^{\omega})^2 / (n_z^{\omega})^2] \sin^2 \theta$$

$$(n^{2\omega}(\theta))^2 = (n_y^{2\omega})^2 + [1 - (n_y^{2\omega})^2 / (n_z^{2\omega})^2] \sin^2 \theta$$

2.3.3. Grabación de redes no lineales.

Se trata de grabar redes de relieve en películas de los polímeros estudiados que difracten la luz tanto fundamental como de segundo armónico.

2.3.3.1 Montaje experimental

El montaje experimental que se ha empleado para la grabación de redes de relieve es el que se muestra en la Figura 2. 26.

Como se puede ver, la luz de un láser diodo de 406 nm, con polarización P^{ω} se divide en dos haces, que mediante dos espejos, se vuelven a hacer coincidir superpuestos en la superficie de la película, creando así un patrón de interferencia. Para comprobar que la red se está grabando se hace incidir un haz de He-Ne en la zona de grabación para observar los máximos de difracción. Se coloca un detector en uno de los primeros máximos de difracción para establecer el máximo valor de la intensidad de la luz difractada. El método para generar la red no lineal consistirá en aplicar un poling térmico a posteriori a la película con la red lineal.

La caracterización de la eficiencia del segundo armónico se realizará iluminando la red no lineal obtenida mediante luz del láser pulsado a $1.06\ \mu\text{m}$ polarizado en P^o . Se detectará la intensidad de la luz generada de segundo armónico a $532\ \text{nm}$ mediante un fotomultiplicador de la marca Hamamatsu, con filtros interferenciales para eliminar luz de otras longitudes de onda. Así, se medirán las intensidades de hasta tres máximos de difracción para cada película.

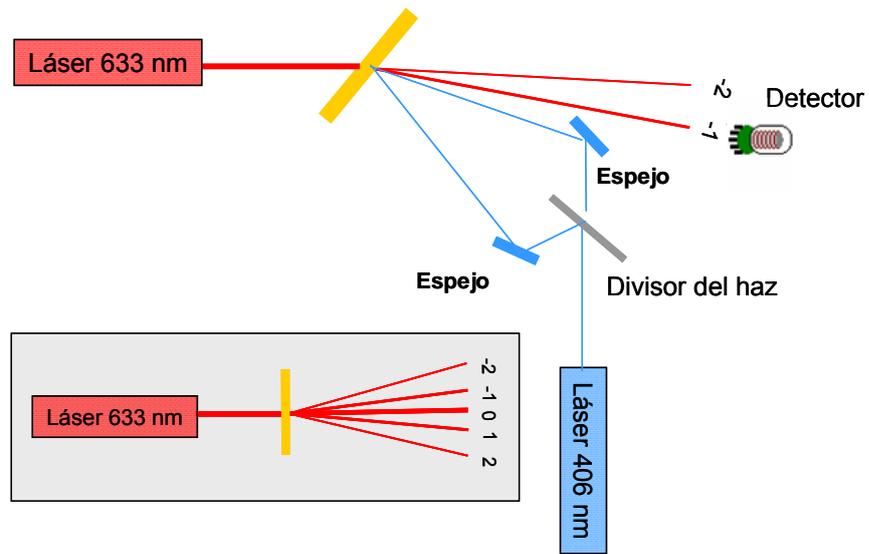


Figura 2. 26. Esquema del montaje experimental para la grabación de redes lineales.

Capítulo III

Respuesta ONL molecular

A lo largo de este trabajo de tesis se ha llevado a cabo una labor exhaustiva de caracterización de las hiperpolarizabilidades moleculares mediante la técnica de EFISH. Esta labor ha dado lugar a varias publicaciones en colaboración con diferentes grupos de investigación que diseñaron y sintetizaron las moléculas de los estudios y que aportaron predicciones teóricas de su respuesta ONL. En este Capítulo se hace un resumen de los trabajos que dieron resultados más interesantes desde el punto de vista experimental, entre la colección de medidas efectuadas. Comenzaremos, como paso previo al estudio en materiales masivos, por analizar las propiedades en disolución de las moléculas que formarán parte de las películas poliméricas, cuyo estudio se recoge más adelante en la memoria.

La mayor parte de las moléculas estudiadas en esta tesis corresponden a una estructura básica en la que un espaciador π - conjugado actúa como puente entre un grupo dador de densidad electrónica y otro aceptor. Desde que se introdujeron los compuestos orgánicos en el campo de la óptica no lineal se han explorado otro tipo de estructuras, como las octupolares, pero la mayoría de los estudios con perfil más práctico apuntan a que los cromóforos no lineales dipolares son más adecuados para ser incorporados a sistemas poliméricos con aplicaciones en dispositivos electroópticos. En este campo, se deben mencionar los trabajos del grupo de Dalton, en cuyo laboratorio se han sintetizado y estudiado algunas de las moléculas más eficientes, con valores de $\mu\beta$ del orden de 10^{-43} esu medidos a $1,9 \mu\text{m}$. Aunque algunas de esas moléculas presentan bandas de absorción intensas en la zona de bajas energías del espectro visible o incluso en el infrarrojo cercano, y por tanto los valores de $\mu\beta$ medidos pueden estar afectados por esa proximidad a una situación de resonancia,

es indudable que su incorporación a polímeros ha dado lugar a excelentes respuestas también en escala macroscópica. A partir de polímeros en los que se ha dispersado cromóforos muy eficientes, como el mostrado en la Figura 3. 1 se han fabricado moduladores electroópticos con voltajes de operación muy bajos y una gran anchura de banda^{27, 55}.

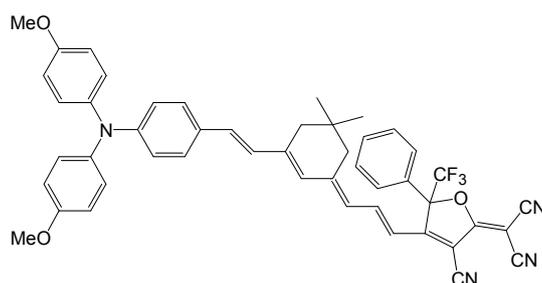


Figura 3. 1. Estructura química de uno de los más eficientes cromóforos sintetizado por Dalton y col. (B3 en *Chem. Mater.*, 2007, 19(5))⁵⁶.

En este Capítulo se presentan los efectos en la no linealidad de los cromóforos, del cambio de grupos aceptores y dadores, así como de la longitud y naturaleza del espaciador.

3.1. Estudio de cromóforos ONL con grupos azo.

Dado que una de las cuestiones abordadas en esta tesis es la relación entre las propiedades moleculares y la respuesta no lineal del material masivo, es necesario determinar los valores de la hiperpolarizabilidad molecular de los monómeros utilizados en la preparación de los polímeros de la siguiente sección de esta memoria. Comenzaremos por estudiar las propiedades de varias moléculas con el grupo azobenceno en el puente π -conjugado. Las estructuras de las moléculas que vamos a tratar son las de la Figura 3. 2.

Con estas moléculas se persigue el propósito de obtener sistemas fotodireccionables para ONL, en los que la respuesta viene determinada por la introducción de grupos aceptores progresivamente más fuertes como son el ciano, nitro, y diciano.

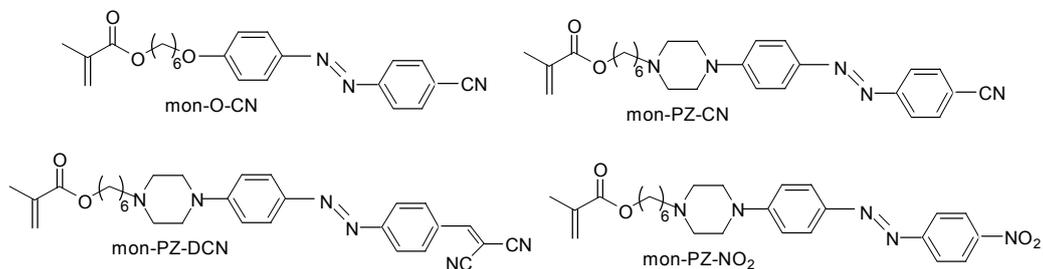


Figura 3. 2. Estructuras químicas de los azocromóforos del estudio.

Los espectros de absorción correspondientes a estos monómeros (ver Figura 3. 3) muestran un claro desplazamiento batocrómico al aumentar la fuerza del grupo aceptor del compuesto. Para el mon-O-CN además, el grupo dador también es el más débil, por lo que presenta el máximo de absorción en la zona de mayor energía. Los valores de las longitudes de onda en las cuales la absorción es máxima en disolución de CH₂Cl₂ se recogen en la Tabla 3. 1 .

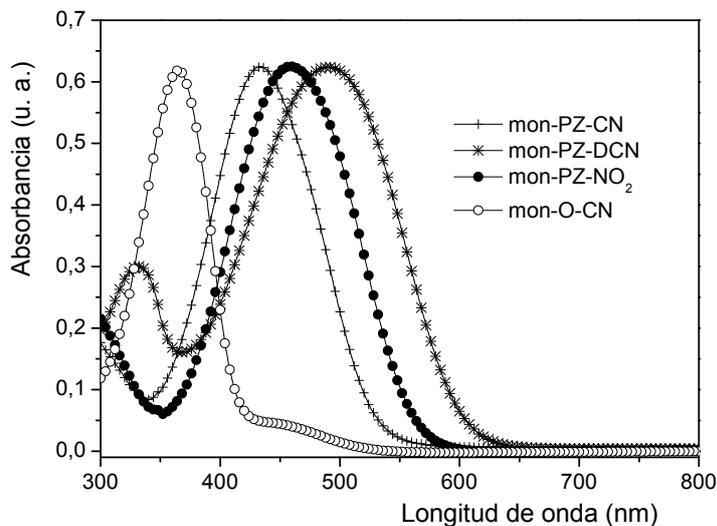


Figura 3. 3. Espectros de absorción en disolución de CH₂Cl₂ de los monómeros azo del estudio.

En la Tabla 3. 1 se pueden encontrar, además, los valores de la hiperpolarizabilidad molecular para las unidades monoméricas obtenidos mediante EFISH. En los casos en los que fue posible, se utilizaron dos longitudes de onda, 1.06 μm y 1.91 μm , para analizar los efectos de dispersión.

Compuesto	λ_{\max} (nm)	$\mu\beta$ (10^{-48} esu) ^a	$\mu\beta(0)$ (10^{-48} esu)	$\mu\beta$ (10^{-48} esu) ^b	$\mu\beta(0)$ (10^{-48} esu)
mon-O-CN	365	180	80	90	70
mon-PZ-CN	430	950	280	340	260
mon-PZ-NO ₂	460	- ^c	- ^c	440	320
mon-PZ-DCN	490	- ^c	- ^c	750	510

Error experimental estimado en $\mu\beta \pm 15\%$. ^aMedidas a 1.06 μm . ^bMedidas a 1.91 μm . ^cEl desplazamiento batocrómico del espectro de absorción impide obtener valores fiables para 1.06 μm en la excitación.

Tabla 3. 1. Longitudes de onda máximas de absorción e hiperpolarizabilidades no lineales en disolución de CH₂Cl₂ para los monómeros del estudio⁵⁷.

Para el cálculo de los valores de $\mu\beta$ de mon-O-CN y mon-PZ-CN a 1.06 μm hubo que tener en cuenta la absorción a 532 nm de estos compuestos en el disolvente usado en las medidas de EFISH. Para ello, se midieron al menos cinco concentraciones distintas y se determinó la pendiente de la recta de ajuste de los valores de absorbancia (a 532 nm) frente a la concentración. Los valores de la pendiente fueron 192 (l/cm mol) y 1770 (l/cm mol) para mon-O-CN y mon-PZ-CN respectivamente. Admitiendo que la linealidad entre la absorción y la concentración se mantiene para los valores de las disoluciones de EFISH, se pudo determinar el coeficiente de absorción $\alpha_{2\omega}$ que hay que utilizar en el ajuste de las franjas correspondientes a cada disolución de mon-O-CN y mon-PZ-CN, tal y como se explicó en el Capítulo II de la memoria.

Los valores de la hiperpolarizabilidad estática $\mu\beta(0)$ se dedujeron utilizando el modelo de dispersión a dos niveles tal y como se observa en la Tabla 3. 1, se obtuvieron resultados muy parecidos partiendo de valores experimentales a diferentes longitudes de onda, lo que apoya la validez del modelo a dos niveles para este tipo de compuestos dipolares de estructura tipo varilla.

Tal y como se esperaba, la introducción del grupo piperacina como dador conlleva un aumento de la respuesta ONL, que también aumenta con la fuerza de la especie aceptora (DCN>NO₂>CN). Estos resultados son consistentes con estudios publicados para una serie de azocromóforos dador- π -aceptor que contienen dialquilamino como grupo dador y las especiesceptoras que hemos incluido entre otras⁵⁸. Estos monómeros serán los que se polimerizarán para el estudio de sus propiedades ONL macroscópicas.

Por otra parte, se midió también la hiperpolarizabilidad de ciertos azocromóforos que fueron diseñados como cristales líquidos “bent-core” en forma de V⁵⁹. Esta geometría es adecuada para maximizar la respuesta macroscópica⁶⁰, ya que promueve la formación de capas polares esmécticas que dan lugar a fases no centrosimétricas. Los compuestos, como decíamos, son azocromóforos que poseen grupos dador y aceptor similares a los que se han estudiado anteriormente, pero estructuras diferentes, como se observa en la Figura 3. 4.

Los compuestos BC-PZ-CN y BC-PZ-CN tienen estructuras en 2D, en los que el sistema dador- π -aceptor incorporado en la estructura lateral, es muy cercano a las moléculas 1D estudiadas anteriormente, mon-PZ-CN y mon-PZ-NO₂.

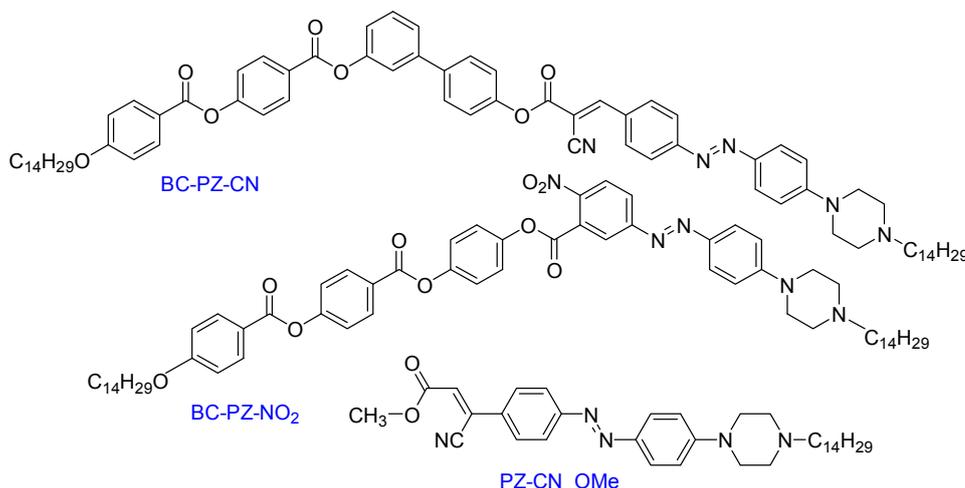


Figura 3. 4. Estructura química de los azocompuestos 2D.

Las medidas de EFISH, en este caso, se realizaron a 1.9 nm utilizando diclorometano como disolvente. Los resultados se muestran en la Tabla 3. 2, donde puede verse el aumento de la respuesta al pasar de la estructura molecular más lineal (PZ-CN-O-Me) al sistema tipo banana. Por otra parte, si comparamos el valor de $\mu\beta$ de PZ-CN-O-Me con el obtenido para mon-PZ-CN (sección anterior), se observa un ligero incremento de la respuesta, correlacionado con el desplazamiento del máximo de la banda de absorción a longitudes de onda mayores.

Compuesto	λ_{\max} (nm)	$\mu\beta$ (10^{-48} esu)	$\mu\beta(0)$ (10^{-48} esu)
BC-PZ-CN	485	560	390
BC-PZ-NO ₂	470	630	440
PZ-CN_Ome	472	470	330

Tabla 3. 2. Longitud de onda del máximo de absorción e hiperpolarizabilidades de los azocompuestos 2D y PZ-CN_OME.

3.2. Caracterización de cromóforos no lineales muy eficientes.

A lo largo de esta tesis se ha caracterizado una amplia variedad de moléculas en el marco de la colaboración con el grupo del Prof. Javier Garín, del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza. A continuación se expondrán los resultados experimentales de las medidas de EFISH para varios conjuntos de moléculas, en los que se refleja la influencia de la modificación de los grupos dadores, aceptores, la naturaleza y longitud de la cadena conjugada así como del disolvente, en los valores de $\mu\beta$.

Como se explicó en el Capítulo I, en muchos sistemas orgánicos dador- π -aceptor la transferencia de carga domina la respuesta óptica no lineal. Eso permite discutir en una primera aproximación, el valor de la hiperpolarizabilidad en un esquema en que sólo intervienen el estado fundamental y el primer estado excitado que ya vimos que pueden describirse como combinaciones de las estructuras resonantes extremas representadas en la Figura 3. 5.



Figura 3. 5. Representación de las formas resonantes modelo de las estructuras tipo cianina.

En el diseño de moléculas para ONL se considera primordial el control de la polarización del estado fundamental, en función de la contribución relativa de esas dos formas extremas. Existe un parámetro estructural, el BLA (Bond length alternation, diferencia entre longitudes promedio de los enlaces dobles y sencillos) que cuantifica esa contribución, caracterizando el grado de deslocalización de la carga sobre el sistema π . En sus trabajos de la década de los 90, Marder y col. establecieron una relación entre BLA y la magnitud y signo de la hiperpolarizabilidad molecular, tal y como se muestra en la Figura 3. 6. Por ejemplo, el estado fundamental de un polieno con sustituyentes D y A muy débiles estará dominado por la forma neutra, con un valor elevado de BLA. A estos sistemas les corresponde un valor de β positivo, pero pequeño en valor absoluto. A medida que la fuerza dador-aceptor aumenta, la forma resonante de separación de cargas (zwitteriónica) cobra más importancia, proporcionando BLA más pequeños, hasta que ambas formas resonantes contribuyen igualmente y BLA se hace 0. En este último caso, el valor de la hiperpolarizabilidad también se hace cero, análogamente a como sucedería en el caso de una molécula simétrica. Si se sigue aumentando la polarización del estado fundamental la forma resonante de separación de cargas dominaría la estructura del estado fundamental dando lugar a valores de BLA negativos. De esta manera tendremos compuestos RHS y LHS, que significa que caen en el lado derecho (valores de β negativos) o izquierdo (valores de β positivos) respectivamente, de la curva de Marder. Incluso, como se ve en la Figura 3. 6 se pueden distinguir diferentes zonas de la curva con las que se podrían relacionar los diferentes compuestos.

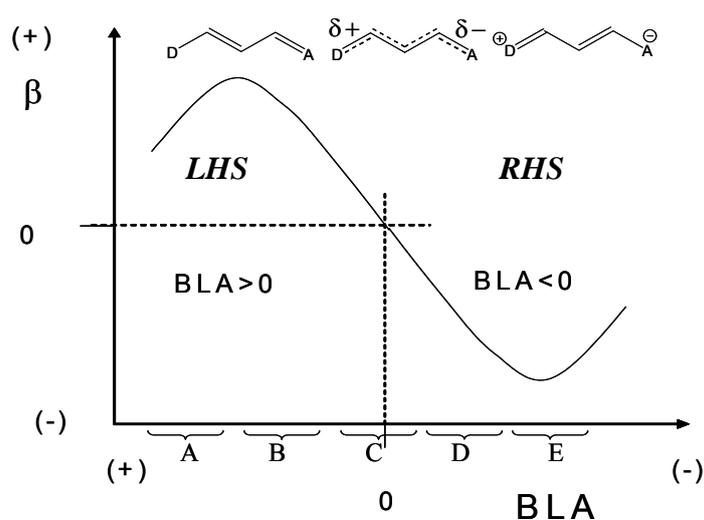


Figura 3. 6. Curva de Marder que relaciona la hiperpolarizabilidad con el parámetro BLA.

Marder y col. descubrieron que los cromóforos que incorporan subunidades aromáticas muestran menor hiperpolarizabilidad que los correspondientes polienos de la misma longitud de conjugación, dado que sus estados fundamentales se encuentran dominados por la forma neutra aromática que pierde energía de resonancia en la separación de cargas. De esta manera, propuso una estrategia que consiste en el uso de fragmentos proaromáticos que, de manera inversa, ganan aromaticidad en la transferencia de carga, estabilizando la forma ZW. Esta estrategia ha sido aplicada con buenos resultados a aceptores proaromáticos espaciadores y dadores^{20a),61,62}.

Los compuestos con los que se va a trabajar a continuación, se denominan tipo merocianina, que se definen como un polieno con sustituyentes dador y aceptor y un número impar de centros π tal que $n+3$ electrones- π se encuentran deslocalizados sobre el sistema. Entre los compuestos que se han medido nos encontramos con merocianinas que, dentro de una misma familia, pueden localizarse en distintas zonas de la curva de Marder, según los sustituyentes o la longitud de la cadena. También se han explorado sistemas en las proximidades del límite de la cianina y a los que cambios en el disolvente hacen pasar de un lado a otro de esa situación intermedia, habiéndose obtenidos valores negativos y positivos simplemente al cambiar de disolvente.

Finalmente, desde el punto de vista experimental, es necesario apuntar que todos los valores de $\mu\beta$ que se presentan a lo largo de este Capítulo III, han sido medidos en condiciones en las cuales varias medidas de disoluciones diluidas de referencia de la molécula de Disperse Red 1 (DR1), convergen en el valor $\mu\beta(0) = 450 \times 10^{-48}$ esu⁶³ en CH_2Cl_2 . Además, el error estimado inherente al experimento, salvo que se indique lo contrario es de $\pm 15\%$.

A continuación, se procederá a detallar los resultados obtenidos, donde se han agrupado los compuestos según el siguiente esquema:

- 1.-Merocianinas con aceptor proaromático dicianotiazol.
Influencia del cambio de dador, longitud y naturaleza de la cadena.
- 2.-Merocianinas con grupo dador proaromático 1,3-ditioil-2-ilideno.
Influencia del cambio de aceptor, de la longitud y naturaleza de la cadena,
- 3.-Merocianinas con dadores proaromáticos derivados del grupo pirano.
Influencia del cambio de posición del grupo, de los diferentes aceptores,
longitud de cadena, y sustitución en el grupo aceptor.

4.-Merocianinas con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano.

5.-Merocianinas con espaciadores con tiofeno.

Influencia del alargamiento de la cadena por ambos lados del tiofeno.

3.2.1. Merocianinas con aceptor proaromático dicianotiazol.

Se ha dedicado mucho esfuerzo a la búsqueda de moléculas con valores de β elevados y positivos, es decir, que se posicionan en el lado izquierdo de la curva de Marder (LHS). Sin embargo, el lado derecho de dicha curva ofrece también muchas posibilidades. Moléculas fuertemente polares pueden dar lugar a valores muy elevados de β aunque negativos.

La característica común en este grupo de moléculas es el grupo aceptor proaromático, que es un dicianotiazol. Se propone, por tanto, la caracterización mediante EFISH de las merocianinas cuya estructura se presenta en la Figura 3. 7 con un benzotiazol quinoide unido al grupo aceptor diciano y diferentes dadores también proaromáticos⁶⁴.

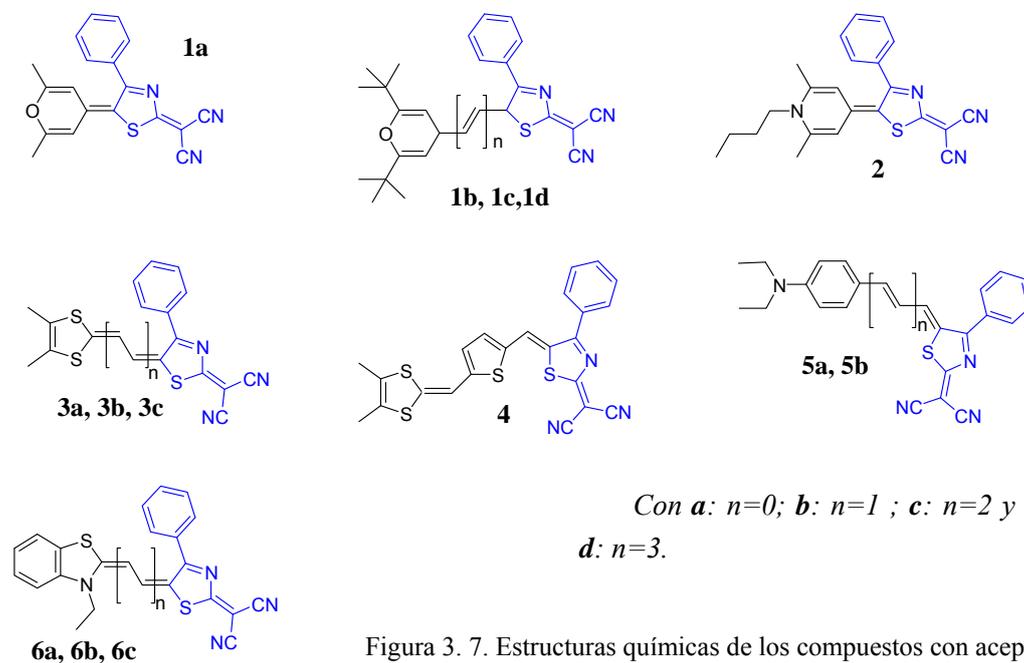


Figura 3. 7. Estructuras químicas de los compuestos con aceptor proaromático dicianotiazol.

Como decíamos los compuestos se diferencian en el grupo dador de electrones y el espaciador. Las moléculas **1a-d** presentan un grupo 4H-piran-4-ilideno, y los **3a-c** y **4** un 1,3-ditioil-2-ilideno. El compuesto **2** se sintetizó para realizar una comparación entre dos dadores: piranilideno y piridilideno. Por otra parte, el compuesto **4** se sintetizó con el propósito de analizar el efecto de la introducción de un anillo de tiofeno en el espaciador. La sustitución de espaciadores lineales por aromáticos en este tipo de moléculas mejora la limitada estabilidad térmica y fotoquímica de los primeros. Por otra parte, los compuestos **5a** y **5b** se incluyen para estudiar la influencia de un dador aromático. Finalmente, se incluyen los compuestos **6a**, **6b** y **6c** con grupo dador aromático también, en este caso benzotiazol.

En la Tabla 3. 3 se resumen los valores de las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción en dos disolventes diferentes. Por otra parte, en la Tabla 3. 4, se recogen los resultados de $\mu\beta$ medidos a 1.9 μm en diclorometano. Los valores de $\mu\beta(0)$ se obtienen utilizando el modelo a dos niveles, como se explicó en el Capítulo de Fundamentos Teóricos.

	λ_{max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{max} (DMSO)		λ_{max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{max} (DMSO)
1a	550,583	564	3c	734,803	795
1b	634,683	666	4	725(h),795	822
1c	726,790	756	5a	598(h),638	657
1d	821,900	- ^a	5b	679,732	754
2	533	494	6a	592(h),636	608
3a	561(h),596	597	6b	674(h),739	669
3b	648,699	695	6c	850	681

a inestable, se descompone, h=hombro

Tabla 3. 3. Longitud de onda del máximo de absorción de los compuestos con aceptor proaromático dicianotiazol.

Si observamos las longitudes de onda máximas de absorción en ambos disolventes, todos los compuestos muestran una banda de transferencia de carga intramolecular en la región visible extendiéndose al IR cercano en algunos casos. Además, muchas de las bandas son compuestas o estructuradas, presentando hombros e incluso bandas diferenciadas a altas frecuencias. Los máximos de absorción aumentan de manera notable en todas las series al ampliar la longitud de la cadena poliénica. En los compuestos **1**, **3** y **6** el aumento al añadir un doble enlace es ≥ 100

nm. Los compuestos **1**, **2** y **6** muestran a un claro solvatocromismo negativo cuando se pasa de diclorometano a DMSO, mientras que los **3** no muestran una tendencia clara, lo cual sugiere que los estados fundamentales están cercanos al límite cianina.

Así, se puede predecir que los compuestos **1**, **2** y **6** estarán en la parte derecha de la curva de Marder RHS, y mostrarán por tanto valores de hiperpolarizabilidad negativos. Los resultados experimentales se exponen en la Tabla 3. 4.

Los compuestos **1**, **2** y **6**, en efecto, dieron lugar a valores de $\mu\beta$ negativos. En la serie **1**, **5** y **6** se ve cómo aumenta el valor absoluto de $\mu\beta$ con el alargamiento de la cadena conjugada. Si se comparan **1a** y **2**, los valores absolutos de $\mu\beta$ indican que la fuerza del dador decrece al pasar del piridilideno al piranilideno, por lo que el compuesto **2** se situaría más a la derecha en la curva de Marder, región C/D. Los mayores valores medidos en DMSO para **1b** y **1c** que para **1a**, confirman que los compuestos se colocarían en la región C en diclorometano, acercándose a la región D según aumenta la polaridad del disolvente, como en el caso del DMSO para el que se obtienen mayores valores absolutos. Se puede decir también, fijándonos en los compuestos **1b** y **6b** que el benzotiazol también es mejor dador que el piranilideno.

	$\mu\beta$ ($\times 10^{-48}$ esu)	$\mu\beta(0)$ ($\times 10^{-48}$ esu)		$\mu\beta$ ($\times 10^{-48}$ esu)	$\mu\beta(0)$ ($\times 10^{-48}$ esu)
1a	-360	-200	3c	1900	460
1b	-1070 (-1200)	-450 (-540)	4	5440	1370
1c	-3900 (-5960)	-1010 (-1860)	5a	1610	790
1d	-38000	-3200	5b	5940 (3040)	2080 (960)
2	-1150	-730	6a	(-820)	(-440)
3a	-210	-115	6b	(-4300)	(-1900)
3b	300 (-900)	120 (-370)	6c	(-5300)	(-2300)

Medidas en DMSO: Valores entre paréntesis ()

Tabla 3. 4. Hiperpolarizabilidades medidas en disolución de CH_2Cl_2 y DMSO de los compuestos con aceptor proaromático dicianotiazol.

Por otra parte, los compuestos **5** se sitúan en LHS de la curva de Marder, y son predominantemente neutros. Prueba de ello es el menor valor de $\mu\beta$ que se obtiene en DMSO, ya que el cromóforo se va aproximando al límite cianina, situándose por tanto entre las zonas B y C de la curva.

En cuanto a los compuestos de la serie **3**, los resultados en CH₂Cl₂ muestran un cambio de signo en $\mu\beta$ al pasar de **3a** a **3b**, lo cual indicaría que se ha sobrepasado el límite cianina desde RHS. El valor positivo y mayor de $\mu\beta$ para **3c** confirmaría el paso al LHS. Además, el valor para **3b** en DMSO se vuelve negativo, lo cual quiere decir que estos compuestos se sitúan en la zona B/C de la curva.

La incorporación de un ciclo de tiofeno en la cadena conjugada en el compuesto **4** mejora notablemente las propiedades ONL, respecto del compuesto **3c** análogo, de cadena lineal, situando el compuesto en la región B de la curva.

Por último, dado que no fue posible medir los compuestos **6** en CH₂Cl₂ debido a su escasa solubilidad, no se puede hacer una asignación a una zona concreta de la curva, aunque estarían entre la región D y E.

3.2.2. Merocianinas con grupo dador proaromático 1,3-ditiol-2-ilideno.

En este apartado, se añaden al estudio anterior otra serie de compuestos cuya característica común es que poseen el grupo dador 1,3-ditiol-2-ilideno al igual que los compuestos **3** y **4**. Sin embargo, incorporan diferentes aceptores que se enumeran a continuación: triciano furano, feniloxazolonas, iso foronas (con diciano y tiobarbiturico), y piranos (con diciano y tiobarbitúrico).

Se clasificarán los compuestos de manera que cada grupo tendrá un dador ditiol y aceptor común, variando dentro de ese grupo, los sustituyentes del aceptor y la longitud y naturaleza de la cadena conjugada.

3.2.2.1. Ditiolos con triciano furano como aceptor

En la Figura 3. 8 se muestran las estructuras de los compuestos que presentan ditiol como dador y triciano furano como aceptor⁶⁵. Asimismo, en la Tabla 3. 5 se presentan los resultados de las longitudes de onda máximas de absorción de los anteriores compuestos, así como los valores de $\mu\beta$ obtenidos mediante EFISH a 1.9 μm .

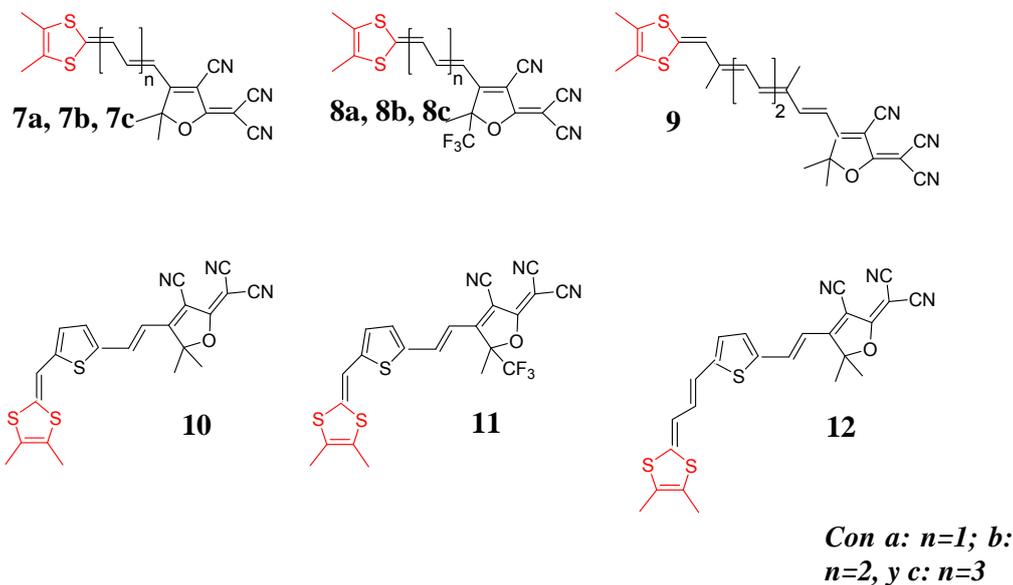


Figura 3. 8. Estructura química de los compuestos con grupo dador ditiol y aceptor tricianofurano.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
7a	600(h),653	664	1300	610
7b	678, 732	751	5560	1940
7c	721,835(h)	710, 869	16820	6170
8a	630(h),688	688	910	380
8b	711(h),791	789	5270	1360
8c	789(h),894	893	25800	2430
9	742,968(h)	-	31000	10370
10	723	711	5440	1980
11	793	815	11200	2850
12	716	691	5600	2100

Tabla 3. 5. Longitudes de onda de los máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en disolución de CH₂Cl₂ de los compuestos con grupo dador ditiol y aceptor tricianofurano.

Del análisis preliminar de los datos concernientes a las series **7** y **8**, se extrae que el alargamiento de la cadena conjugada conduce a desplazamientos batocrómicos y mejores propiedades ONL en la molécula. Asimismo, aunque los compuestos **8** sitúan

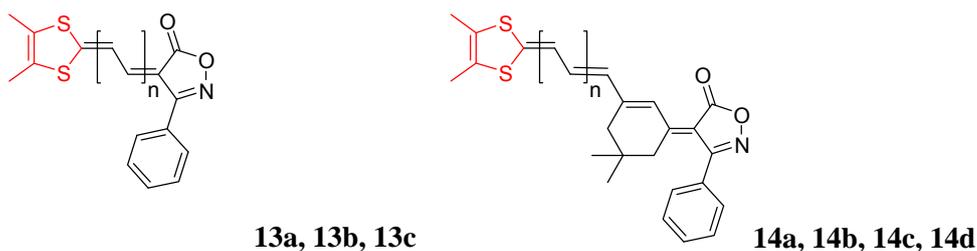
su λ_{\max} a menores energías, no se observa una mejoría de las propiedades al reemplazar los sustituyentes metilénicos del tricianofurano (TCF) por trifluorometilenos (TCF-CF₃), siendo el primero un aceptor más fuerte. Los compuestos **7** presentan solvatochromismo positivo, mientras que para los **8** éste es prácticamente nulo. Esto significa que el estado fundamental estará fuertemente polarizado y más cerca del límite cianina, situándose en la región B/C de la curva, por lo que la respuesta es menor que en los **7**. Para comprobar esto, se intentó medir el compuesto **8b** en DMSO, pero se descomponía, por lo que se utilizó dimetilformamida, que es un disolvente más polar que el diclorometano. El resultado fue de $\mu\beta = -800 \times 10^{-48}$ esu, lo que muestra que el cambio de disolvente hace que el compuesto atraviese el límite cianina y se defina como RHS. Se realizaron las medidas del compuesto no-fluorado análogo, **7b**, en DMF y DMSO, mostrando un descenso tal que $\mu\beta = 1500 \times 10^{-48}$ esu en el primero y $\mu\beta = 2900 \times 10^{-48}$ esu, en el segundo. Por lo tanto, estos compuestos serían LHS, y se situarían en la zona B de la curva de Marder. Sin embargo, compuestos similares con aceptor π -TCF, pero con diferente dador proaromático, pirid-4-ilideno, han sido calificados en la literatura como RHS⁶⁶. El compuesto **9** mostró el mayor $\mu\beta$ conocido para cromóforos basados en 1-3 ditiol⁶⁷.

Por último, es interesante comentar que al incluir el grupo tiofeno en la cadena conjugada, $\mu\beta$ disminuye claramente, como se puede ver al pasar de los compuestos **7c** al **10** y del **8c** al **11**. También se observa que apenas hay desplazamiento batocrómico en la absorción en ambos casos.

Finalmente, se puede realizar una comparación entre compuestos de los dos apartados 3.1.2.1 y 3.1.2.2. Se observa que **4** y **10** por una parte y **3** y **7** por otra, únicamente se diferencian en el grupo aceptor, tricianopirano y dicianotiazol. Los valores de $\mu\beta$ para **4** y **10** son muy similares, sin embargo $\mu\beta(0)$ es mayor para el compuesto **10**, puesto que su λ_{\max} de absorción está desplazada al azul. Ambos compuestos son LHS, pero posiblemente el compuesto **4** se sitúe en la región B/C y el **10** en la región A/B. En la otra pareja, los compuestos **3** están cerca del límite cianina, como se ha comentado anteriormente y los **7** presentan mayor $\mu\beta$. Por todo esto podemos decir que el tricianofurano se comporta como mejor aceptor de electrones que el dicianotiazol.

3.2.2.2. Ditiolos con feniloxazolona como aceptor.

El siguiente estudio comprende compuestos con grupo dador ditiol y aceptor feniloxazolona, con diferente longitud de cadena. Además, se analizará la repercusión de ciclar el espaciador mediante una isofoforona⁶⁸.



Con *a*: *n*=1; *b*: *n*=2, *c*: *n*=3 y *d*: *n*=0

Figura 3. 9. Estructura química de los compuestos con grupo dador ditiol y aceptor feniloxazolona.

Se presentan en la Tabla 3. 6 los resultados obtenidos, que se comentarán a continuación.

	$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\lambda_{\max}(\text{DMSO})$	$\mu\beta (\times 10^{-48} \text{ esu})$	$\mu\beta(0) (\times 10^{-48} \text{ esu})$
13a	547	520(h),553	250	153
13b	587,621(h)	598(h),637	1100	565
13c	633	646,726(h)	2193	1091
14d	622	632	719	382
14a	582(h),609	590(h),622	2750	1475
14b	606	624	4250	2229
14c	614	626	5539	2843

Tabla 3. 6. Longitudes de onda de los máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en disolución de CH_2Cl_2 de los compuestos con grupo dador ditiol y aceptor feniloxazolona.

Primero nos ocuparemos de las tendencias que se observan en la Tabla 3. 6 y posteriormente se analizará la eficiencia del aceptor feniloxazolona frente a otros aceptores.

Todos los compuestos presentan un solvatocromismo positivo al pasar de CH_2Cl_2 a DMSO, lo que está de acuerdo con los resultados positivos de $\mu\beta$, propios de moléculas LHS. Por otra parte, los **13** muestran desplazamiento batocrómico al aumentar la longitud de cadena. La tendencia al aumento de $\mu\beta$ con el alargamiento de la cadena también se cumple para ambos compuestos **13** y **14**.

El efecto de la inclusión de la isoforona puede estudiarse mediante la comparación entre compuestos con la misma longitud de la cadena conjugada, en este caso **13b** y **14d**, y por otra parte **13c** y **14a**. Cuando se pasa de cadena lineal a cíclica el desplazamiento del λ_{max} es casi nulo o negativo para el primer caso, así que no se puede extraer una tendencia clara. De hecho, para el primer caso, $\mu\beta$ disminuye y para el segundo aumenta.

3.2.3. Merocianinas con dadores proaromáticos derivados del grupo pirano.

Los compuestos de este estudio se agruparán de manera que en el primer bloque, el derivado de pirano actúa como dador de electrones, en el segundo como espaciador, y en el tercero como las dos cosas simultáneamente.

3.2.3.1. Como dador de electrones

En el siguiente grupo de compuestos, se presentan estructuras que contienen al 4-H-piran-4-ilideno como grupo dador proaromático y diferentes grupos aceptores y longitudes de cadena conjugada⁶⁹, como se ve en la Figura 3. 10.

Los resultados de absorción máxima y de $\mu\beta$ en disolución de diclorometano se presentan en la Tabla 3. 7. En dicha tabla se observa que, los máximos de absorción muestran un desplazamiento al rojo según se alarga la cadena poliénica, como hemos observado hasta ahora en todas las familias. Además este desplazamiento batocrómico va acompañado de un aumento de la respuesta ONL en todos los casos, excepto al pasar de **15a** a **15b**. El solvatocromismo, es en general muy pequeño. Para **17** y **19** es muy pequeño y positivo, sin embargo en **18** es relativamente grande y negativo. En las series **15** y **16** se observa que para los cortos el solvatocromismo es pequeño y negativo. No obstante, cuando se alarga la cadena es positivo porque el carácter cianina disminuye al aumentar la longitud de conjugación.

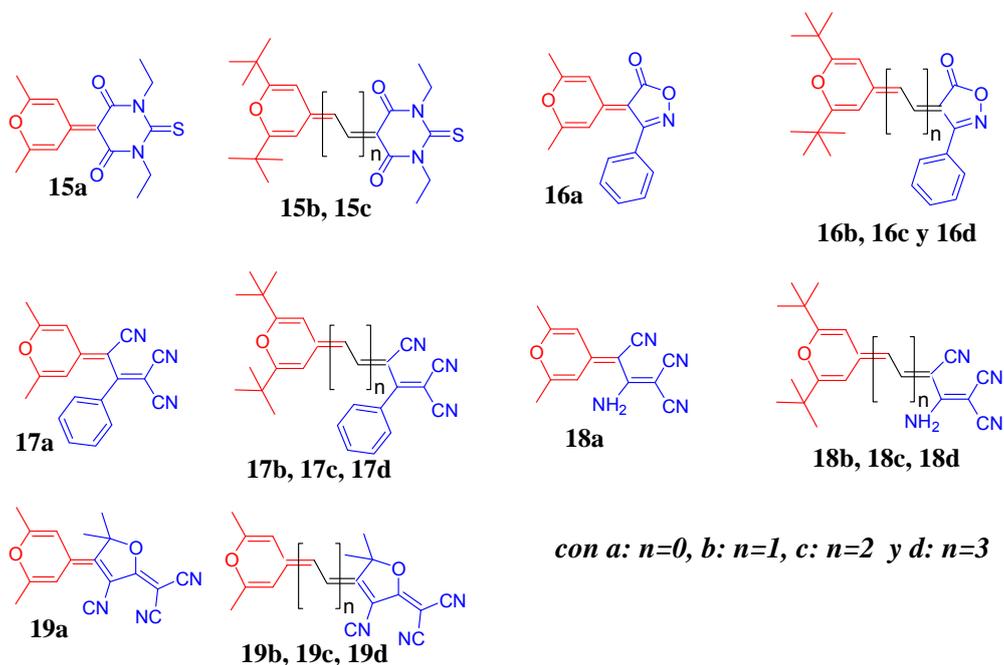


Figura 3. 10. Estructuras químicas de los compuestos con dadores derivados del grupo pirano.

Las estructuras más largas dan valores de $\mu\beta$ positivos y elevados, lo que las sitúa en la región B de la curva de Marder. Por otro lado, las cadenas más cortas mantienen una importante contribución zwitteriónica que hace que se acerquen o sobrepasen el límite cianina situándose en la región C. La longitud de onda del máximo decrece aproximadamente con la fuerza del aceptor de la siguiente manera $19 > 17 > 18 \cong 15 \cong 16$.

El interés de la comparativa entre las series **17** y **18** reside en la sustitución del grupo aceptor, es decir, en los compuestos **17** el grupo aceptor triciano tiene un fenilo, sin embargo, en los **18** presenta una amina, que es un grupo dador de electrones más fuerte. La sustitución del fenilo por la amina da lugar a un claro desplazamiento hipsocrómico del λ_{\max} de absorción, y a una clara disminución de la respuesta ONL.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
15a	392(h), 409	407	-50	-40
15b	501, 530	502, 530	-90	-60
15c	584, 628	585, 627	600	30
16a	397	396	- ^a	-
16b	498, 530	502, 529	100	64
16c	579, 623	583, 626	740	380
16d	610(h), 654, 715	663, 725	3500	1320
17a	455	460	60	40
17b	535, 568, 601(h)	536(h), 570, 600(h)	210	120
17c	629, 678	629(h), 678	1550	670
17d	719, 787	718(h), 782	7500	2000
18a	382	358	25	20
18b	506, 532	485	190	120
18c	584, 625	552, 603(h)	705	360
18d	643, 719	558, 713(h)	2650	980
19a	513	517	140	90
19b	592, 639	595, 637	630	310
19c	675, 740	680, 739	4500	1520
19d	688(h), 753, 841	763, 847	17400	3110

^aLas intensidad de la respuesta ONL de la disolución no es distinguible de la del disolvente.

Tabla 3. 7. Longitudes de onda de los máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en disolución de CH₂Cl₂ de los compuestos con grupo dador pirano.

Finalmente, con todos los compuestos estudiados podemos comparar la efectividad del grupo pirano como dador con la del ditiol. Los compuestos **13** y **7** comparten grupos aceptores feniloxazolona con **16** y tricianopirano con **19**, respectivamente. Como se puede ver el ditiol da lugar a valores de $\mu\beta$ mucho mayores, y se ponen de manifiesto las limitaciones del pirano como dador.

3.2.3.2. Como espaciador

En la siguiente serie de compuestos, el grupo piranilideno se comporta estrictamente como un espaciador. Se proponen diferentes geometrías en 1D (dador-aceptor) y 2D (dador-aceptor-dador) en forma de V con múltiples dadores y aceptores colocados de diferente forma, con objeto de investigar el compromiso respuesta ONL-transparencia⁷⁰. Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, los espaciadores poliénicos lineales presentan una estabilidad térmica y fotoquímica limitada. Las estructuras, 1D y 2D que se combinan con varios grupos aceptores, se representan en la Figura 3. 11.

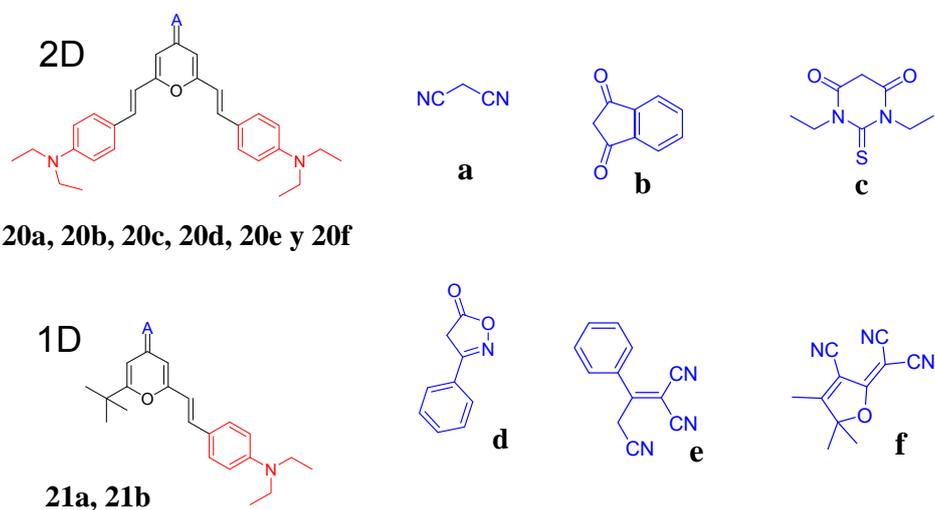


Figura 3. 11. Estructuras químicas de los compuestos con grupo dador pirano

En este punto, hay que recordar que mediante el experimento de EFISH sólo se tiene acceso a una parte de la respuesta ONL, ya que medimos el producto escalar del momento dipolar de la molécula en el estado fundamental por la parte vectorial del tensor hiperpolarizabilidad de primer orden β (o proyección de $\vec{\beta}$ en la dirección del momento dipolar). En las moléculas 2D, puede haber componentes del tensor de segundo orden importantes que no sean paralelas al momento dipolar μ .

Los resultados de absorción de la respuesta ONL se recogen en la Tabla 3. 8. Todos los compuestos muestran solvatocromismo positivo, y parece que el paso de 1D a 2D desplaza la banda hacia el rojo. El orden que siguen las longitudes de onda de los máximos de absorción es **20f** > **20c** > **20e** > **20d** > **20b** > **20a**. La estructura con grupo

aceptor triciano furano es la que presenta la absorción más desplazada al rojo, pero hay que tener en cuenta que el compuesto dispone de un doble enlace adicional respecto al resto. El derivado más eficiente es el **20e**, que contiene al triciano fenilo como grupo aceptador seguido de **20d** y **20f**, que apenas presentan diferencias. Experimentalmente, tampoco es posible distinguir entre los compuestos **20a**, **20b**, y **20c**. De hecho, en los compuestos lineales análogos **21a** y **21b** no se establece ninguna diferencia entre la contribución de los grupos diciano e indanodiona.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
20a	492	498, 557(h)	1440	990
20b	526	535	1570	1010
20c	530, 598(h)	541, 618(h)	1500	945
20d	533	540	2300	1455
20e	589	598	3000	1700
20f	649	654	2200	1045
21a	478	498	890	625
21b	500	433	900	585

Tabla 3. 8. Longitudes de onda de los máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en disolución de CH₂Cl₂ de los compuestos con grupo dador grupo pirano como espaciador.

Por otra parte, parece ser que los compuestos en 2D, en forma de V muestran un desplazamiento al rojo respecto de sus estructuras homólofas en 1D, dando lugar, a su vez a mejores resultados en ONL. Los resultados obtenidos parecen indicar que el grupo piranilideno funciona como un espaciador poliénico y no como un grupo auxiliar dador.

3.2.3.3. Como dador y espaciador simultáneamente.

Continuando con el estudio de la incorporación de derivados de pirano a cromóforos para ONL, se presentan en la Figura 3. 12 un grupo de moléculas en las que este grupo aparece en dos posiciones distintas, en una actuando como espaciador y en la otra con carácter dador, dando lugar a estructuras 1D y 2D⁷¹.

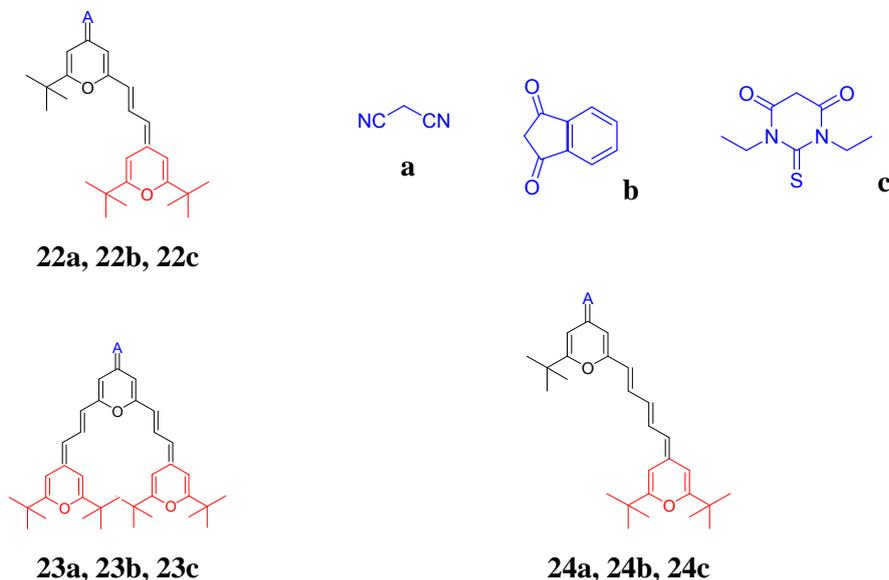


Figura 3. 12. Estructuras químicas de los compuestos con grupo dador y espaciador pirano

En el anterior apartado, se observó en dos ejemplos que los compuestos en 2D con un grupo dador más daban lugar a mayores $\mu\beta$ que sus análogos lineales con un solo grupo dador. En el caso que nos ocupa (Figura 3. 9), como veremos a continuación, la diferenciación no está tan clara. Los resultados de absorción indican que el paso de dos dobles enlaces en la cadena poliénica lineal a tres (de **22** a **24**) produce un claro desplazamiento batocrómico del máximo, como hasta ahora ha sucedido al alargar la cadena. El alargamiento de cadena mediante la incorporación del grupo pirano en el espaciador, da también como resultado un desplazamiento al rojo, aunque en este caso es mucho más leve. Por otra parte, el aumento de la fuerza del aceptor **c**>**b**>**a** conlleva un desplazamiento a menores energías del máximo de absorción. Todos los compuestos muestran solvatocromismo positivo al pasar de diclorometano a un disolvente más polar como es el DMSO.

En cuanto a las propiedades ONL, no se observa la tendencia esperada al aumentar la fuerza del grupo aceptor en ninguno de los tres tipos de compuestos, ya que los **b**, con indanodiona muestran el menor valor de $\mu\beta$. El grupo tiobarbitúrico se comporta como mejor aceptor que el diciano, dando lugar a mayores valores de $\mu\beta$. Dado que la aproximación al modelo de dos niveles es válida únicamente para compuestos dipolares tipo varilla, con una única transición de baja energía, los valores

de $\mu\beta(0)$ para los compuestos **22**, serán únicamente aproximados. Las características de los espectros de absorción para los compuestos **23** impiden dar una estimación del valor de los $\mu\beta(0)$ correspondientes. La adición de un doble enlace en la cadena conjugada lineal dobla la respuesta ONL, sin embargo, los compuestos 2D (**23**) presentan valores experimentales de $\mu\beta$ menores que los lineales de igual longitud de espaciador **24**. Los resultados son incluso peores, excepto para **23c**, que para los compuestos lineales con un doble enlace menos.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
22a	519, 558(h)	526	1070	700
22b	547, 557(h)	559	860	530
22c	587	593	1160	650
23a	522, 574(h)	527, 582(h)	900	-
23b	552, 614(h)	560, 631(h)	670	-
23c	552, 633	561, 658	1500	-
24a	543	555	2630	1633
24b	572	587	1600	932
24c	602	619	2530	1370

Tabla 3. 9. Máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en CH₂Cl₂ de los compuestos con grupo dador y espaciador pirano.

En el apartado anterior (pirano como espaciador) al comparar compuestos 1D con 2D nos encontrábamos con el fenómeno contrario. Así, al pasar de los compuestos **21** (1D) al **20** (2D) se obtenía un aumento de la respuesta ONL. Por otra parte, si comparamos los compuestos lineales con diferentes dadores, dietilanilina (**20**) y piranilideno (**22**), el carácter dador parece ser muy similar. Sin embargo, al comparar ambos cromóforos en forma V, **20** y **23**, se obtienen mucho mejores valores de $\mu\beta$ para la dietilienanilina.

Estas discrepancias tienen su origen en el carácter claramente bidimensional de la respuesta NLO de estos compuestos. Se pone por tanto de manifiesto la conveniencia de realizar otro tipo de medidas que dan acceso a otras componentes del tensor hiperpolarizabilidad. Por ejemplo, los cálculos realizados por el grupo del Prof. Garín, mediante CPHF y TDDFT^{70,71} revelan la importancia de los valores de las componentes β_{zzz} “diagonal” y β_{zyy} “off-diagonal”.

3.2.4. Merocianinas con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano.

En el siguiente grupo de moléculas, se hará un estudio comparativo entre diferentes espaciadores ciclados: isoforona, pirano y dihidropirano. A su vez, se analizará el efecto de 3 diferentes grupos dadores: dietilanilina, terbutilpirano y ditiol, y dos aceptores: tiobarbitúrico y diciano^{64a}.

En la presentación de los resultados, hemos agrupado los compuestos que trataremos según el grupo espaciador, de la siguiente manera:

Con espaciador isoforona: **25ai**, **25aii**, **25bi**, **25bii**, **25ci**, **25cii**

Con espaciador pirano: **26ai**, **26aii**, **26bi**, **26bii**, **26ci**, **26cii**

Con espaciador dihidropirano: **27ci**, **27aii**

a, **b** y **c** son los diferentes grupos dadores y **i** y **ii** los aceptores, tal y como se muestra en la Figura 3. 13.

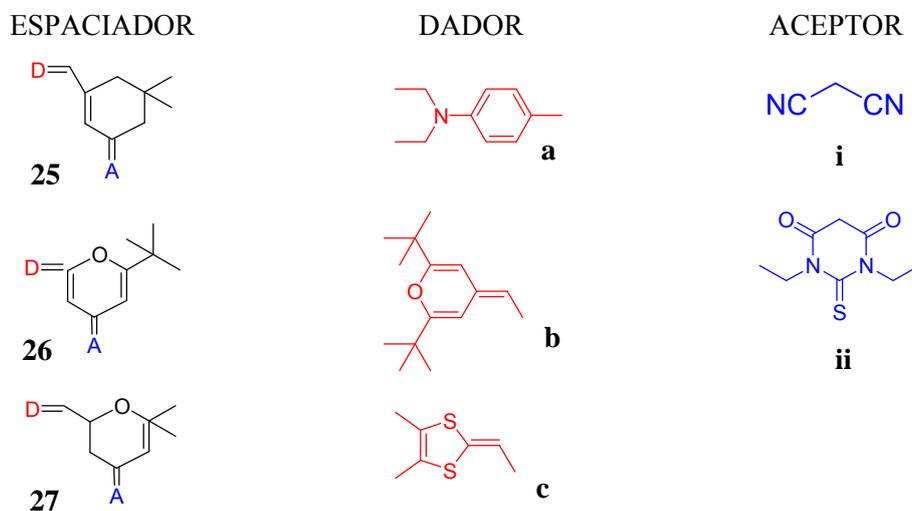


Figura 3. 13. Estructuras de los compuestos con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano

Como se puede observar en la Tabla 3. 9 el compuesto **26ai** es el mismo que el **21a** que se estudió en el anterior apartado.

Los resultados del máximo de absorción para dos disolventes diferentes, así como los valores de la $\mu\beta$ obtenidos mediante EFISH se recogen en la Tabla 3. 10.

Todos los compuestos presentan solvatocromismo positivo. Los cromóforos con isoforona (**25**) muestran un desplazamiento a menores energías del máximo de absorción respecto a los piranos (**26** y **27**) en ambos disolventes. Entre estos últimos los dihidropiranos (**27**) muestran a su vez un desplazamiento batocrómico respecto a los piranos (**26**).

En cuanto a la respuesta ONL, las merocianinas con espaciador isoforona presentan valores de $\mu\beta$ mayores que los que contienen pirano. Dado que estos últimos resisten temperaturas más elevadas, parecería interesante explorar la hiperpolarizabilidad resultante de los mismos compuestos con el espaciador dihidropirano. Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 3. 10, las moléculas **27** mejoran muy poco los resultados obtenidos con el espaciador pirano.

	$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\lambda_{\max}(\text{DMSO})$	$\mu\beta (\times 10^{-48} \text{ esu})$	$\mu\beta(0) (\times 10^{-48} \text{ esu})$
25ai	519	538	1150	750
25bi	561	579	1430	850
25ci	560	569	1590	950
25aii	594	620	2500	1410
25cii	638	661	2315	1135
26ai	478	498	890	625
26bi	519, 558(h)	526	1070	698
26ci	518	530	570	370
26aii	537	553	1220	765
26cii	575	585	1080	625
27ai	516	529	1040	682
27bi	565, 605(h)	616	1000	590
27aii	599	570, 614(h)	1850	1010

Tabla 3. 10. Máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en CH_2Cl_2 de los compuestos con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano

El cambio de grupo aceptor de diciano (i) a tiobarbitúrico (ii) es beneficioso en todos los casos, dando $\mu\beta$ mayores en todas las parejas: **25aii**>**25ai**, **26aii**>**26ai**, **25cii**>**25ci**, **26cii**>**26ci** y **27aii**>**27ai**. En cuanto a los grupos dadores, a pesar de que parece que el grupo dietilenanilina es mejor dador que el ditiol, esto no se cumple para el compuesto con isoforona y diciano (**25ai**), por lo que no se puede extraer una tendencia clara. Por otra parte, el dador pirano ofrece resultados similares o superiores al diciano.

3.2.5. Merocianinas con espaciadores con tiofeno (efecto del alargamiento de la cadena por ambos lados)

En el siguiente grupo de moléculas se analizan merocianinas ONL con espaciadores poliénicos que contienen el tiofeno. Además de un estudio de diferentes dadores y aceptores, se incluye el análisis de la influencia de la topología del alargamiento de la cadena poliénica espaciadora. Las estructuras de las moléculas se presentan en la Figura 3. 14.

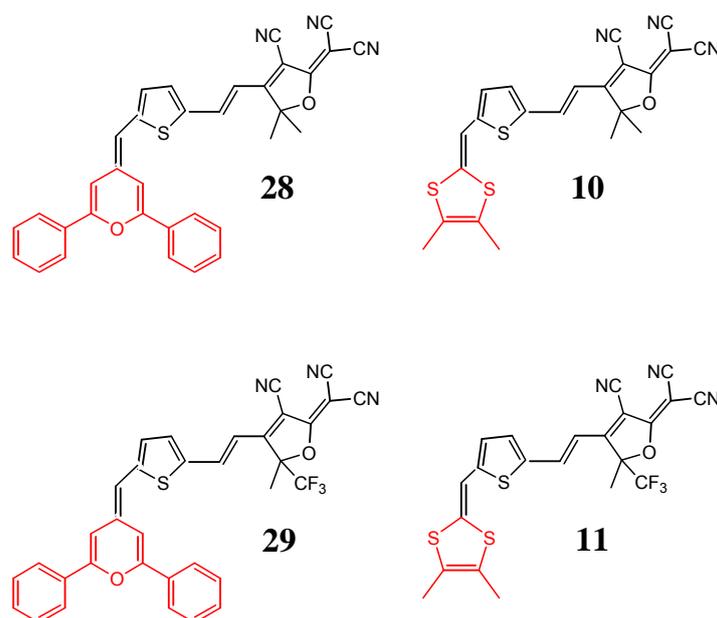


Figura 3. 14. Estructuras químicas de los compuestos con espaciadores tiofeno, diferentes grupos dadores y aceptores e igual longitud de cadena.

En primer lugar, se hará un estudio comparativo entre dos grupos aceptores, TCF y TCF-CF₃, ya que son los que han dado lugar a compuestos con los valores de $\mu\beta$ más elevados. En el apartado 3.1.2.2. de este Capítulo III, se vio que dicha sustitución apenas influía en las propiedades ONL, sin embargo, existen publicaciones que afirman que el trifluorometileno mejora de manera notable las propiedades ONL (Adv. Mat. 2003, 15,7-8,603-607). En cuanto a los grupos dadores, tendremos, difenilpirano y ditiol por ahora.

Como se puede observar, algunas de estas estructuras (**10** y **11**) formaban parte del estudio presentado en el apartado “Merocianinas con grupo dador proaromático 1,3-ditiol-2-ilideno”.

En la Tabla 3. 11 se resumen los valores obtenidos para los máximos de absorción y las hiperpolarizabilidades moleculares de las anteriores moléculas.

Los compuestos con triclanofurano, **28** y **10**, muestran solvatocromismo negativo o nulo, lo cual significa que estarán cerca del límite cianina, sin embargo, cuando se realiza la sustitución con el trifluorometileno, **29** y **11**, el solvatocromismo es claramente positivo, y $\mu\beta$ aumenta hasta el doble de su valor. Además los valores para el grupo dador difenilpirano, **28** y **29**, son superiores a los alcanzados por los compuestos con ditiol, **10** y **11**.

	$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\lambda_{\max}(\text{DMSO})$	$\mu\beta (\times 10^{-48} \text{ esu})$	$\mu\beta(0) (\times 10^{-48} \text{ esu})$
28	708	708	6790	2630
10	723	711	5440	1980
29	827	847	13600	2735
11	793	815	11200	2850

Tabla 3. 11. Máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en CH₂Cl₂ de los compuestos con espaciador tiofeno, diferentes dadores y aceptores e igual longitud de cadena.

Se amplía el estudio con compuestos que presentan la misma estructura que los anteriores salvo que el espaciador incluye un doble enlace más, como se muestra en la Figura 3. 15. En dicha Figura se muestra que la longitud del espaciador es igual en todos los cromóforos, pero el alargamiento de la cadena poliénica sucede por el lado del aceptor en **30**, **31** y **32** y por el lado dador en **12**, **33** y **34**.

En la Tabla 3. 12 se expone la influencia de estas diferencias de diseño en las propiedades ONL y en las longitudes de onda máximas de absorción. Según estos resultados, el solvatocromismo para los compuestos con grupo difenil pirano es claramente positivo, mientras que para el **12** y **33**, con ditiol parece negativo, lo que los situaría más cerca del límite cianina (región C de la curva de Marder), y da lugar, de nuevo, a valores de $\mu\beta$ menores que en el caso del difenilpirano. Se comprueba además, al igual que en los compuestos de cadena corta, que el aceptor más eficiente sería el TCF-CF₃, ya que $\mu\beta$ para **31** y **34** alcanzan valores mayores del doble que **30** y **33**.

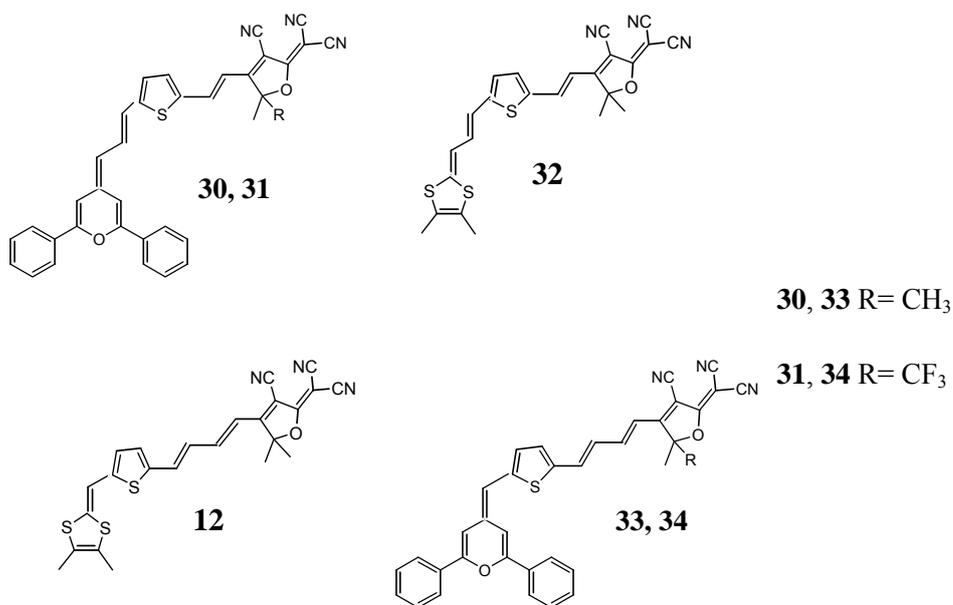


Figura 3. 15. Estructuras químicas de los compuestos con espaciador tiofeno con la cadena poliénica alargada a ambos lados del mismo.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
30	739	742	11940 ^a	4052
31	845	857-951	35000 ^a	6040
32	716	691	5600	2100
12	719	-	12076	4469
33	734	703	17300 ^a	6000
34	827-903	842-944	37300 ^a	7500

^avalores corregidos asumiendo la absorción a 954 nm

Tabla 3. 12. Longitudes de onda para el máximo de absorción y valores de la hiperpolarizabilidad en disolución de CH₂Cl₂ de los compuestos con espaciador tiofeno con la cadena poliénica alargada a ambos lados del mismo.

Tanto en los compuestos con ditioles (**32** y **12**) como en los que tienen como dador el difenilpirano (**30**, **31**, **33** y **34**), el alargamiento del espaciador por el lado del aceptor, **30**, **31** duplica el valor de $\mu\beta$ respecto al mismo compuesto alargado por el dador, **33** y **34**.

Globalmente, el resultado más elevado hasta ahora sería el del compuesto **34**, alargado por el aceptor (TCF-CF₃) y con difenilpirano como grupo dador. Es necesario comentar que los valores de $\mu\beta$ para **30**, **31**, **33** y **34** se ven afectados por la absorción que presentan estas moléculas a 954 nm, se han medido disoluciones muy diluidas y se han tenido en cuenta los coeficientes $\alpha_{2\omega}$, siendo el caso **34** donde mayor corrección se debe hacer. La proximidad de la banda de absorción tiene un efecto resonante por el cual, la respuesta ONL sería muy grande a la longitud de onda del experimento (954 nm). Habitualmente, esto se corrige utilizando el modelo a 2 niveles y la longitud del máximo de absorción, sin embargo, esta corrección no permite obtener valores fiables de $\mu\beta(0)$.

Para comprobar que el alargamiento por el aceptor da mejores resultados, se midieron otras estructuras con difenilpirano como grupo dador y diferentes grupos aceptores menos eficientes, como son el tiobarbitúrico y el triclanofenilo. Estos compuestos se detallan en la Figura 3. 16.

En la Tabla 3. 13 se recogen las propiedades ONL medidas en disolución de diclorometano de estas moléculas

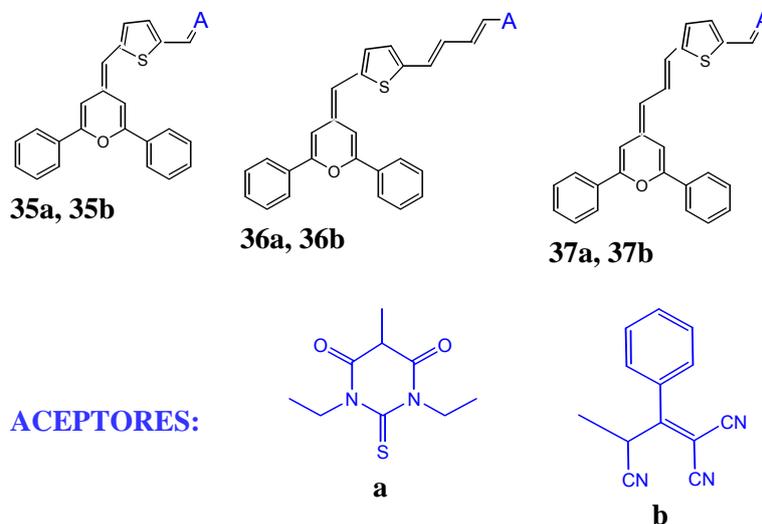


Figura 3. 16. Estructuras químicas con espaciador tiofeno y alargamiento de la cadena poliénica a ambos lados del mismo, que contienen difenilpirano como grupo dador.

El solvatocromismo es positivo para todos los compuestos, y bastante pequeño. El cambio de aceptor de tiobarbitúrico a tricianofenilo (de **a** a **b**) desplaza la banda al rojo en los tres casos del estudio, y los valores de $\mu\beta$ son mayores para este último caso. En ambos casos, el alargamiento de la cadena provoca un desplazamiento batocrómico y una mejora notable en la respuesta no lineal (**36,37**>**35**). De nuevo, se observa que el alargamiento por el lado del aceptor aumenta el valor de $\mu\beta$ al doble, de acuerdo con los corrimientos anteriormente observados en absorción y confirmando la tendencia descrita para los compuestos con ditiol y difenilpirano como dadores.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ ($\times 10^{-48}$ esu)	$\mu\beta(0)$ ($\times 10^{-48}$ esu)
35a	644	646	1380	670
35b	676	677	2900	1260
36a	688	696	3350	1400
36b	731	626	8500	2990
37a	668	679	3130	1400
37b	715	717	6900	2600

Tabla 3. 13. Máximos de absorción e hiperpolarizabilidades en CH₂Cl₂ de los compuestos con espaciador tiofeno, dador difenilpirano y diferentes alargamientos de cadena.

3.3. Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes del estudio molecular que se ha presentado en este Capítulo III.

La obtención de los valores de $\mu\beta$ mediante EFISH para dos longitudes de onda diferentes en estudio molecular de compuestos que contienen el grupo azobenceno, dio como resultado una buena concordancia de los valores de $\mu\beta(0)$. Este resultado acredita la validez del modelo a dos niveles para este tipo de compuestos dipolares de estructura tipo varilla. Los resultados obtenidos para diferentes grupos dadores y aceptores revelan los beneficios de aumentar la fuerza de dichos grupos en este tipo de estructuras. Por otra parte, la formación de estructuras 2D, mediante el alargamiento de estas estructuras mediante polienos aromáticos en el extremo aceptor conduce a valores de $\mu\beta$ ligeramente superiores.

En cuanto al conjunto de merocianinas estudiadas, en general, se puede decir que el carácter proaromático, tanto del grupo dador, como del grupo aceptor introducen una considerable mejora en las propiedades.

El alargamiento de la cadena espaciadora también ha dado resultados positivos durante todo el estudio en cuanto a que aumenta la eficiencia de la respuesta no lineal, aunque también da lugar a desplazamientos batocrómicos. En el apartado que comprende las merocianinas con dicianotiazol se observó que este alargamiento situaba a las moléculas cada vez más cercanas a la región D de la curva de Marder, obteniéndose valores negativos de $\mu\beta$ muy elevados. Se analizó el solvatocromismo de estas moléculas relacionándolo con el valor de $\mu\beta$. Por otra parte, la sustitución por diferentes grupos dadores, da lugar a un salto hacia la región B/C de la respuesta no lineal. Apenas se encuentran referencias bibliográficas donde se explore la zona de la curva RHS, y de ahí su interés. Además de la longitud de la cadena espaciadora, también se ha estudiado sus diferentes morfologías. Por una parte, aunque es conocido que el paso de una cadena poliénica lineal a una cíclica mejora la estabilidad frente a degradaciones termo o fotooxidativas, no se puede extraer una tendencia clara en cuanto a la respuesta no lineal, ya que ésta no sólo depende de la estructura del espaciador. Así, hemos visto casos en los que la inclusión de un grupo tiofeno disminuye $\mu\beta$ y otros en los que la isoforona modifica $\mu\beta$ en ambos sentidos. Por el contrario, la inclusión de derivados del piranilideno como dador y espaciador simultáneamente, proporciona estructuras 2D que presentan una notable mejora en la

respuesta ONL. Si se compara el espaciador derivado del pirano con la isoforona, las moléculas que contienen esta última ofrecen una mayor respuesta ONL, pero su estabilidad térmica es claramente inferior. Se midieron también moléculas con espaciador dihidropirano, que sería una especie intermedia entre las dos últimas, a la espera de que las propiedades también fueran intermedias, sin embargo, los resultados para $\mu\beta$ fueron muy similares al grupo pirano. Por último, se ha comprobado también, que el alargamiento de la cadena poliénica espaciadora por el lado del grupo aceptor mejora de manera ostensible la respuesta ONL en los compuestos de las series con tiofeno en la cadena conjugada.

En lo referente a grupos aceptores, se comprobó que el tricianofurano sustituido con trifluorometileno es el que mejores resultados ofrece. En el apartado de merocianinas ditiol como dador no se observó ninguna mejora en este sentido, no obstante, se comprobó que los compuestos se hallaban en la región B/C, dado que un cambio a disolvente más polar dio como resultado valores negativos de hiperpolarizabilidad. Sin embargo, en el apartado de merocianinas con tiofeno en el espaciador, para los compuestos en los que el espaciador se alarga por el lado del aceptor, la molécula resultante da lugar a la mayor respuesta positiva, medida en esta tesis. El efecto que causa el cambio de sustituyente en el grupo aceptor también fue estudiado, reemplazando un grupo aromático por uno dador de electrones, que dio lugar a un resultado más bajo de $\mu\beta$.

En cuanto a los grupos dadores, se realizó un estudio del efecto de una variedad de estos en diferentes estructuras moleculares. Se concluye que los mejores resultados en cuanto a $\mu\beta$ se obtienen con el difenilpirano.

Finalmente, dada la gran estabilidad y buena respuesta que ofrecieron los compuestos con grupo tiofeno en la cadena conjugada alargada por el lado del grupo aceptor, fueron seleccionados para ser incorporados a polímeros de elevada T_g , y se han comenzado los estudios en sistemas “guest-host”. Asimismo, se prepararon polímeros, concretamente Policarbonatos de cadena lateral con algunos de estos compuestos, concretamente con el **28** que contiene difenilpirano y tricianofurano, pero dicho estudio no se recoge en esta memoria dado su carácter preliminar.

Capítulo IV

Películas delgadas de azopolímeros

En este Capítulo de la memoria se describirán las propiedades ópticas lineales y no lineales de películas delgadas que se preparan a partir de varios azopolímeros cristal líquido, con diferentes grupos dadores. Inicialmente, se caracterizarán las muestras recién preparadas, mediante medidas de índices de refracción y absorción óptica. Se someterá a estas películas a diversos tratamientos tanto de calentamiento como de irradiación con luz, siguiendo la evolución de dichas propiedades, para analizar el orden que adquieren los cromóforos. El orden no centrosimétrico se induce mediante la aplicación de una descarga eléctrica en corona y la respuesta no lineal se analizará a partir de las medidas de generación de segundo armónico (GSA). Se analizará además la influencia en dicha respuesta de los tratamientos previos con luz y temperatura. Asimismo, se propondrán métodos de optimización de la señal de segundo armónico de estos materiales, y se analizará tanto la estabilidad tanto temporal como térmica de la señal de segundo armónico como la térmica.

Comenzaremos por presentar en primer lugar los resultados correspondientes a los homopolímeros para, en un segundo bloque, analizar el comportamiento de copolímeros con diferente contenido de azocromóforo en la cadena lateral.

4.1. Homopolímeros.

El polímero cristal líquido (PCL) en el que se centra esta parte del estudio es un polimetilacrilato que tiene como cadena lateral la unidad mesógena, que se compone de un grupo dador piperacina unido al aceptor ciano mediante el grupo azobenceno. Esta ramificación lateral se acopla al polímero de manera covalente a través de una

cadena alifática flexible compuesta por seis metilenos. A lo largo de este trabajo se hará referencia a este material como Pol-PZ-CN. A efectos comparativos, se llevó a cabo un estudio paralelo sobre un PCL conocido, con idéntica estructura salvo por el grupo dador, que en este caso es oxígeno. Este material será designado como Pol-O-CN. Se sintetizaron dos polímeros más a partir de los azomonómeros con grupos aceptores nitro y diciano, que se caracterizaron en el Capítulo III. Sin embargo, el bajo peso molecular alcanzado en la síntesis, así como la baja solubilidad del Pol-PZ-NO₂ y Pol-PZ-DCN no permitió la preparación de películas de calidad para el estudio de las propiedades ópticas.

Las estructuras químicas de los polímeros del estudio, por tanto, son las que se muestran en la Figura 4.1.

Ambos PCLs incorporan un grupo aceptor de electrones relativamente fuerte, el CN, y un grupo dador diferente en cada caso.

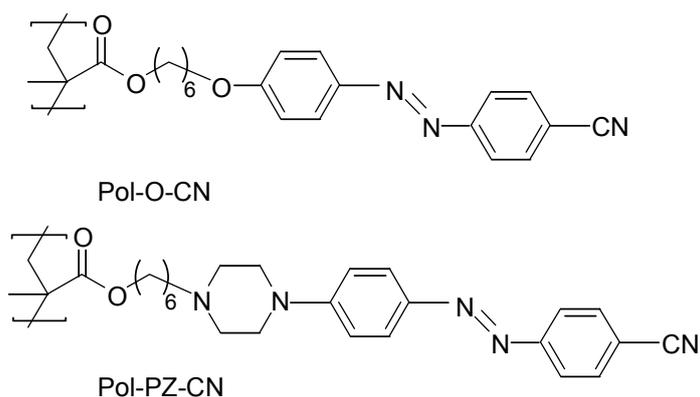


Figura 4. 1. Estructuras químicas de los azopolímeros del estudio

El grupo piperacina del Pol-PZ-CN presenta un mayor carácter dador de electrones que el O, que contiene el Pol-O-CN, lo que determina la mayor respuesta no lineal macroscópica del primero.

La caracterización térmica de ambos polímeros se muestra en la Tabla 4. 1. La temperatura de transición vítrea, tal y como se observa en la Tabla, es mayor para el Pol-PZ-CN, lo que se traduce en una mayor resistencia mecánica y térmica de este material frente al Pol-O-CN. Además, ambos presentan comportamiento de cristal

líquido termotrópico, con fases esmécticas. Por otra parte, el polímero Pol-PZ-CN se degrada a altas temperaturas antes de llegar al estado isotrópico, mientras que para el Pol-O-CN sí que se observa la transición a un estado isotrópico.

Polímero	TGA Temperatura de descomp. (°C) ^a	Transiciones de fase, °C ^b
Pol-PZ-CN	245	g 77 Sm _A 114/descomp t>200
Pol-O-CN	280	g 56 Sm _A 163 I/descomp t>200

^a Descomposición detectada mediante la curva termogavimétrica.

^b Datos correspondientes al primer barrido de temperatura.

Tabla 4. 1. Propiedades térmicas de los azopolímeros del estudio.

4.1.1. Estudio óptico

4.1.1.1. Caracterización de las películas recién preparadas.

Se prepararon películas del polímero Pol-PZ-CN de espesor 0.6 μm aproximadamente, mediante evaporación libre en disolución de diclorometano sobre sustratos de cuarzo.

El espectro de absorción de una disolución de Pol-PZ-CN y de una película recién hecha se muestran en la Figura 4. 2.

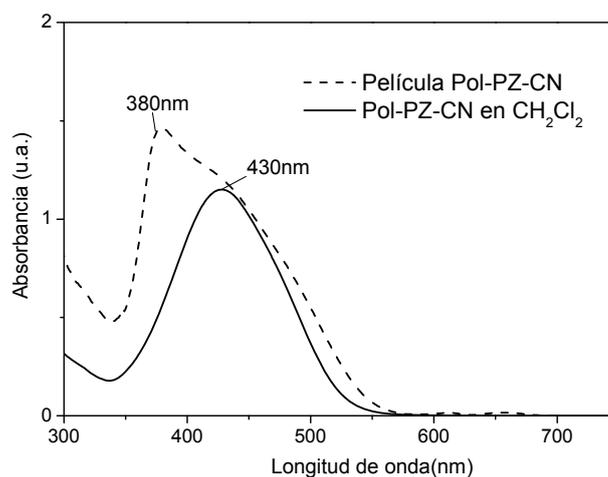


Figura 4. 2. Espectros de absorción del polímero Pol-PZ-CN en disolución de diclorometano y en forma de película recién preparada, en incidencia normal con luz no polarizada.

En ambos espectros se observa una banda ancha, pero de forma notablemente diferente y desplazada una respecto a la otra. La banda medida en disolución es más simétrica, con el máximo en torno a 430 nm. Como se explicó en el Capítulo I, se corresponde con la absorción característica de compuestos tipo *pseudoestilbeno*, en los que las bandas de las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ de los isómeros *trans*, aparecen solapadas. Dado que la disolución es muy diluida, puede esperarse que esa banda corresponda mayoritariamente a los azocromóforos, esencialmente aislados. Por el contrario, en el caso de las películas es evidente el solapamiento de varias bandas, con el pico más intenso en torno a 380 nm. La forma que se observa en la Figura 4. 2 es característica de sistemas en los que hay agregación. En concreto, varios autores han relacionado espectros de absorción similares (con el pico en la zona de alta energía) con una presencia importante de agregados tipo H, descritos en el Capítulo I⁴³. Aunque no sea correcto hablar de desplazamientos globales de la absorción, puesto que se trata de bandas complejas, la existencia de agregados H tiene como efecto la extensión de la absorción hacia mayores energías⁷². Por otra parte, la presencia de agregados J, que absorben a longitudes de onda mayores que los cromóforos aislados, podría explicar el ensanchamiento que se observa igualmente hacia el lado de menor energía, debido a que ambos espectros están compuestos por bandas complejas, que son resultado de las transiciones electrónicas de diferentes especies con distinta fuerza del oscilador, azobencenos aislados y agregados, de diferente naturaleza.

En la Figura 4. 3 se propone una posible deconvolución del espectro complejo, que, en este caso estaría compuesto por tres bandas que corresponderían a las diferentes especies de azobencenos, aislados y agregados. Se observa en la misma, que para una cierta proporción entre las especies existentes, la suma de las tres bandas que se proponen reproducen bien los datos experimentales. Esto ha sido utilizado por varios autores para analizar cualitativamente la evolución de la banda de absorción cuando las películas son sometidas a diferentes tratamientos que modifican la agregación.

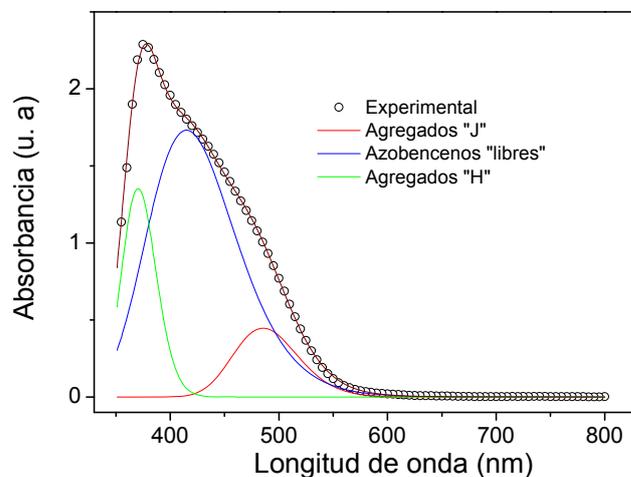


Figura 4. 3. Posible deconvolución del espectro de absorción de una película recién preparada.

En la Figura 4. 4 a modo comparativo con el material Pol-PZ-CN, se muestra el espectro de absorción para una disolución y una película de Pol-O-CN. Como se observa en esa Figura, al sustituir el grupo piperacina por un dador más débil, el oxígeno, el espectro de absorción del compuesto presenta su máximo de absorción desplazado hacia el azul. Esa absorción es propia de los compuestos tipo azobenceno.

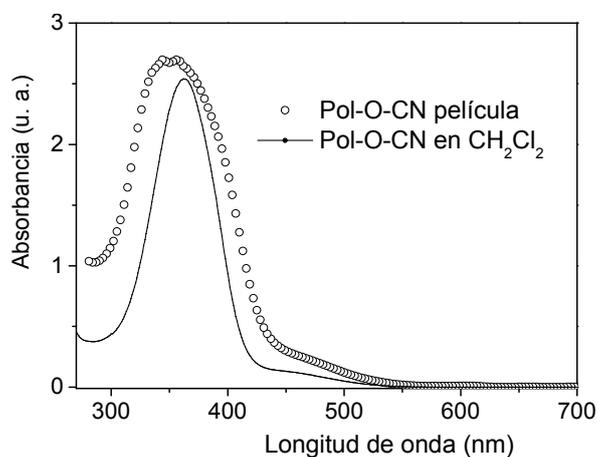


Figura 4. 4. Espectros de absorción del polímero Pol-O-CN en disolución de diclorometano, y en forma de película recién preparada en incidencia normal con luz no polarizada.

Al pasar de la disolución diluida a la película en el caso del Pol-O-CN, se observa también un ensanchamiento y un pequeño desplazamiento hipsocrómico de la banda,

características que, al igual que en el caso de Pol-PZ-CN, pueden asociarse a la existencia de diferentes especies agregadas.

Para obtener información acerca de cómo se disponen los azocromóforos de la cadena lateral en la película, se han realizado medidas de absorción con luz polarizada y para distintos ángulos de incidencia. A continuación, en la Figura 4. 5 se muestra el espectro de absorción de una película de Pol-PZ-CN recién hecha medido en incidencia normal y a 45° y con polarización vertical y horizontal.

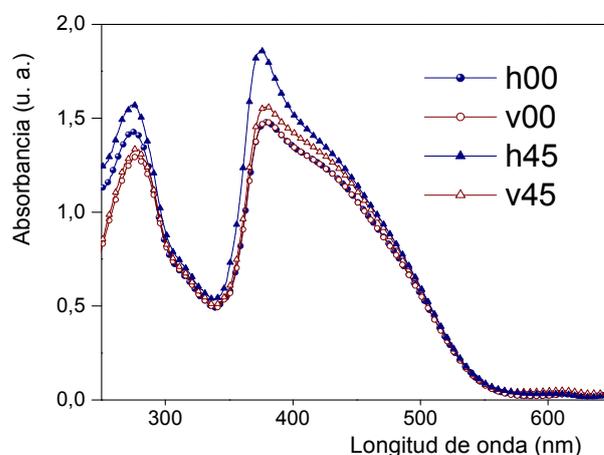


Figura 4. 5. Bandas de absorción para la película Pol-PZ-CN recién preparada. (00: Incidencia normal. 45: Incidencia 45°. v: Polarización del haz incidente vertical. h: Polarización del haz incidente horizontal).

El aumento de absorción asociado al mayor espesor de la muestra en las medidas con incidencia oblicua, se ha corregido mediante la ley de Huygens-Fresnel^{72c)}:

$$A_{\theta} = A_0 [(1 - (1/n^2) (\sin^2 \theta))]^{-0.5}$$

donde, n es el índice de refracción del polímero, y A_0 y A_{θ} son las absorbancias en incidencia normal y para el ángulo de incidencia en cuestión (45° en este caso). Una vez llevada a cabo la corrección, parece que las bandas en incidencia oblicua son mayores que para incidencia normal, lo que sugiere cierta anisotropía fuera de plano de partida en la película. Los cromóforos presentan un orden preferentemente homeótrofo, es decir, perpendicular al plano de la película.

En incidencia normal, las bandas medidas para las dos direcciones de polarización v00 y h00 son iguales lo que indica una disposición isotrópica en el plano de la película.

Sin embargo, en incidencia oblicua se observa un aumento del pico a 380 nm para polarización horizontal (h00) con respecto a la polarización vertical (v00). Dado que este pico lo asociamos a la agregación, este aumento se deberá a un mayor número de agregados que se colocan perpendicularmente a la superficie de la película. Parece, por lo tanto, que existe una tendencia de estos agregados a colocarse de manera homeótrofa en la película.

Para completar la caracterización óptica de las películas, se han medido los índices de refracción, lo que proporciona una medida directa de la anisotropía óptica de las películas. Como se explicó en el Capítulo II, en la configuración de medida de las películas, para el modo de transmisión transversal eléctrico, TE, la luz incidente guiada está polarizada paralelamente al plano de la película y el magnético TM de forma perpendicular. Tal y como se definen los ejes de coordenadas en la película (ver Figura 4. 6), el eje óptico sería el Z, por lo que el índice ordinario n_o (ver Capítulo I), corresponde a polarización de la luz paralela al plano XY, y el extraordinario, a polarización paralela al eje Z.

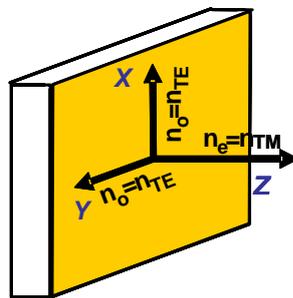


Figura 4. 6. (Figura 2.6) Definición en los ejes de la película de las direcciones de polarización de los modos de transmisión.

En la Tabla 4. 2 se recogen los valores de los índices de refracción medidos a 633 nm para ambas muestras recién preparadas.

Muestra	n_o	n_e	$\Delta n = n_e - n_o$	n_{prom}
Pol-PZ-CN	1.63	1.72	0.09	1.66
Pol-O-CN	1.64	1.65	0.01	1.64

Tabla 4. 2. Índices de refracción a 633 nm para las películas recién preparadas.

Las medidas del índice de refracción confirman que las muestras recién preparadas de Pol-PZ-CN son isotrópicas en el plano de la película, con $n_x = n_y \equiv n_o$, mientras que la componente $n_z \equiv n_e$ es claramente mayor. Este resultado concuerda con lo observado en las medidas de absorción óptica, que indicaban una orientación preferente fuera de plano, perpendicular a la película. La birrefringencia de partida $\Delta n = n_e - n_o$, varía ligeramente de unas películas a otras, estando su valor promedio a 633 nm cerca de $\Delta n = 0.1$. En el caso del polímero Pol-O-CN, también se detecta una ligera tendencia homeótropa, aunque los valores de birrefringencia medidos apenas superan $\Delta n = 0.01$.

Además de para proporcionar información del orden molecular en las películas, las medidas del índice de refracción son necesarias para el cálculo de los índices correspondientes a la frecuencia de excitación 1907 nm y a la de segundo armónico 954 nm, que serán necesarios para la obtención de los coeficientes no lineales de las películas. A partir de las medidas de índices de refracción a 633, 780 y 1306 nm se han obtenido las curvas de dispersión de Sellmeier para ambos polímeros que se presentan en la Figura 4. 7. La expresión utilizada es:

$$n(\omega) = n_0 + \delta n(\omega) \quad \text{y} \quad \delta n(\omega) = \frac{cte}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \text{Expresión de Sellmeier para la dispersión.}$$

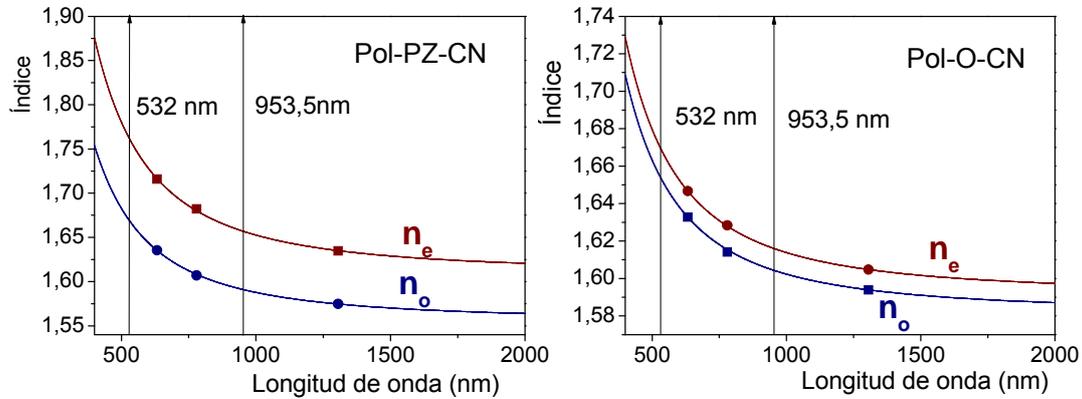


Figura 4. 7. Dispersión de los índices eléctrico y magnético para las películas de Pol-PZ-CN y Pol-O-CN.

4.1.1.2. Tratamiento térmico. Estudio óptico del efecto termotrópico.

En el Apéndice C de esta memoria, se explica que la anisotropía del medio y, por tanto, las propiedades cristal líquido tienen un impacto significativo en el equilibrio del orden polar que se establecerá a posteriori mediante el poling térmico. De esta manera, se apunta que el uso de cristales líquidos supondría una mejora en la estabilidad de la respuesta no lineal. Por otra parte, la naturaleza anisótropa también daría lugar a cocientes entre los coeficientes no lineales d_{33}/d_{31} superiores a 3, lo que se asocia a un orden axial polar mejor.

Por ello, se realizaron estudios sobre el efecto en la anisotropía de sucesivos calentamientos por encima de la temperatura de mesofase en las películas recién preparadas. Es importante recordar aquí que la mayoría de los procesos de ruptura de la centrosimetría se realizan a elevada temperatura, por lo que conviene conocer el comportamiento de los sistemas en procesos puramente térmicos antes de añadir otras variables.

Se comenzará por mostrar en la Figura 4. 8 los espectros de absorción de la evolución con la temperatura de una película de Pol-O-CN de $\approx 1 \mu\text{m}$ de espesor. Como se observa en dicha gráfica, a medida que se va calentando la película la absorción en el plano que la contiene disminuye, dado que el material es un cristal líquido termotrópico que se orienta de forma perpendicular a la superficie. Los azobencenos así orientados no absorben la luz en incidencia normal.

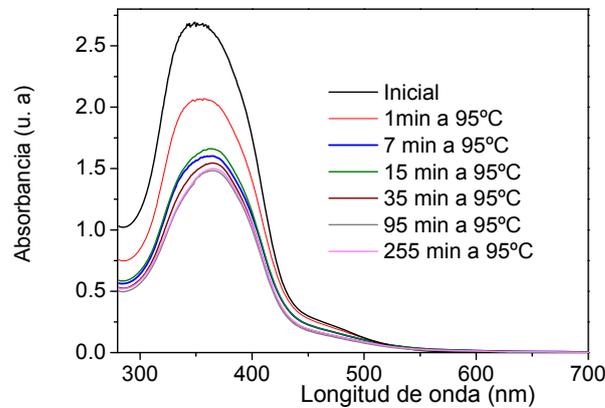


Figura 4. 8. Bandas de absorción para una película de Pol-O-CN bajo tratamientos térmicos, en incidencia normal y con luz no polarizada.

En cada etapa se midieron los índices de la muestra a 633 nm y 1306 nm y los resultados, junto con el valor del índice promedio se muestran en la Tabla 4. 3. La representación de la evolución de la birrefringencia con el tiempo de calentamiento se expone en la Figura 4. 10a). Como se puede ver, el valor de birrefringencia fuera de plano aumenta al principio rápidamente, y después de forma ligera hasta alcanzar un valor de saturación de 0.28, a partir de aproximadamente 90 minutos.

A partir de estos datos, se hizo una estimación del valor del parámetro de orden P_2 , tal y como se explica en el apéndice C. En la Figura 4. 10b) se muestra la evolución del parámetro P_2 con el tiempo de calentamiento, obtenido mediante ambos métodos, a partir de medidas de absorción y a partir de los índices de refracción. Recordamos a continuación las expresiones utilizadas a tal efecto.

A partir de medidas de absorción: $P_2 = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}$, donde A_0 es absorbancia inicial

de la muestra medida en incidencia normal y A_{\perp} la absorbancia de la muestra axialmente orientada medida en incidencia normal.

A partir de los índices de refracción: $P_2 = \frac{n_{TM} - n_{TE}}{\delta n_0}$, donde n_{TE} y n_{TM} , son los índices transversales eléctrico (polarización paralela a la película) y magnético (perpendicular) respectivamente, y $\delta n_0 = \frac{\delta n_{TM} + 2\delta n_{TE}}{3}$.

(Se toma 360 nm como el valor de la longitud de onda para el máximo de absorción para el cálculo)

Tiempo a 95°C (min)	633 nm			1306 nm		
	n_o	n_e	n_{prom}	n_o	n_e	n_{prom}
0	1,636	1,653	1,642	1,594	1,605	1,598
1	1,613	1,709	1,646	1,568	1,640	1,592
3	1,596	1,740	1,645	1,563	1,666	1,598
7	1,587	1,759	1,646	1,559	1,688	1,603
15	1,574	1,788	1,648	1,540	1,689	1,591
35	1,555	1,814	1,646	1,533	1,730	1,601
95	1,549	1,823	1,645	1,522	1,728	1,594
275	1,549	1,826	1,647	1,520	1,727	1,592

Tabla 4. 3. Evolución de los dos índices de refracción con los sucesivos calentamientos a 633 nm y 1306 nm para la película de Pol-O-CN.

A la vista de la Figura 4. 10b), se puede decir que ambos resultados finales no convergen. Esto puede ser debido a que los diferentes calentamientos acumulados en las películas las deterioran de manera que la dispersión de luz va aumentando. Por tanto, según aumenta el tiempo de calentamiento, el valor A_{\perp} medido sería mayor que el real, y así estaríamos subestimando el valor P_2 .

Se ha de tener en cuenta, en cualquier caso, que, dado que el estado inicial no es del todo isótropo, el valor de P_2 obtenido mediante ambos métodos sería de nuevo subestimado.

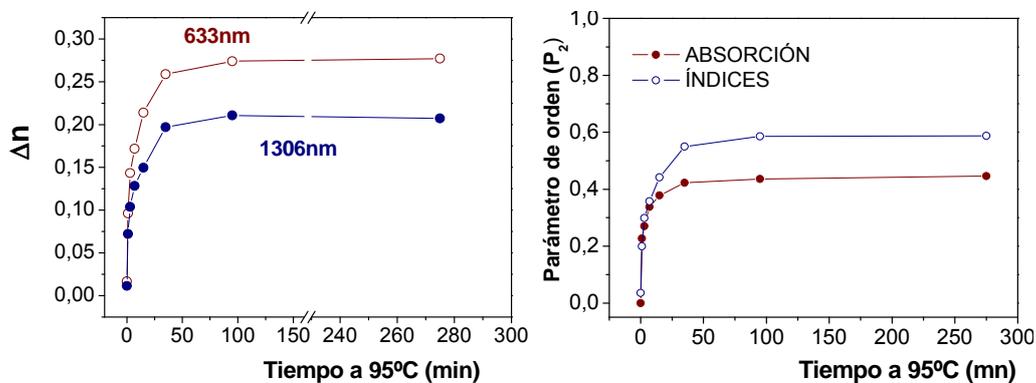


Figura 4. 10.a) Evolución con el tiempo de calentamiento de la birrefringencia fuera de plano de la película de Pol-O-CN.

Figura 4. 10.b) Evolución con el tiempo de calentamiento del parámetro de orden para la película Pol-O-CN calculado a partir de datos de absorción y de índices de refracción.

A continuación se expondrá el comportamiento de las películas de Pol-PZ-CN, bajo similar tratamiento térmico. En la Figura 4. 11 se muestran los espectros de absorción obtenidos.

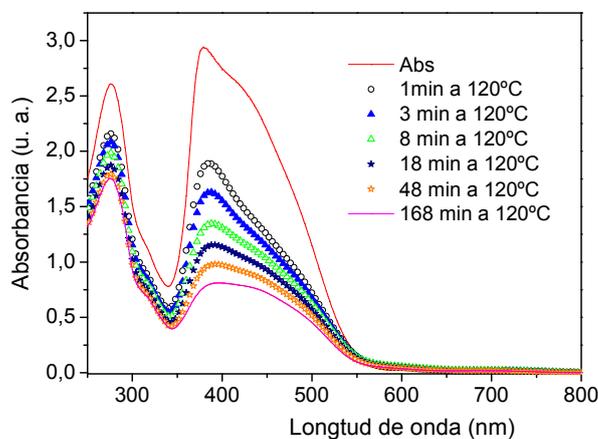


Figura 4. 11. Bandas de absorción para la película Pol-PZ-CN bajo tratamientos térmicos, en incidencia normal con luz no polarizada.

El comportamiento de este polímero es similar al de Pol-O-CN en cuanto a que se van colocando los cromóforos de forma perpendicular a la superficie de la película. Sin embargo, en este caso, es evidente además el cambio de forma de la banda. Esto

puede relacionarse con las distintas contribuciones (cromóforos aislados y agregados de distinto tipo) que hemos mencionado antes. Esta cuestión se analizará más adelante.

En este caso, se realizaron medidas de la evolución de los índices de refracción a dos temperaturas diferentes, (120°C y 150°C), ambas pasada la de mesofase. El estudio a dos temperaturas se justificará más adelante, cuando analicemos la influencia de la temperatura a la que se realizan los procesos de orientación polar, en presencia de campo eléctrico. Para el experimento a 120°C también se llevaron a cabo medidas a 1306 nm, que se reúnen en la Tabla 4. 4.

Tiempo a 120°C (min)	633 nm			1306 nm		
	$n_x=n_y$	n_z	n_{prom}	n_o	n_e	n_{prom}
0	1.640	1.730	1,671	1,590	1,661	1,614
1	1.603	1.802	1,672	1,562	1,701	1,610
3	1.595	1.818	1,673	1,556	1,713	1,610
5	1.582	1.829	1,668			
8	1.584	1.837	1,673	1,550	1,728	1,612
15	1.576	1.846	1,671			
18	1.577	1.855	1,675	1,547	1,734	1,612
45	1.566	1.866	1,672			
48	1.566	1.870	1,673	1,539	1,745	1,611
115	1.558	1.879	1,672			
168	1.557	1.892	1,676	1,539	1,770	1,620
954	1.555	1.894	1,676			

Tabla 4. 4. Evolución de los índices de refracción ordinario y extraordinario con los sucesivos calentamientos a 633 nm y 1306 nm para la película de Pol-PZ-CN.

A modo de ejemplo, en la Figura 4. 12 se muestran los modos de propagación de luz (TE eléctrico y TM magnético) obtenidos mediante el método de guiado de luz (Metricon 2010TM) explicado en el Capítulo II de esta tesis, para una película recién hecha y que ha sufrido un calentamiento a 120°C durante 40 minutos.

Se observa en la Figura el desplazamiento de los mínimos al calentar la película. En el caso del modo TE, se desplazan hacia menores índices y para el TM hacia mayores índices.

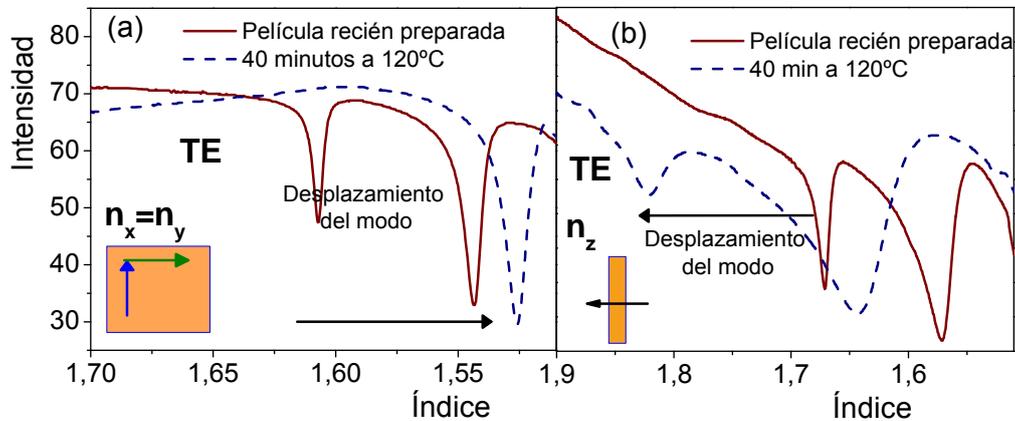


Figura 4. 12. Modos de transmisión de luz eléctrico TE (a) y magnético TM (b) en una película recién preparada y sometida a un calentamiento a 120°C durante 40 minutos.

En la Figura 4. 13 se muestra la evolución de la birrefringencia a 120°C (para 633 y 1306 nm) y 150°C (633 nm). Como se observa en la gráfica, la birrefringencia a esta temperatura sigue una evolución parecida a la del Pol-O-CN, llegando a valores de saturación mayores, en torno a 0.35. A partir de las dos horas a 120°C, la birrefringencia aumenta muy poco. En el caso del calentamiento a 150°C, la evolución inicial es mucho más rápida, llegando antes de los 5 minutos a valores por encima de 0.3.

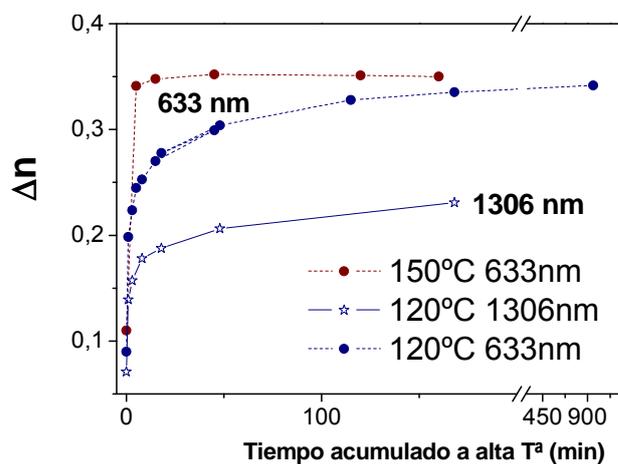


Figura 4. 13. Evolución, con el tiempo de calentamiento, de la birrefringencia fuera de plano de la película de Pol-PZ-CN.

Tal y como se ha hecho para el Pol-O-CN, a partir de los resultados de las medidas de absorción e índices, calculamos la evolución del parámetro de orden para una película de Pol-PZ-CN, como se muestra en la Figura 4. 14.

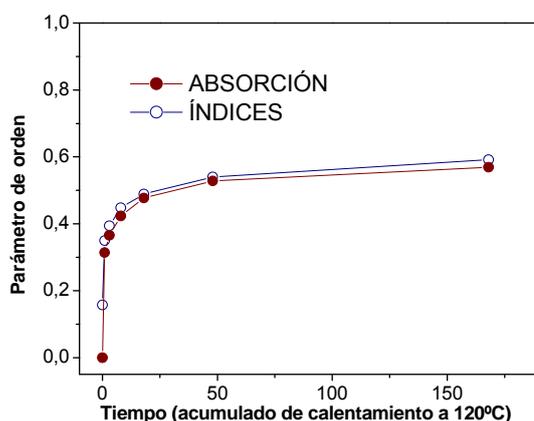


Figura 4. 14. Evolución con el tiempo de calentamiento del parámetro de orden para la película Pol-PZ-CN calculado a partir de datos de absorción y de índices de refracción.

En este caso el valor del parámetro calculado a partir de las medidas de absorción es sólo ligeramente inferior al calculado a partir de la evolución de los índices. La buena concordancia resulta un tanto sorprendente, dada la complejidad del espectro que en modo alguno puede asignarse a una sola especie. Así, el máximo de absorción para esta estimación se ha situado en 390 nm, siendo esta la parte de la banda que asignamos a especies agregadas tipo H, por lo que se asume que estas especies tienen un peso muy importante en el comportamiento y ordenamiento en el material global. En el caso de las películas de Pol-PZ-CN, el envejecimiento resulta mucho menos visible, manteniéndose las películas razonablemente transparentes durante más tiempo.

Para terminar con el estudio de la anisotropía inducida térmicamente diremos que los valores de birrefringencia obtenidos para ambos materiales son estables en el tiempo, es decir, el alineamiento homeótrofo de los cromóforos en la cadena lateral no disminuye de forma apreciable en el tiempo.

Agregación

Tal y como se ha ido apuntando, la agregación tiene un papel muy importante en las propiedades ópticas en general, y en particular en la anisotropía del polímero Pol-PZ-

CN. Como se observaba en la Figura 4. 11, la película recién preparada presenta indicios de un grado de agregación significativo. Hemos visto además que, los sucesivos calentamientos dan lugar a cambios de forma en la banda del espectro de absorción en incidencia normal. Estos cambios se ponen de manifiesto de manera más drástica en el espectro de absorción medido en incidencia oblicua como se muestra en la Figura 4. 15 para una muestra calentada hasta alcanzar $\Delta n \cong 0.35$.

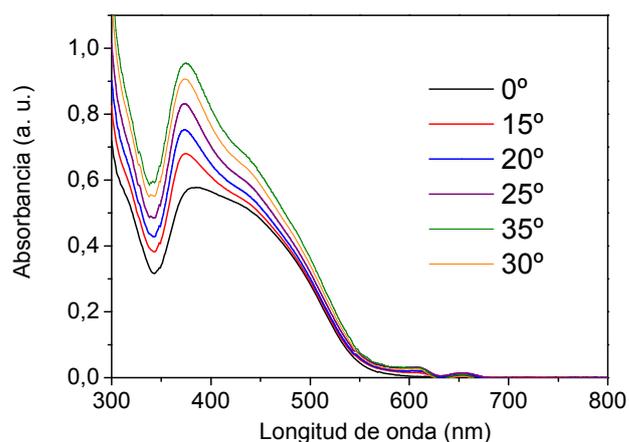


Figura 4. 15. Espectros de absorción, para diferentes ángulos de incidencia, de una película de Pol-PZ-CN calentada hasta inducir Δn máximo fuera de plano.

La Figura muestra el aumento de la absorción global al variar el ángulo de incidencia, es decir, a medida que se va girando la muestra en torno al eje Z. Además la forma cambia notablemente, de manera que la zona del espectro que se atribuye a agregados (máximo en torno a 380 nm) adquiere mayor relevancia al aumentar el ángulo. Este resultado indica que los cromóforos que se colocan perpendiculares a la película por efecto termotrópico están en gran medida agregados.

Si estudiamos ahora el espectro de absorción a 0 y 45° de incidencia, de una película en el mismo estado que la anterior pero empleando luz polarizada (horizontal y vertical), este fenómeno se manifiesta más claramente, como se observa en la Figura 4. 16.

En incidencia normal los espectros con polarización horizontal (h00) o vertical (v00) casi son idénticos. Sin embargo, en el espectro obtenido en dirección oblicua y polarización horizontal (h45) se observa un considerable aumento de la absorción a 380 nm, comparado con el obtenido con polarización vertical (v45). Esto es debido al

aumento de agregación a altas temperaturas, que se produce perpendicularmente a la superficie de la película. El peso relativo del área de la banda asignada a la banda de agregados H, es claramente mayor que antes del tratamiento térmico por lo que se deduce que la película está en un desarrollado estado de agregación. Con todo, el área total para la película calentada es claramente menor que el de la película recién preparada, ya que la fuerza del oscilador de absorción correspondiente a las especies agregadas es mucho menor que la de las aisladas, como se indicaba en el Capítulo I de la tesis⁷³.

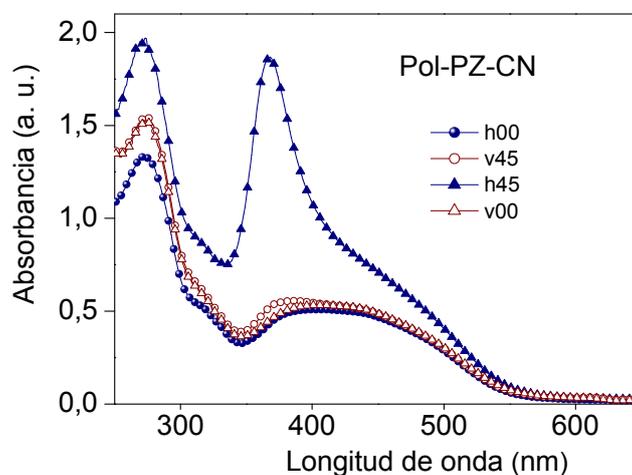


Figura 4. 16. Espectros de absorción de una película de Pol-PZ-CN en incidencia normal y a 45° para dos polarizaciones mutuamente perpendiculares de la luz incidente.

En el caso de las películas de Pol-O-CN los efectos de la agregación no se manifiestan tan claramente en el espectro de absorción, aunque esté presente tal y como se deduce de la Figura 4. 4.

4.1.1.3. Tratamiento óptico. Efecto de la irradiación UV-azul.

Continuando con los efectos que los distintos tratamientos ópticos y térmicos inducen sobre los polímeros estudiados vamos a pasar a continuación a analizar la influencia de la iluminación con luz azul/violeta en las propiedades ópticas de los mismos.

Este estudio se inicia con disoluciones muy diluidas de ambos polímeros Pol-PZ-CN y Pol-O-CN. Se someten a irradiaciones breves con luz no polarizada procedente de una lámpara de Hg de 350W. Se han utilizado filtros pasa banda de 390 nm/FWHM

100nm y 440 nm/FWHM 100 nm. El comportamiento de ambos polímeros al ser irradiados es muy diferente, como se puede apreciar en la Figura 4. 17.

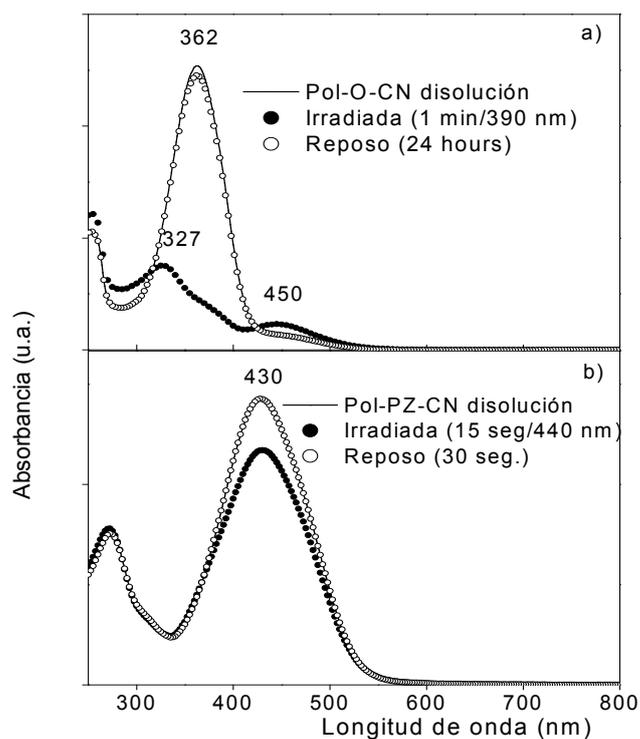


Figura 4. 17. Espectros de absorción para disoluciones Pol-O-CN (a) y Pol-PZ-CN (b), recién preparadas, tras ser irradiadas y tras un tiempo de reposo.

El comportamiento de la isomerización inducida con luz UV-vis de ambas muestras es diferente. La muestra Pol-O-CN responde a un comportamiento tipo *azobenceno*, de manera que al ser irradiada se produce un gran descenso de la absorción debida a los isómeros *trans*, y el máximo experimenta un desplazamiento al azul, marcándose a su vez, una banda con máximo en 450 nm, que se atribuye a los isómeros *cis*. Cuando se deja la película en reposo, en oscuridad, la banda se reestablece en unas 24 horas. Por otra parte, como se aludía al comenzar el apartado, el espectro de Pol-PZ-CN se identificaría con el de un compuesto tipo *pseudoestilbeno* ya que, al irradiar, la banda de los azobencenos *trans* decrece pero la de los isómeros *cis* no se hace visible, dado que ambos presentan sus bandas superpuestas. Esto es debido a la introducción de un grupo dador fuerte, como la piperacina, que produce un desplazamiento batocrómico de la banda π - π^* . Como se ve en la Figura 4. 17b), la

recuperación del espectro *trans* inicial, una vez dejado en reposo, es mucho más rápida que para el caso de Pol-O-CN, de lo que se deduce que al aumentar la fuerza del dador del sustituyente en el azobenceno el tiempo de vida medio de los isómeros *cis* disminuye^{33, 74}. No fue posible realizar la iluminación de las disoluciones in-situ, para acortar el intervalo de tiempo entre la irradiación y la medida de los espectros de absorción. Por lo tanto, la disminución de la banda de absorción al ser irradiada, sería mayor, dado que la recuperación de la banda inicial es muy rápida. Con esta medida, simplemente se quiere poner de manifiesto la rapidez de la evolución característica de los *pseudoestilbenos*.

En lo referente al estudio de la influencia de la irradiación con luz en las películas de Pol-O-CN el comportamiento de la banda es muy similar al que se da en disolución, y ha sido descrito por varios autores^{24, 75}.

Sin embargo, el caso del polímero Pol-PZ-CN es bastante diferente. Cuando irradiamos una película de Pol-PZ-CN con luz de 440 nm durante 1 minuto en incidencia normal obtenemos un cambio en la forma de la banda de absorción a 0° que se relaciona con la ruptura de agregados^{72a,b)}, como se muestra en la Figura 4. 18. En esta representación, es evidente que aún hay bastante material agregado, que se hace más patente cuanto mayor es el ángulo de medida.

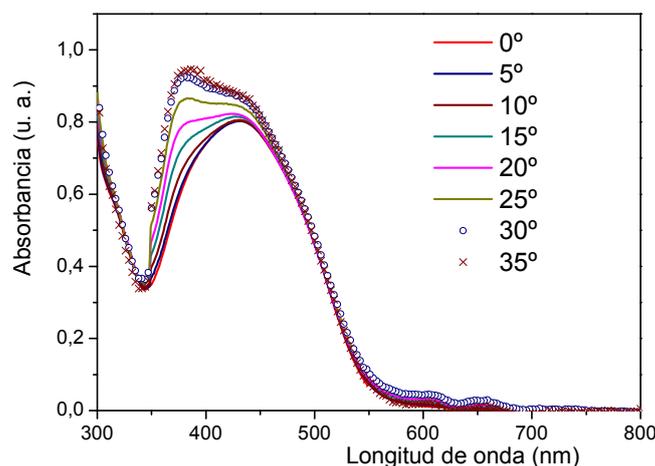


Figura 4. 18. Espectros de absorción para la película de Pol-PZ-CN "annealed" y posteriormente irradiada.

Este es el motivo por el cual se decidió irradiar las películas con un ángulo de incidencia lo más grande posible, para llegar a la mayor cantidad de agregados, dado que la iluminación en dirección perpendicular sólo afectará a una pequeña proporción, al estar mayoritariamente colocados de manera homeótrofa a la película.

El resultado de estas irradiaciones se puede observar en ambas Figura 4. 19 a) y b).

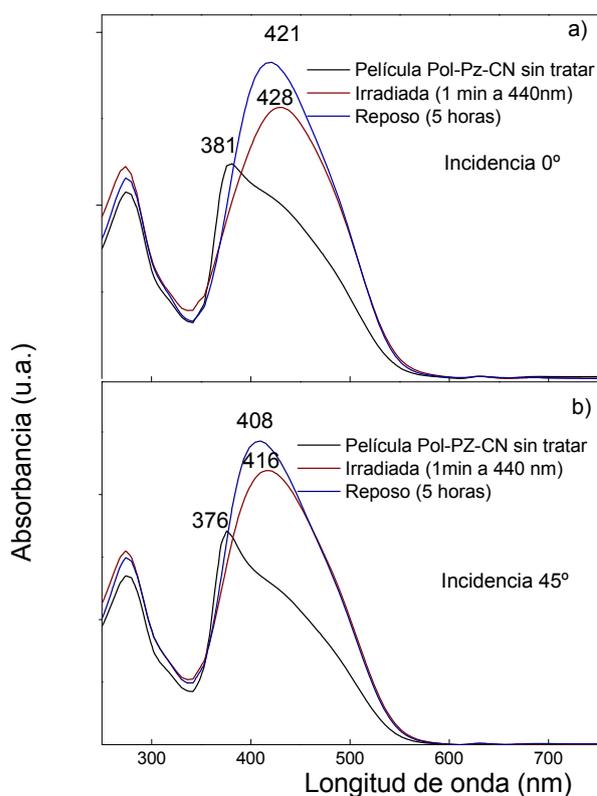


Figura 4. 19. Espectros de absorción para la película de Pol-PZ-CN con luz no polarizada, en incidencia 0°(a) y 45°(b) irradiada y en reposo.

Se observa que tras la irradiación de la banda inicial se pasa a otra bastante simétrica y que a primera vista podría considerarse como una sola banda más intensa y centrada en 430 nm, al igual que sucedía con la irradiación a 0° en el espectro en incidencia normal. Cuando la muestra se deja en reposo, sigue aumentando la absorción, pero experimenta un pequeño desplazamiento hipsocrómico. Este efecto aumenta de forma progresiva con el tiempo transcurrido desde la irradiación en las

películas almacenadas. Se obtuvieron resultados similares empleando otras longitudes de onda de irradiación como 390 y 500 nm (utilizando los filtros BP adecuados), sin embargo, con 440 nm el fenómeno es más eficiente.

El aumento de absorción se debe a la desagregación de la muestra, ya que, como decíamos, los azobencenos aislados presentan mayor fuerza de oscilador comparados con los agregados. El uso de luz UV para romper agregados de azobencenos ha sido ampliamente descrito en la literatura^{72a),b)} y se basa en que los ciclos de fotoisomerización *E-Z* de los azocromóforos destruyen la fase agregada separando los grupos azo.

Si el mismo proceso de irradiación es aplicado a una película que ha sido calentada por encima de la temperatura de mesofase hasta conseguir el máximo de birrefringencia fuera de plano, se obtiene el espectro de absorción de la Figura 4. 20 para luz no polarizada en incidencia normal y oblicua.

Como se puede ver en la Figura 4. 20, la absorción aumenta mucho, debido a que la cantidad de agregados de una película calentada es muy grande, y mediante luz han evolucionado, en parte, a azobencenos aislados. En las bandas de la película irradiada, se observan unos hombros, sobre 390 nm, que corresponderían a agregación todavía presente en la película, que mediante posteriores irradiaciones es posible eliminar.

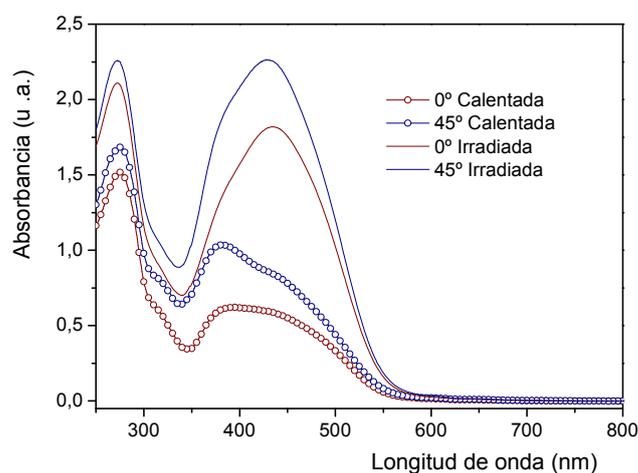


Figura 4. 20. Espectros de absorción en incidencia normal y oblicua para una película de Pol-PZ-CN calentada hasta máxima Δn e irradiada a posteriori.

Por otra parte, es interesante señalar que la redisolución y evaporación de películas tanto irradiadas, como calentadas por encima de la temperatura de mesofase, conduce a un espectro de absorción muy parecido al original, por lo que el estado concreto de agregación inicial de las películas es producto del proceso de formación de las mismas.

En cuanto a la medida de los índices de refracción a los tiempos de irradiación mencionados ($\cong 1$ min) no revelan una modificación importante de Δn que permanece prácticamente en el mismo nivel que en películas recién preparadas. Durante el reposo se observa un ligero crecimiento de la banda debido a la transformación de isómeros *cis* a *trans*, y, a su vez un pequeño desplazamiento hipsocrómico que corresponde a cierta re-agregación de los azobencenos.

Una vez que se ha visto la posibilidad de modificar el estado de agregación de la película mediante luz, resulta interesante explorar la posibilidad de controlar o modificar el alineamiento de las moléculas en la película también mediante irradiación. Como se ha expuesto anteriormente, las muestras de partida poseen una fuerte tendencia a la orientación axial fuera del plano. Nos planteamos si es posible inducir óptimamente valores elevados de Δn en el plano y si esos valores pueden ser aumentados mediante tratamientos térmicos (efecto termotrópico). Con el propósito de conseguir una elevada anisotropía en el plano, se irradiaron películas con luz polarizada horizontal en incidencia normal y lo más oblicua posible (alrededor de 70°). Vamos a definir los ejes de la película y la dirección de irradiación de la manera que se expone en la Figura 4. 21.

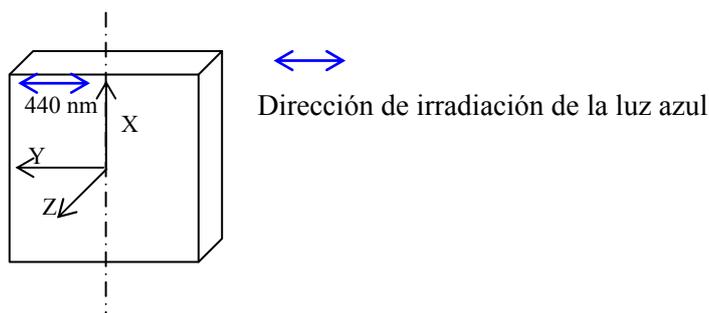


Figura 4. 21. Esquema donde se muestra la dirección de irradiación con luz de 440 nm respecto a los ejes que contienen a la película.

Después de la irradiación, se obtienen los espectros en incidencia normal (00) y oblicua (45) para las dos direcciones de polarización de la luz incidente mostrados en la Figura 4. 22. La dirección de polarización horizontal (h), coincidiría con el eje Y , y la vertical (v) con el eje X de la Figura 4. 21.

Como se puede observar en la Figura 4. 22 se ha conseguido un considerable dichroísmo en el plano mediante este proceso, aunque se sigue observando anisotropía fuera del mismo, ya que la absorción a 45° es mayor que en incidencia normal.

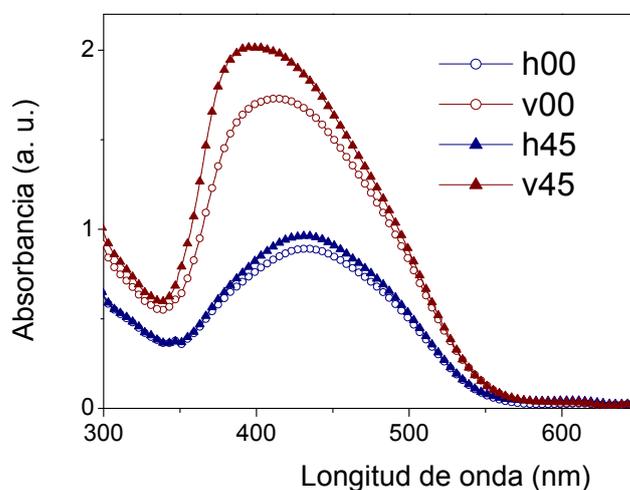


Figura 4. 22. Espectros de absorción de las películas de Pol-PZ-CN irradiadas con luz polarizada horizontal.

La medida de los índices de refracción de las películas irradiadas y en la situación correspondiente a la Figura 4. 22 dio como resultado: $n_x= 1.74$; $n_y= 1.64$; $n_z= 1.72$. Se observa que el índices en el plano, en dirección X , perpendicular a la irradiación, es ligeramente superior al que se mide en dirección perpendicular al plano, Z . En esta situación si calentamos la película por encima de la temperatura de transición a la mesofase y la mantenemos unos 30 segundos a 120°C, los azobencenos se alinean debido al efecto termotrópico en la dirección X (de máximo índice) obteniéndose los siguientes índices de refracción $n_x= 1.88$; $n_y= 1.55$; $n_z= 1.60$. Vemos que se alcanza una birrefringencia comparable a la que se consigue fuera de plano mediante tratamientos exclusivamente térmicos ($\Delta n=0.35$). El espectro de absorción que corresponde a una película sometida a este tratamiento (irradiación + 30seg a 120°C) que conduce a la alta anisotropía en el plano, se muestra en la Figura 4. 23.

A la vista de la Figura, puede comprobarse que la anisotropía obtenida en la medida de los índices de refracción, se corresponde con un importante dichroísmo en el plano. Asimismo, se evidencia la tendencia a la formación de agregados que tienen estas películas al elevar su temperatura por encima de la de mesofase, ya que hay un claro desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción, relacionado con el aumento de la contribución de la banda de agregados H, a 380-390 nm.

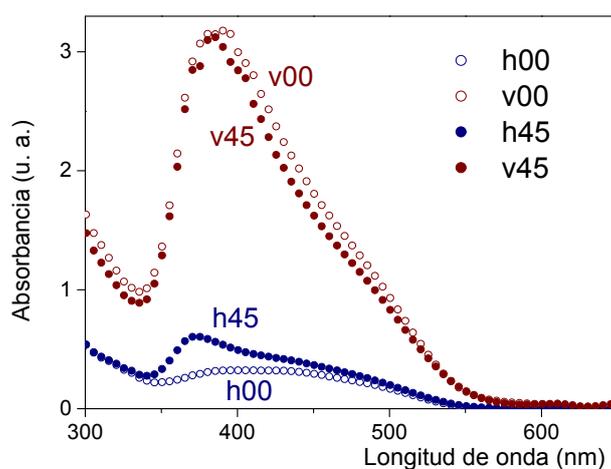


Figura 4. 23. Espectros de absorción de las películas de Pol-PZ-CN con máxima birrefringencia en el plano.

4.1.2. Respuesta no lineal.

Una vez terminado el estudio relativo a los efectos de luz y temperatura sobre la disposición y el grado de orden adquiridos por los azocromóforos se pasó a estudiar la respuesta no lineal de estos sistemas. Por una parte, se pretendía estudiar mediante G.S.A. la respuesta macroscópica de los polímeros relacionándola con los valores de la hiperpolarizabilidad molecular, con objeto de analizar el grado de orden polar establecido tras el proceso de poling. Por otra parte, las películas fueron sometidas a distintos tratamientos ópticos y térmicos cuyo efecto en los valores de los coeficientes no lineales fueron asimismo analizados.

4.1.2.1. Películas recién preparadas

Se prepararon dos grupos de películas de Pol-O-CN y Pol-PZ-CN mediante evaporación de CH_2Cl_2 sobre sustratos de vidrio con ITO. El primer grupo, caracterizado por un espesor de alrededor de $1.2 \mu\text{m}$ y el segundo de $0.6 \mu\text{m}$.

En un proceso de poling térmico habitual, se comienza a aplicar el campo eléctrico a temperatura ambiente, aumentándose ésta a un ritmo de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura T_p (temperatura de poling), situación en que se mantiene la película durante 40 minutos. A la hora de establecer cuál es el valor óptimo de T_p uno de los criterios se basa en hacer un seguimiento de la señal de segundo armónico mientras se aumenta gradualmente la temperatura de la película. A partir de un cierto valor de temperatura, la intensidad generada disminuye, debido al aumento de la conductividad, por el deterioro de la muestra, etc. Habitualmente, fijamos la temperatura de poling, T_p , entre $10\text{-}15^{\circ}\text{C}$ por debajo de ese nivel, puesto que la película se va a mantener durante al menos media hora a esa temperatura. En el caso de películas de Pol-PZ-CN de más de $1\ \mu\text{m}$ sin tratamientos ópticos previos, se subió la temperatura hasta 170°C , sin que se observara una disminución clara de la señal durante el proceso. No obstante, al trabajar con películas más delgadas, y sobre todo si han sido iluminadas, elevar tanto la temperatura no resultó beneficioso.

En la Figura 4. 24 se muestra la orientación mediante poling térmico (hasta 160°C) de una película de este material. Se observa la evolución de la señal de segundo armónico generada por la película simultáneamente a la aplicación del campo. En estas medidas se utiliza polarización horizontal de la luz de excitación para la que la intensidad generada es mayor.

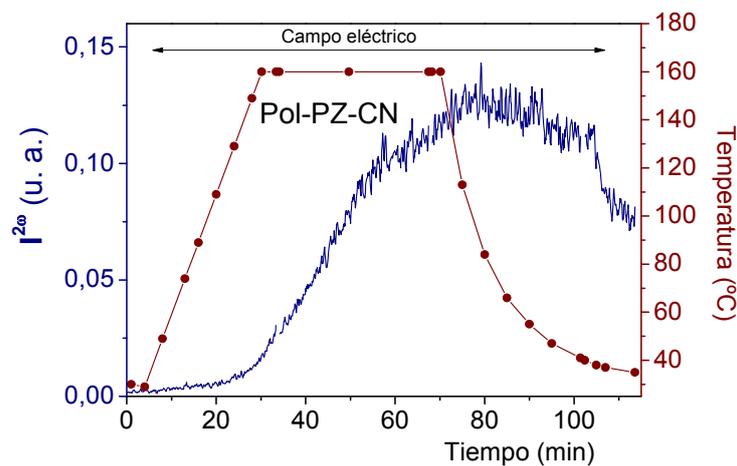


Figura 4. 24. Seguimiento in-situ de la intensidad del segundo armónico generada a durante el poling térmico de una película de Pol-PZ-CN recién preparada. La luz fundamental con polarización P^0 incide con un ángulo de 40° sobre la película.

A modo comparativo se muestra también el perfil de poling para las películas de Pol-O-CN en la Figura 4. 25. Los dos perfiles muestran una caída al quitar el campo eléctrico que se asocia con la neutralización de cargas atrapadas en la superficie de la película durante el poling y con diferentes procesos de relajación⁷⁶.

Una vez orientadas las películas según los procedimientos descritos, se pasó a la caracterización de su respuesta no lineal. Para ello se midió la señal de segundo armónico generada por las películas en función del ángulo de incidencia de la luz de excitación. Tal y como se ha descrito en el Capítulo II, las medidas se realizan habitualmente para dos polarizaciones ortogonales de la luz incidente, P^o y S^o. En la Figura 4.26 se muestra el registro típico, que da lugar a las denominadas franjas de Maker. El ajuste de la expresión (C. I.) E. 26 a esas curvas experimentales permite obtener los coeficientes no lineales d_{31} y d_{33} : el primero se obtiene del ajuste de la curva medida con polarización S^o mientras que del ajuste de la curva medida con polarización P^o, que depende de ambos coeficientes, puede obtenerse el d_{33} , conocido d_{31} .

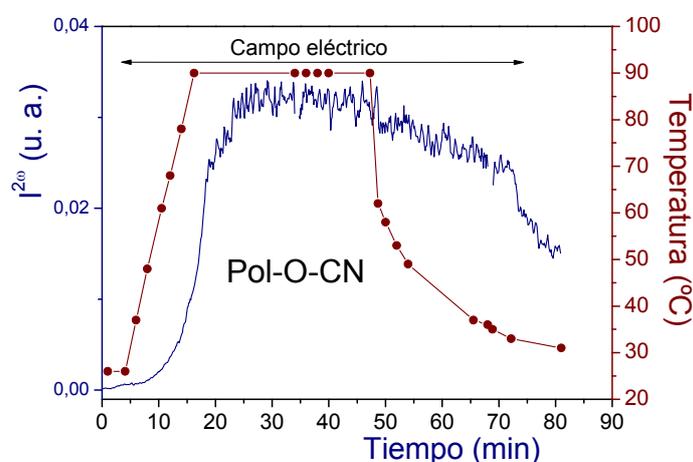


Figura 4. 25. Seguimiento in-situ de la intensidad del segundo armónico generada a 40° de incidencia durante el poling térmico de una película de Pol-O-CN recién preparada.

A la hora de dar un valor de los coeficientes no lineales de los sistemas que nos ocupan, hay que recordar que el orden polar inducido mediante la aplicación de campo eléctrico en polímeros no es en general estable, lo que se traduce en una disminución de la intensidad de segundo armónico generada por las películas conforme transcurre el tiempo desde el poling.

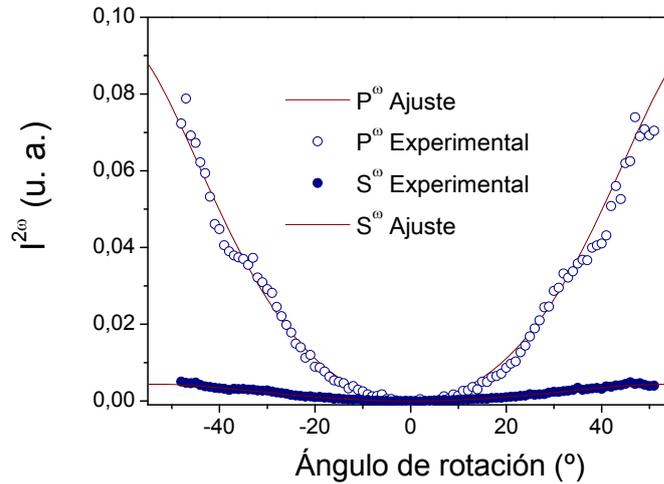


Figura 4. 26. Franjas de Maker obtenidas mediante poling térmico habitual, para polarizaciones P^ω y S^ω de la luz de excitación para la película de Pol-PZ-CN.

Resulta por tanto necesario medir la respuesta de las películas tras distintos intervalos de tiempo después del proceso de orientación polar, con el fin de estudiar la evolución de los coeficientes no lineales y poder extraer conclusiones sobre la estabilidad de la respuesta no lineal. En la Figura 4. 27 se muestra la evolución frente al tiempo transcurrido desde el poling, del coeficiente no lineal efectivo, calculado a partir de los valores experimentales de d_{33} y d_{31} , utilizando la expresión:

$$d_{eff} = d_{31} \cos(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) \frac{\sin 2(\theta'_\omega - \gamma_\omega) + \sin(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega})}{[d_{31} \cos^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega) + d_{33} \sin^2(\theta'_\omega - \gamma_\omega)]}$$

En la Figura se ha representado el cuadrado del coeficiente normalizado al valor correspondiente al poling reciente (2 horas). La gráfica se construye con los resultados obtenidos para varias películas.

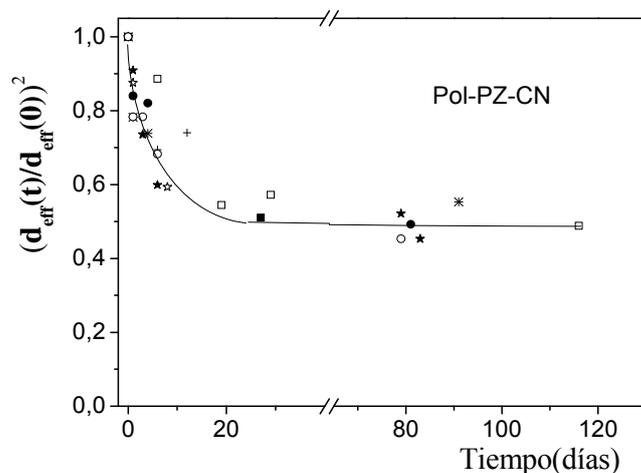


Figura 4. 27. Evolución con el tiempo de la respuesta ONL para varias películas de Pol-PZ-CN normalizado al valor medido sobre las 2 horas después de apagar el campo eléctrico.

Como se puede observar, al cabo de 2-3 semanas se obtiene un valor estable, que permanece esencialmente constante varias semanas después del poling. Por el contrario, para el caso del Pol-O-CN la señal se reduce al 40% en tan sólo una semana.

Junto a la estabilidad temporal es interesante comprobar la estabilidad térmica de ambos polímeros. Para ello, se mide la señal de segundo armónico para ambos polímeros para un ángulo de incidencia de la luz de excitación de 40° mientras se calientan las muestras a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Como puede verse en la Figura 4. 28, tras un cierto intervalo durante el que la señal permanece estable, a partir de una determinada temperatura comienza a decaer hasta que finalmente desaparece. Tal y como se esperaba, en el polímero Pol-PZ-CN se mantiene la señal de segundo armónico hasta mayor temperatura que en el Pol-O-CN. Para el primero, el borrado de la señal comienza entre $90\text{-}100^\circ\text{C}$, mientras que para el segundo, se mantiene la señal hasta $70\text{-}80^\circ\text{C}$. Este resultado es consistente con la temperatura de transición vítrea, que es 20°C menor en Pol-O-CN que en Pol-PZ-CN. Al llegar a T_g , el sistema comienza a presentar fluidez, es decir, las cadenas de polímero adquieren una cierta movilidad, y, por ello la orientación polar adquirida se pierde.

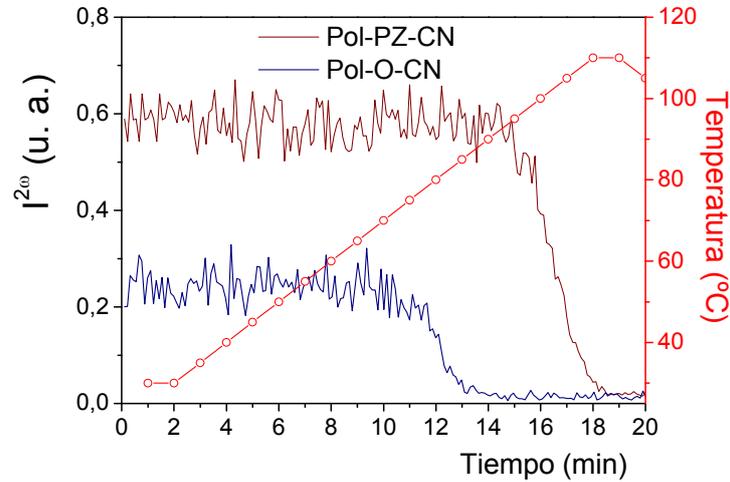


Figura 4. 28. Evolución con la temperatura de la intensidad del segundo armónico para las películas de Pol-O-CN y Pol-PZ-CN.

Los valores de los coeficientes no lineales y los índices de refracción que se muestran en la Tabla 4. 5, corresponden a medidas realizadas a partir de dos semanas desde la fecha en la que se orientaron, cuando la señal armónica evoluciona ya muy poco. Dichos valores corresponden al promedio de varias películas de características similares sometidas a procesos análogos.

Película de polímero	Índices de refracción				d_{ij} (pm/V)		
	Δn a 633 nm	$n_{x=y}^{\omega}$	n_z^{ω}	$n_{x=y}^{2\omega}$	$n_z^{2\omega}$	d_{31}	d_{33}
Pol-PZ-CN (1.2 μm)	0.21	1.55	1.70	1.56	1.73	1.0	8.0
Pol-PZ-CN (0.6 μm)	0.22	1.55	1.72	1.56	1.74	1.3	10
Pol-O-CN (1.2 μm)	0.18	1.56	1.70	1.57	1.73	0.5	3.5

El superíndice ω se refiere a la frecuencia fundamental de excitación en las medidas de GSA, que corresponde a $\lambda=1907$ nm. 2ω se refiere al segundo armónico de la frecuencia de excitación

Tabla 4. 5. Coeficientes no lineales para las películas de Pol-PZ-CN y Pol-O-CN dos semanas después de la aplicación del poling térmico ($T_p=120^\circ\text{C}$ para Pol-PZ-CN y 95°C para Pol-O-CN), e índices de refracción a la frecuencia de excitación y de segundo armónico.

Los valores de los coeficientes del Pol-PZ-CN, como se puede extraer de la Tabla, son ligeramente superiores para las películas delgadas que para las de mayor espesor,

probablemente, porque los cromóforos en la película delgada se encuentran más accesibles para ser orientados por el campo eléctrico.

A la vista de los coeficientes no lineales se observa que la respuesta de Pol-PZ-CN es claramente mayor que la de Pol-O-CN, tal y como se espera a raíz de la respuesta molecular previamente analizada debido al valor más bajo de $\mu\beta$ que presentaba el Mon-O-CN. Sin embargo, si comparamos los valores cuantitativamente, no parece cumplirse la relación esperada. Veremos esta circunstancia más claramente si comparamos los valores de d_{33} obtenidos para muestras recién orientadas, ya que los diferentes procesos de relajación del orden polar, mucho más evidentes en Pol-O-CN, pueden oscurecer el fenómeno. En el caso de Pol-PZ-CN $d_{33}=11$ pm/V y para el Pol-O-CN el resultado es $d_{33}= 6.5$ pm/V. El cociente entre los valores de $\mu\beta$ para ambos polímeros es de alrededor de 3.8 (ver Tabla 3. 1), sin embargo, a nivel macroscópico, vemos que el cociente no llega a 2, muy por debajo de lo predicho a nivel molecular. Para intentar explicar esa diferencia, nos vamos a basar en la estimación del valor d_{33} predicho según un modelo de dipolos orientados, tal y como se vio en el Capítulo I.

Si tomamos la expresión (C.I. E. 48): $d_{33} = N\beta_{zzz}^* \langle \cos^3 \theta \rangle$, donde, β_{zzz}^* es la hiperpolarizabilidad microscópica incorporando los factores de campo local y $\langle \cos^3 \theta \rangle$ está relacionado con los parámetros de orden polar (ver Apéndice C), siendo θ el ángulo que forman el cromóforo y la dirección de poling. Podemos hacer una estimación del valor que alcanzaría teóricamente d_{33} , conociendo el momento dipolar de ambas moléculas (6 D para el cromóforo con grupo dador O, y aproximadamente 9 D⁵⁸, para el cromóforo con piperacina). Por otra parte, los factores de campo local definidos en el Capítulo I se estiman en 4.6. Finalmente, podemos calcular el número de moléculas por unidad de volumen en la película. Tomamos como densidad aproximada de los polímeros 1.1 g/cm³, dado que la del PMMA es 1.18 g/cm³, y existen datos publicados para un sistema similar PMMA/DANS⁷⁷, de 0.98 g/cm³. El parámetro que marca la diferencia es $\langle \cos^3 \theta \rangle$, cuyo valor desconocemos. Sin embargo, en polímeros orientados con campo, donde la anisotropía inducida se asocia al orden polar, es habitual estimar ese parámetro a partir de medidas de absorción o de medidas de índices, a partir del valor de P_2 que sería el parámetro de orden axial. Así, se estimaría que $\langle \cos^3 \theta \rangle$ sería aproximadamente 0.4. Por lo tanto, obtendríamos un d_{33} teórico en esta situación de aproximadamente ≈ 52 pm/V. Aplicando el mismo criterio a la película de Pol-O-CN le correspondería un $d_{33} \cong 12$ pm/V. Por una parte, consideraremos la diferencia entre los resultados experimentales y los valores encontrados mediante la predicción teórica, y por otra, compararemos los valores

experimentales para cada material, intentando explicar las razones de las discrepancias.

Si nos centramos en primer lugar en el valor experimental de d_{33} para Pol-PZ-CN, que es cinco veces menor que la estimación según el modelo anterior, podemos deducir que $\langle \cos^3\theta \rangle$ ha sido sobreestimado. Eso es fácilmente justificable si se tiene en cuenta que no sólo los cromóforos orientados de forma polar con el campo eléctrico contribuyen al orden axial, sino que a este contribuyen (y de forma fundamental) los cromóforos que tienden a colocarse perpendicularmente al substrato, y que pueden formar agregados no polares y por tanto no orientables con campo. Al estudiar el efecto de los tratamientos térmicos en las películas, ya hemos visto que el calentamiento se traduce en una anisotropía óptica fuera de plano muy importante. Planteamos, por tanto, que una gran parte de la birrefringencia medida en la zona donde se ha aplicado campo eléctrico a alta temperatura, está asociada realmente a orden axial no polar.

Uno de los resultados que apoyan esta hipótesis es el valor de birrefringencia medido en muestras sometidas a procesos de orientación polar, varias semanas después de dicho proceso. Como se ha comentado en el texto, la birrefringencia fuera de plano medida en las zonas orientadas con campo es de alrededor de 0.2, (cuando la temperatura $T_p=120$ °C). Varias semanas después, cuando la señal de segundo armónico ha experimentado un descenso considerable (ver Figura 4. 27), Δn se mantiene prácticamente igual. Si la birrefringencia estuviera asociada fundamentalmente al orden polar, debería observarse la correspondiente disminución. Algo análogo sucede cuando se borra térmicamente la señal de segundo armónico, tal y como se ha mostrado en la Figura 4. 28. Durante este proceso, se mantienen las películas a elevada temperatura el tiempo justo para que la señal desaparezca en su totalidad. Tras dicho proceso, la medida de los índices muestra que la anisotropía óptica no se ha borrado.

Otro resultado que apoya la hipótesis formulada es el encontrado cuando se midió la respuesta ONL de películas orientadas mediante poling térmico, pero que previamente habían sido llevadas a máxima birrefringencia fuera de plano mediante calentamiento. Se obtuvieron unos coeficientes ONL claramente menores que en el caso de películas recién preparadas, probablemente debido a la agregación alcanzada en el proceso previo de calentamiento.

Los resultados descritos indican que el campo eléctrico no es capaz de vencer por completo la tendencia de los cromóforos a agregarse, aunque sí que perturba dicha tendencia. Se presume entonces una competencia entre el campo eléctrico como orientador de los dipolos moleculares, y las propias interacciones intermoleculares. Si analizamos la anisotropía óptica (absorción y valores de los índices de refracción) en una película sometida a un proceso de orientación con campo a alta temperatura, es interesante comparar lo que ocurre en la zona que ha sido más intensamente afectada por el campo y en zonas periféricas. El valor medio de la birrefringencia a 633 nm obtenido para películas de Pol-PZ-CN así orientadas se sitúa entre 0.15-0.2, muy similar al caso del Pol-O-CN, y bastante menor a la birrefringencia medida fuera de la zona que ha sido tratada con campo eléctrico. Esta zona ha sufrido simplemente un calentamiento por encima de la temperatura de mesofase durante aproximadamente 40 minutos, análogo al de la Figura 4. 16 por lo que alcanza una birrefringencia de ≈ 0.3 , y muestra una absorción menor que la zona más afectada por el campo eléctrico, con una forma de banda muy similar, como se muestra en la Figura 4. 29.

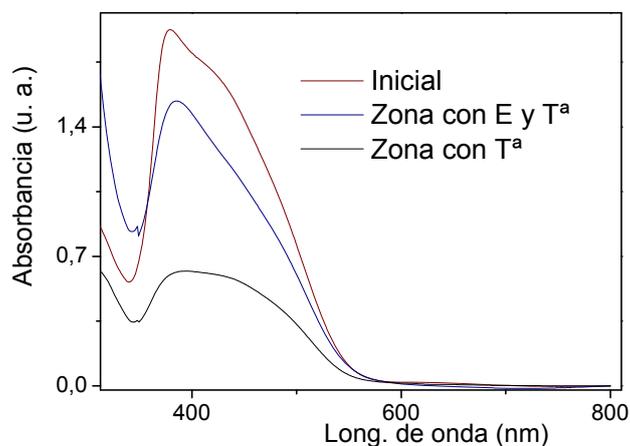


Figura 4. 29. Espectros de absorción para la película recién hecha, sometida a $T^a > T^a_{\text{mesofase}}$ y campo eléctrico más $T^a > T^a_{\text{mesofase}}$.

En lo que respecta a la relación entre la respuesta de los dos azopolímeros estudiados, hemos visto que en el caso de Pol-O-CN, el valor estimado se acerca más al experimental que para Pol-PZ-CN. Esto puede asociarse al menor momento dipolar de los azocromóforos en el primer caso, con lo que las interacciones no serían tan fuertes y por tanto tampoco la tendencia a formar agregados muy estables. En este caso, es entonces más fácil que el campo eléctrico oriente de forma polar una proporción mayor de cromóforos.

Estos resultados indicarían que no todo el orden inducido representado por el valor de Δn es polar, es decir, los cromóforos se orientan en parte de forma antiparalela, por efecto de la temperatura. Por otro lado, el valor calculado para el Pol-O-CN se acerca más al experimental que en el caso del Pol-PZ-CN. Esto se debe a que el grupo dador más fuerte, piperacina, favorece las interacciones cromóforo-cromóforo y, como consecuencia, la formación de agregados H. Estos agregados son antiparalelos, por lo que no contribuyen a la respuesta no lineal. Además, como hemos visto, están presentes en las películas recién preparadas y se ven favorecidos por la temperatura elevada. A la vista de los valores de la respuesta no lineal, la aplicación del campo eléctrico no consigue deshacerlos ni evitar su formación.

Como conclusión se extrae por tanto, que la orientación inducida por campo eléctrico y la asociada al efecto termotrópico compiten por alinear los cromóforos de forma paralela, y por tanto no centrosimétrica, en el primer caso, y de forma antiparalela y centrosimétrica en el segundo caso. Este fenómeno se ilustra en la Figura 4. 30.

En la Figura se representan los cromóforos en la película recién preparada, con un orden que tiene tendencia axial (homeótropa) no polar. Al someter a la película a una descarga en corona y elevada temperatura se consigue un estado intermedio, en el que parte de la orientación axial es polar, y parte antiparalela.

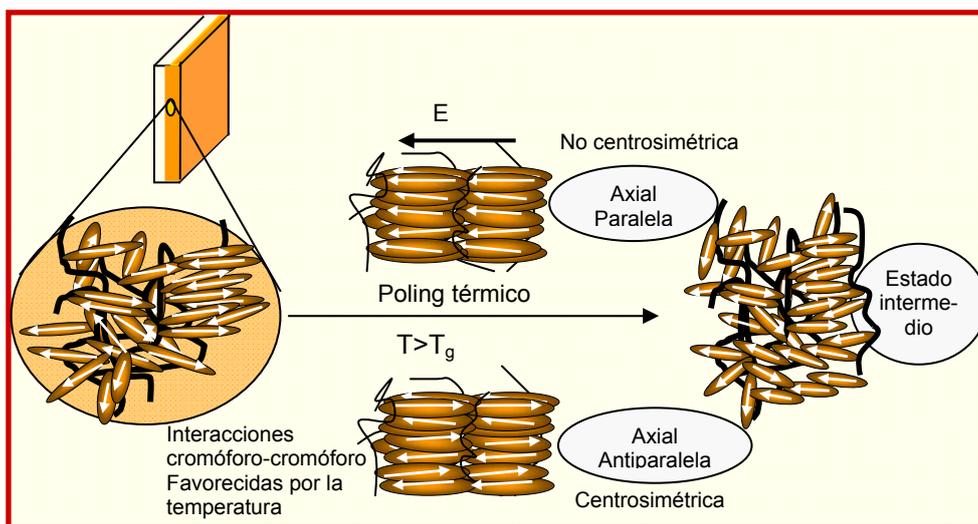


Figura 4. 30. Representación ideal del movimiento de las cadenas laterales de las películas de PCLs durante el proceso de poling térmico.

4.1.2.2. Películas tratadas con luz azul

I. Efecto de la luz no polarizada*a) Irradiación previa.*

Tal y como se viene desarrollando, el estado de agregación de las películas influye en el grado de orden polar final conseguido, por lo que es deseable partir de una situación menos agregada que la que presentan las películas preparadas por evaporación. Por ello, se aplicó el proceso de poling térmico a películas pre-irradiadas con luz despolarizada de 440 nm. En este proceso previo se intenta acceder a la mayor cantidad de agregados posibles, incidiendo en la película con ángulos de hasta 70°, ya que, como se ha visto, los agregados tienden a colocarse de manera homeótrofa, y nuestro objetivo era romper la mayor cantidad posible.

En la Figura 4. 31 se muestra el perfil de poling térmico que presentan las muestras pre-irradiadas de Pol-PZ-CN de espesor $\cong 1.2 \mu\text{m}$.

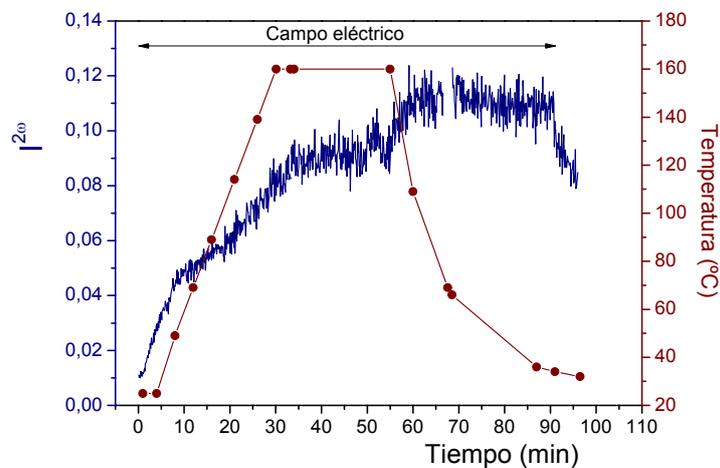


Figura 4. 31. Poling térmico de película de Pol-PZ-CN preirradiada.

Como se ve en dicha Figura, el aumento inicial de la señal es más rápido que en muestras no tratadas. Esto se debe a que la irradiación produce isómeros *cis*, rompiendo agregados, y la movilidad global del material es mayor^{37a),28b),78}, debido al aumento del volumen libre. Asimismo, se aprecian cambios de pendiente durante el calentamiento, que podrían asociarse con los diferentes mecanismos de orientación axial mencionados. En la Figura 4. 30, se observa que al ir aumentando la temperatura

la rápida orientación polar inicial se va frenando ya que la agregación y la orientación antiparalela están favorecidas térmicamente, aun existiendo una mayor movilidad que a baja temperatura. La pendiente inicial de esta gráfica, es más parecida a la del caso del Pol-O-CN, donde, como decíamos, la agregación no tiene lugar de forma tan ostensible.

Un ejemplo de las franjas de Maker obtenidas mediante poling con pre-irradiación, medidas para dos polarizaciones de la luz de excitación, paralela P^o , y perpendicular S^o , se representa en la Figura 4. 32.

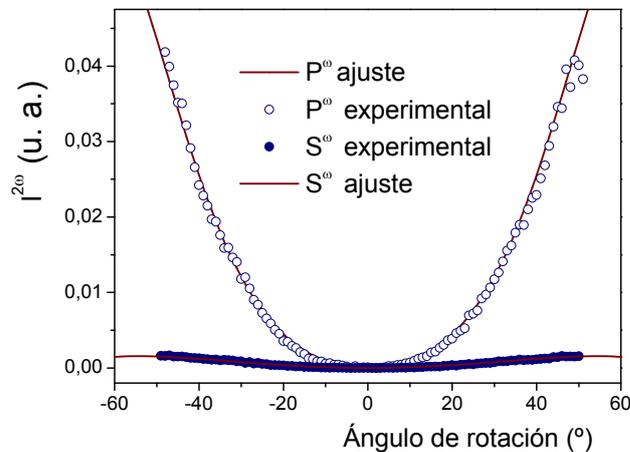


Figura 4. 32. Franjas de Maker para polarización de la luz de excitación P^o y S^o en las películas delgadas de Pol-PZ-CN.

Los valores de los coeficientes estables medidos a partir de dos semanas después de finalizar el proceso de poling, así como los índices de refracción para la onda fundamental y la de segundo armónico se recogen en la Tabla 4. 6.

Como se deduce de los datos mostrados en la Tabla, la respuesta no lineal es mayor que en películas no tratadas. El resultado óptimo se encontró en películas más delgadas. Los coeficientes d_{ij} obtenidos para películas recién orientadas en estas circunstancias fueron de $d_{33}=17$ pm/V y $d_{31}= 1.3$ pm/V, mientras que para películas de igual espesor pero sin tratar con luz, se obtuvieron $d_{33}=13$ pm/V y $d_{31}= 1.7$ pm/V, en las mismas condiciones.

Película de polímero	Índices de refracción				d_{ij} (pm/V)	
	$n_{x=y}^{\omega}$	n_z^{ω}	$n_{x=y}^{2\omega}$	$n_z^{2\omega}$	d_{31}	d_{33}
Pol-PZ-CN (1.2 μm)	1.53	1.73	1.55	1.76	1.0	12
Pol-PZ-CN (0.6 μm)	1.53	1.78	1.54	1.80	1.1	14

Tabla 4. 6. Valores de los índices de refracción a 1.9 μm y 953 nm (ω y 2ω) y de los coeficientes ONL estables para las películas de Pol-PZ-CN preirradiadas de dos espesores diferentes.

La medida de los índices de refracción en estas películas muestra que la birrefringencia en la zona orientada con campo eléctrico es mayor que en las muestras sin pre-irradiación, lo que asociamos al aumento de movilidad de los cromóforos. La forma de la banda de absorción obtenida después del poling es similar a la inicial (antes de la irradiación) pero de menor intensidad, mostrando un claro pico de agregados a 390 nm, como se muestra en la Figura 4. 33. El campo eléctrico dificulta la orientación por efecto termotrópico fuera de plano, y la temperatura elevada, a su vez, entorpece la orientación inducida por campo eléctrico. Parece, por tanto, que el efecto orientador y de rotura de agregados de la luz permite mayor orientación axial a través del campo eléctrico y la temperatura.

Los resultados de la Tabla 4. 6 muestran que se consiguen mayores valores de d_{33} y del cociente d_{33}/d_{31} mediante irradiación. Como se explica en el Capítulo I, los cromóforos se distribuyen de manera cónica alrededor del eje director del campo eléctrico y el ángulo entre este eje y los cromóforos varía de uno a otro. Para medios inicialmente isótropos, el cociente d_{33}/d_{31} es igual a 3 según el modelo termodinámico, donde el orden inducido se debe a la orientación mediante poling térmico con campos bajos⁷⁹. En el otro límite, para valores elevados del campo d_{33} se aproxima a su valor de saturación y, sin embargo d_{31} se aproxima a cero, por lo que cocientes d_{33}/d_{31} mayores de 3 han sido asociados con un mayor orden polar debido a campos eléctricos intensos⁸⁰ o a interacciones entre cromóforos que favorecen estados altamente orientados de forma axial, tal y como según diferentes autores sucede en el caso de LCPs de cadena lateral^{28, 81}. Para intentar establecer si el campo aplicado es muy grande y por tanto, si es cuestionable considerar la aproximación de campos bajos, se prepararon películas de una mezcla de PMMA amorfo con una cantidad pequeña de

DR1 y se les aplicó un poling térmico convencional, en las mismas condiciones que para el Pol-PZ-CN.

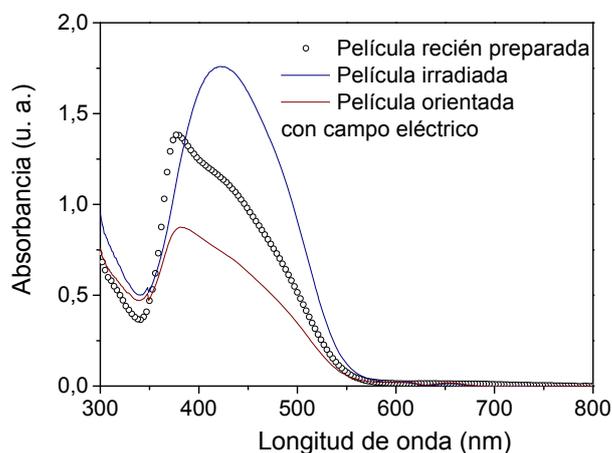


Figura 4. 33. Evolución del espectro de absorción durante el proceso de poling con pre-irradiación.

El ajuste de las franjas medidas para la película de PMMA/DR1 dio lugar a un cociente $d_{33}/d_{31} \cong 3$. Por tanto, no parece que el campo eléctrico aplicado sea muy intenso, y los valores tan altos encontrados para este cociente en nuestros polímeros se asocian a la naturaleza cristal líquido de los materiales en cuestión, que se encuentran altamente orientados de forma axial, como deducimos de los valores de birrefringencia que se registran. Dado que los valores de birrefringencia son mayores en muestras preirradiadas, el cociente resulta también mayor.

b) Irradiación *in situ*. (Poling fotoasistido)

Haciendo uso de la fotodireccionabilidad que presenta el azobenceno es posible realizar un proceso de orientación polar a baja temperatura del Pol-PZ-CN, lejos de T_g , para evitar posibles degradaciones mediante el denominado poling fotoasistido. Se probaron polings fotoasistidos para dos longitudes de onda diferentes, 406 y 488 nm, sin embargo, a igualdad de potencia, no se observaron diferencias destacables, por lo que mostramos los resultados obtenidos con un láser de Ar emitiendo a 488 nm, a través de una fibra óptica, que ofrece la posibilidad de obtener luz despolarizada. El estudio utilizando diferentes potencias de luz reveló que existe una potencia óptima a partir de la cual el efecto de ayuda a la orientación del campo eléctrico disminuye. Esto probablemente se debe a que la movilidad inducida por la luz es tal que provoca

un efecto de desorden en lugar de asistir al campo eléctrico en su función de orientar polarmente. Se utilizó, por tanto, aquella potencia en la que se observaba claramente el fenómeno y se realizó el proceso en dos películas de igual espesor, una de ellas recién preparada y la otra previamente irradiada al igual que se hizo para los polings térmicos, con objeto de ver el efecto de la “desagregación” previa en este proceso. Para el seguimiento de la señal se empleó luz de excitación con polarización paralela al plano de incidencia, P^o .

El proceso de desagregación previa parece influir, según se ve en las Figuras 3.2.34a) y b) en la parte inicial del proceso de orientación, en la que se ve un aumento de la señal gradual con el campo eléctrico, debido al incremento en la movilidad que experimenta el material perirradiado por la desagregación. En el momento en el que se irradia con luz, se observa un descenso de la señal en ambos casos más grande en la preirradiada, que se debe a la desorientación de algunos de los cromóforos previamente orientados de forma polar, que produce desorden.

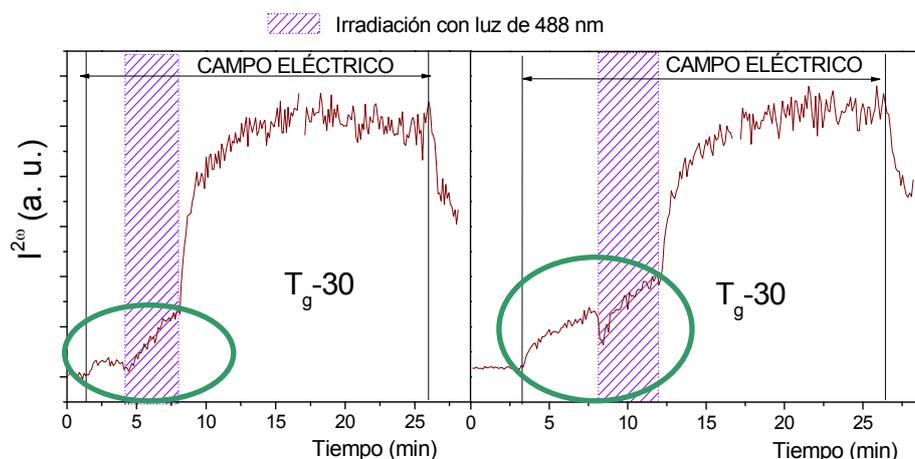


Figura 4. 34. Poling fotoasistido de las películas de Pol-PZ-CN. (a) Película recién preparada (b) Película preirradiada.

En el caso de la película pre-irradiada, la pendiente durante la irradiación, no varía con respecto a la fase anterior de orientación exclusiva con campo eléctrico, sin embargo, en la película recién preparada se aprecia un aumento de dicha pendiente. Esto parece indicar que la movilidad adquirida por el material al ser irradiado es debida a la desagregación. Al detener la irradiación, en ambos casos, se observa un aumento mayor de la pendiente, debido a los *cis* generados en la fase anterior, cuya

presencia aumenta el volumen libre en el material, y por tanto facilitando la orientación final con campo de los trans.

En las películas así orientadas, se calcularon unos coeficientes de $d_{33}=7$ pm/V y $d_{31}=1$ pm/V a través de la medida de las franjas de Maker. Estos valores son menos estables que los alcanzados térmicamente. Esto se debe a que a RT la luz aumenta la movilidad molecular de los dipolos, pero no se induce apenas ordenamiento en la cadena polimérica principal^{22c), 37b), 82}, mientras que en un poling térmico pueden suceder reorganizaciones locales de la cadena, alrededor de los dipolos orientados, dando lugar a una mayor estabilidad del orden polar inducido.

Para intentar obtener la respuesta NL más elevada se propone un protocolo de orientación mediante un poling térmico que incluye irradiación in situ con 488 nm durante la primera fase del mismo, a baja temperatura. De esta forma, se obtuvieron los valores estables más altos de los coeficientes no lineales para las películas de Pol-PZ-CN, $d_{33}=17$ pm/V y $d_{31}=1$ pm/V, así como del cociente d_{33}/d_{31} . El registro de las franjas de Maker medido 15 días después de la orientación, mostró una muy buena estabilidad, y al cabo de 6 meses aún permanece una señal que da lugar a unos coeficientes muy elevados, tales que $d_{33}=12$ pm/V y $d_{31}=0.65$ pm/V.

II. Efecto de la luz linealmente polarizada

a) Irradiación previa.

En el apartado que trata sobre el estudio óptico, se ha probado que es posible vencer la tendencia homeótropa del material Pol-PZ-CN, controlando así de alguna manera la disposición de las moléculas en la película mediante procesos de irradiación. Planteamos aquí la aplicación de un poling térmico a muestras preirradiadas con anisotropía en el plano, para evaluar la posibilidad de forzar simetrías distintas a las habitualmente encontradas en los polímeros orientados. De este modo, después de aplicar dicho proceso en dos pasos, encontramos una muestra con respuesta ONL biaxial como se esquematiza en la Figura 4. 35. Es un proceso en dos pasos, en el que primero se irradia la película con luz linealmente polarizada utilizando la orientación 2 de la siguiente Figura 4. 36.

Las películas se irradian con ángulos de incidencia oblicuos en las dos direcciones para disminuir al máximo posible la anisotropía fuera de plano y acceder al mayor número de agregados. Así, se consiguen valores en los que uno de los índices en el

plano, en dirección X , es mayor que el que se mide en dirección perpendicular a este, Z . Como se comentaba en el apartado de estudio óptico, esta condición es necesaria para imponer una simetría biaxial a la tendencia axial con el eje perpendicular al plano forzado por efecto termotrópico.

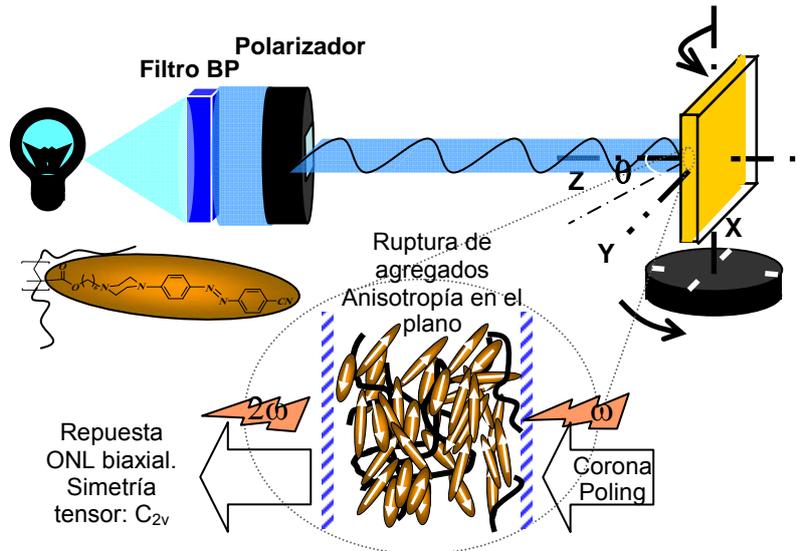


Figura 4. 35. Representación esquemática del proceso de orientación polar en 2 pasos (generación de anisotropía en el plano mediante irradiación y poling térmico)

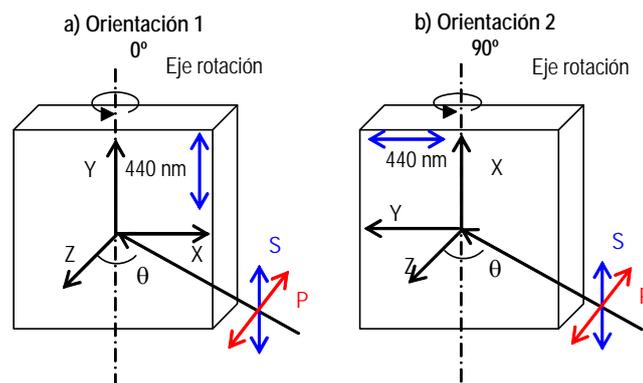


Figura 4. 36. Esquema de las configuraciones de las películas para la pre-irradiación y la medida experimental de las franjas de Maker.

A continuación, se aplica sobre la película irradiada en las condiciones que se acaban de describir, el proceso estándar de orientación con campo a alta temperatura ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$). En estas condiciones, las medidas de las franjas de Maker presentan varias

características diferentes respecto a lo descrito hasta el momento. Analizando las franjas medidas con cualquiera de las dos polarizaciones, P° o S° utilizadas, se encuentra que la intensidad de las franjas depende de la orientación de la película, al girar esta respecto a un eje perpendicular al plano de la misma. Es decir, si pensamos en las orientaciones 1 y 2 de la Figura 4. 36, la intensidad medida es claramente distinta. Por otra parte, la relación de intensidades de las franjas medidas con distinta polarización $I(P^{\circ})/I(S^{\circ})$, depende también de la orientación de la película. En concreto, en la orientación 1, la intensidad P° es mayor que en la orientación 2, mientras que con las franjas medidas con polarización S° se tiene la situación opuesta, siendo mayor la intensidad en la orientación 2. Un ejemplo de estos resultados se muestra en la Figura 4. 37.

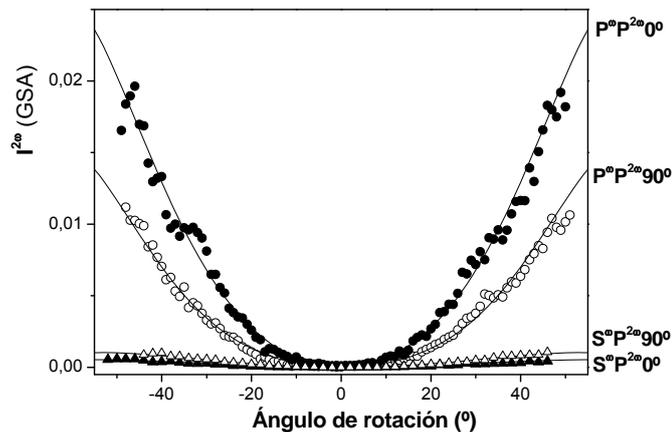


Figura 4. 37. Franjas de Maker para la película de Pol-PZ-CN con anisotropía en el plano, para dos configuraciones 0° y 90° y dos polarizaciones de la luz de excitación P° y S° .

Esta falta de simetría axial se relaciona con la anisotropía óptica en el plano descrita en el inicio de este Capítulo, y que se ha mencionado antes. Es decir, la biaxialidad inducida ópticamente se ha preservado durante el proceso de poling y se ha traducido en una respuesta no lineal también biaxial. La Figura 4. 38 muestra un dibujo idealizado que representa la situación en que los cromóforos están preferentemente en el plano ZX , una vez se ha irradiado la película con polarización vertical (dirección Y), durante el primer paso del proceso. Para simplificar el dibujo y que resulte más claro, no se representa la cadena polimérica a la que se hallan unidos. Como se puede ver, la dirección de los cromóforos es preferentemente homeótrofa,

(dirección Z en el dibujo) ya que las películas de partida muestran birrefringencia fuera de plano.

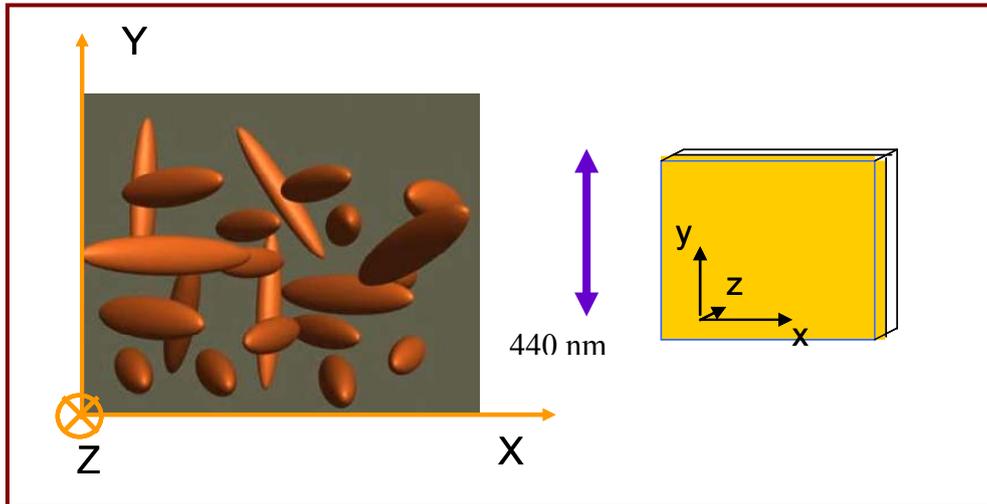
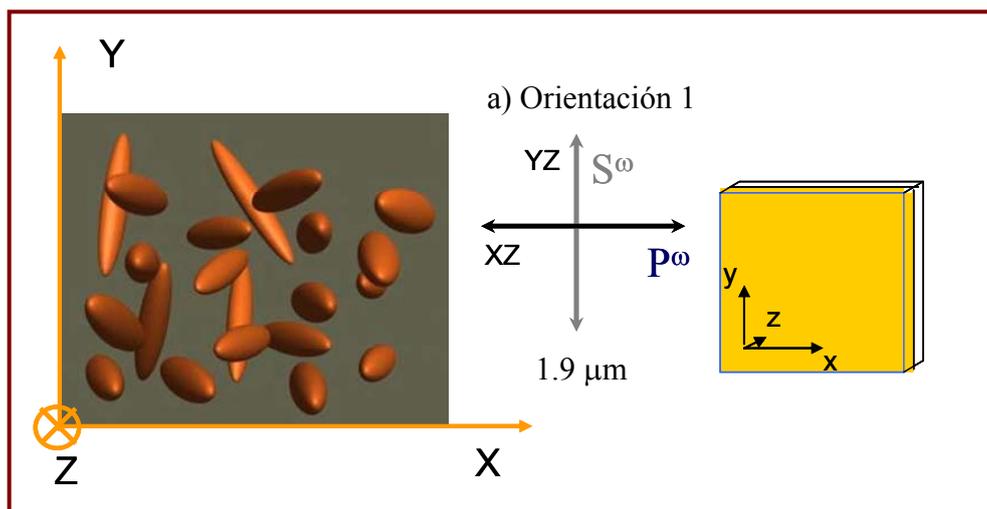


Figura 4. 38. Esquema de la orientación de los cromóforos de las películas irradiadas con luz polarizada.

El segundo paso de la orientación, tal y como se ha comentado consistió en la aplicación de un poling térmico. Se muestra en las Figura 4. 39 a) y b) la orientación que adquieren los cromóforos en un modelo ideal, tras el tratamiento con campo eléctrico y elevada temperatura, partiendo de la situación de la Figura 4. 38.



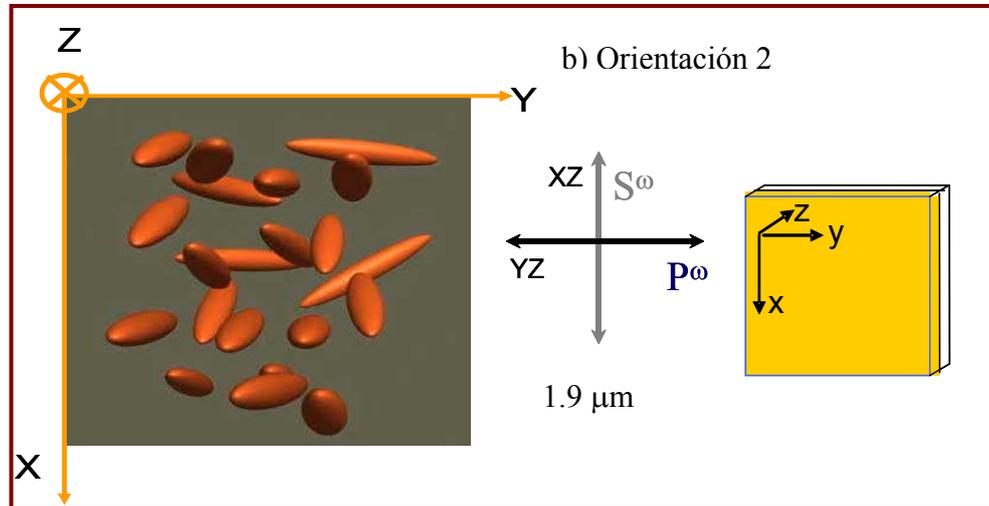


Figura 4. 39. Esquema de la orientación de los cromóforos de las películas irradiadas con luz polarizada y sometidas a Poling térmico. (a) Orientación 1 Figura 4. 36 (b) Orientación 2 Figura 4. 36.

En esta configuración de medida de la Figura 4. 39 a) (Orientación 2), las franjas obtenidas con polarización P^ω presentarán menor intensidad ya que la orientación de los cromóforos tiene menor componente en dirección al plano YZ , que en el XZ de la Orientación 1. Por otra parte, las franjas con luz S^ω , presentarán mayor intensidad en la Orientación 2 que en la 1, dado que la orientación tiene mayor componente en XZ que en YZ .

La influencia de la anisotropía en el plano en las propiedades ONL de polímeros ha sido explorada por varios autores. Sin embargo, la orientación se ha obtenido principalmente utilizando métodos mecánicos. Por ejemplo, se describió el control de los índices de refracción en las tres direcciones de polímeros a través de estirado o tracción⁸³. En este caso, además, se estudió la GSA con ajuste de fase utilizando la birrefringencia conseguida en el plano en estos sistemas poliméricos⁸⁴. De esta forma se alcanza la mayor eficiencia posible en la conversión de la luz al segundo armónico, lo cual hace válidos a estos materiales para aplicaciones en guías de onda. Con todo, no se encuentran por el momento referencias a este fenómeno ONL en polímeros con anisotropía en el plano fotoinducida.

A partir de los ajustes de las curvas de la Figura 4. 37, se obtuvieron el valor de los tres coeficientes no lineales independientes, d_{33} , d_{24} y d_{31} que se presentan en la Tabla 4. 7. junto con los valores de los índices de refracción medidos a 633 nm.

Pol-PZ-CN (0.6 μm)	Índices de refracción			d_{ij} (pm/V)		
	n_x	n_y	n_z	d_{31}	d_{24}	d_{33}
Preirradiada luz pol.	1.68	1.57	1.80	1.4	0.9	11
Preairradiada luz pol.+calentamiento	1.87	1.55	1.61	1.5	0.5	5

Tabla 4. 7. Valores de los tres índices de refracción y de los coeficientes no lineales de las películas de Pol-PZ-CN preirradiadas.

En la anterior Tabla también se incluyen los valores de los coeficientes ONL así como los de los índices de refracción para una película orientada con campo cuya anisotropía era máxima en el plano. Esta anisotropía se consiguió mediante irradiación con luz linealmente polarizada, y calentamiento posterior, tal y como se describe en el apartado de estudio óptico. Como se puede observar, los valores absolutos de los coeficientes en este caso son menores que en los de la película únicamente irradiada. Esto es debido, de nuevo, a la agregación favorecida a alta temperatura. Sin embargo, la anisotropía del tensor aumenta ($d_{31} \cong 3d_{24}$), debido a que la anisotropía óptica de partida es mayor.

La influencia del alineamiento fotoinducido previo en el tensor susceptibilidad no lineal final se pone de manifiesto también mediante irradiación de películas con luz no polarizada de 440 nm, con un ángulo de incidencia de 45° con respecto al eje Z de la Figura 4. 36 (Orientación 1).

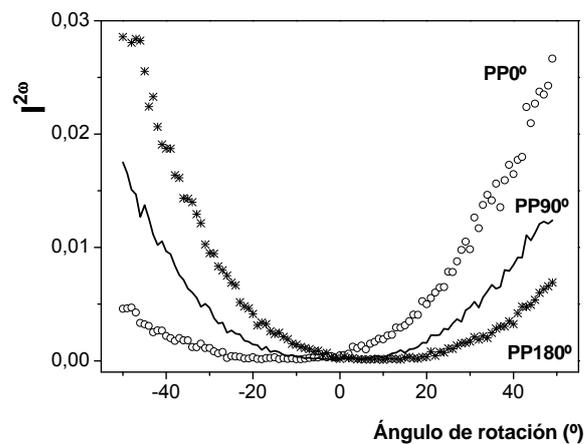


Figura 4. 40. Franjas de Maker para película de Pol-PZ-CN irradiada a 45° con luz no polarizada.

En estas condiciones, los azocromóforos se orientarán preferentemente a lo largo de la dirección de propagación de la luz⁸⁵. Las franjas del segundo armónico que se obtienen han sido medidas para tres orientaciones diferentes rotando la muestra alrededor de su normal con luz P^o, y se presentan en la Figura 4. 40. Como se ve en la Figura, la señal es muy asimétrica para 0° (orientación 1, Figura 4. 36) y 180°, mientras que la señal obtenida a 90° (orientación 2 Figura 4. 36) es casi del todo simétrica. Estos resultados corresponden a un eje polar generado por el efecto del campo eléctrico en la película anisótropa en una dirección diferente a su normal.

b) Irradiación in situ. (Poling fotoasistido)

Por último, se analizó la influencia de la luz polarizada en la GSA mediante el poling fotoasistido. Los azocromóforos se orientan en dirección al plano perpendicular a la polarización de luz azul incidente, según describe el efecto Weighert. En la Figura 4. 41 se representan dos polings fotoasistidos con luz de 488 nm, uno obtenido con polarización vertical y el otro con horizontal.

Como se observa en dicha representación, cuando se incide en la película con luz polarizada en vertical los azocromóforos se orientan en dirección perpendicular a esta polarización, es decir, en el plano horizontal. Dado que el plano horizontal en este caso es paralelo a la polarización de la luz de 1.9 μm de excitación, las medidas con luz P^o daran lugar a una mayor intensidad que en el caso de la irradiación con luz polarizada en horizontal, que coloca los cromóforos en el plano perpendicular a la excitación de la luz de medida.

Este proceso induce en las películas una birrefringencia en el plano $\Delta n \leq 0.08$. Si se plantea un poling térmico a posteriori, podría encontrarse también para este caso una respuesta biaxial. Sin embargo, los coeficientes encontrados son los mismos que si se realizara con luz despolarizada y la película se muestra isótropa en el plano, y orientada de forma axial. Esto se debe a que la diferencia de índices alcanzada en el plano, durante el proceso de poling fotoasistido, no es suficiente para modificar la simetría del tensor. Así, al elevar la temperatura por encima de la de mesofase, el material adquiere una movilidad tal que se borra la anisotropía en el plano, porque tanto el efecto termotrópico como el campo eléctrico favorecen la orientación axial, dando lugar de nuevo, a una simetría C_{2v}. Los casos para los que sí se consigue una respuesta ONL biaxial, es decir, para los que se conserva la anisotropía en el plano, presentan una $\Delta n \geq 0.1$ y $n_x(\perp \text{ la irradiación})$ es ligeramente superior a n_z .

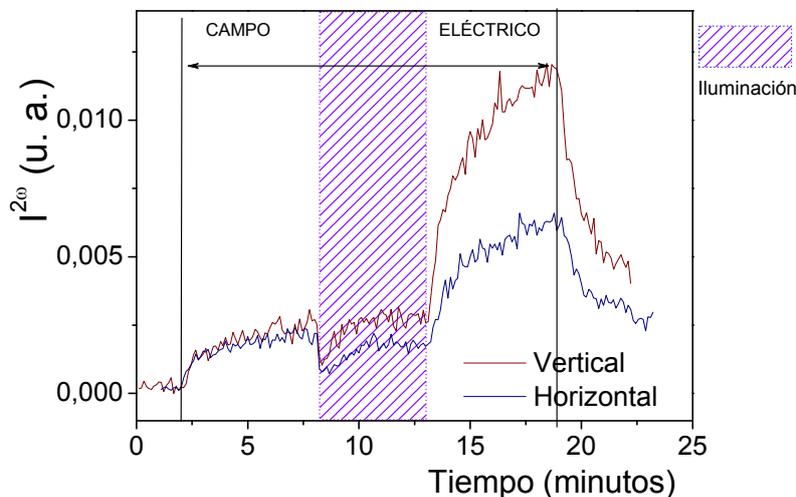


Figura 4. 41. Seguimiento de la intensidad del segundo armónico para poling fotoasistido con luz polarizada horizontal y vertical.

4.2. Copolímeros

Los problemas que se han encontrado para orientar polarmente el homopolímero Pol-PZ-CN, se derivan de su notable tendencia a la agregación, por lo que, además del método de irradiación descrito en el anterior apartado, se contempló la posibilidad de sintetizar copolímeros de este material, con menor contenido en azocromóforo. Los copolímeros que se lograron sintetizar y sus propiedades térmicas se resumen en la Tabla 4. 1.

Copolímero %mol (PMMA/mon-PZ-CN)	M_n (g/mol)/IP	T_g (°C)	T_i/T_{desc}
Copol-PZ-CN_L 65/35 (70%en peso)	28000/1.5	93	132/257
Copol-PZ-CN_H 25/75 (93% en peso)	5100/1.9	104	--/237

Tabla 4. 8. Propiedades térmicas de los copolímeros del estudio.

Ambos muestran textura cristal líquido nemático al sobrepasar la T_g , y el de mayor contenido en azo, se descompone antes de llegar a la temperatura del isotrópico, al igual que sucedía con el homopolímero. Dada la dificultad de su síntesis, no fue posible la obtención de un copolímero con un porcentaje intermedio de cromóforo.

Ambos copolímeros muestran características de cristal líquido con fase esméctica, al igual que el homopolímero.

4.2.1 Estudio óptico.

4.2.1.1. Copol-PZ-CN_L

Comenzaremos por describir las propiedades del copolímero con menor contenido en cromóforo al que se denominará Copol-PZ-CN_L. Los espectros de absorción óptica de las películas recién hechas son característicos de un material isotrópico. En la Figura 4. 42 se expone el espectro de absorción de una película recién hecha y tras ser calentada por encima de la T_g , a 105°C, durante 60 minutos.

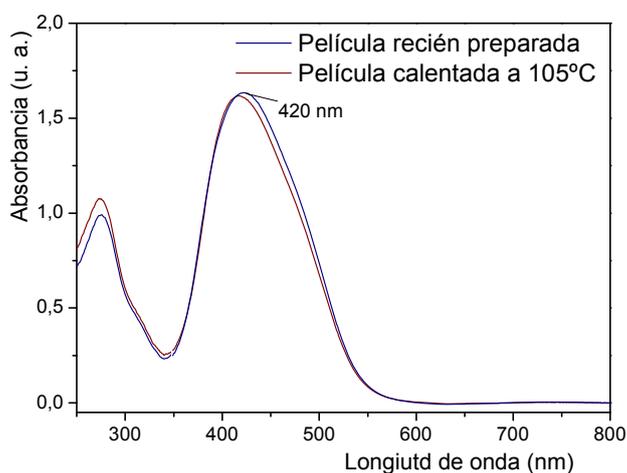


Figura 4. 42. Espectros de absorción de las películas de Copol-PZ-CN_L recién preparada y calentada por encima de la temperatura de transición a la mesofase.

Este copolímero muestra una banda más simétrica que la del homopolímero, con su máximo de absorción en 420 nm, muy cercano al de la disolución, 430 nm. En esta situación las películas de este copolímero presentan los siguientes índices de refracción: $n_x=n_y=1.62$, y $n_z=1.61$, lo que indica que la tendencia homeótropa del homopolímero desaparece al disminuir el contenido en cromóforo. Como se ve en la Figura, el calentamiento de la película induce un pequeño desplazamiento hipsocrómico, de unos 4 nm, poco reseñable, que apunta a que la agregación no es tan evidente. La medida de los índices de refracción y espectros de absorción con diferentes polarizaciones y ángulos de incidencia ponene de manifiesto que, en este estado, este polímero no presenta anisotropía.

A partir de la situación de una película calentada a 105°C (inicial en la Figura), se realizó el estudio de irradiación que se muestra en la Figura 4. 43.

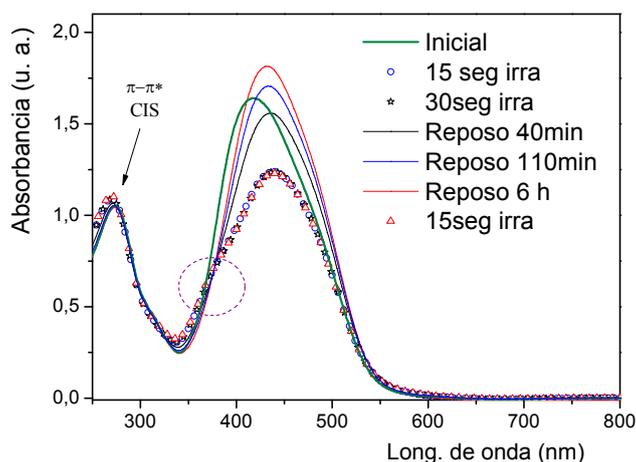


Figura 4. 43. Evolución del espectro de absorción de una película de Copol-PZ-CN_L bajo irradiación.

Inicialmente, se irradia la película con luz despolarizada de 440 nm, durante 15 segundos obteniéndose una clara disminución del área de la banda de absorción, y un pequeño desplazamiento batocrómico de 20 nm. Se observa, además, un ligero aumento en la banda a 270 nm que se asigna a la transición π - π^* de los isómeros *cis*. Se ensayaron otras dos irradiaciones, una de 30 segundos, y otra de 2 minutos, que dieron lugar a la misma banda de absorción, indicando que el comportamiento enseguida llega a saturación. Los sucesivos reposos de la película dieron lugar a un aumento del área de la banda π - π de los isómeros *trans* y un ligero desplazamiento hipsocrómico. Una vez en reposo, una nueva irradiación da lugar a la misma banda que la primera irradiación. El comportamiento del copolímero bajo irradiación con luz azul se asemeja al del homopolímero, aunque se observan algunas diferencias. La aparición de un punto isobéptico (a 377 nm), que revela la presencia de dos especies en equilibrio, isómeros *cis* y *trans*. Sin embargo, la presencia, aunque no muy destacable, de las especies agregadas se manifiesta en la banda de absorción de la película calentada que se desvía del punto isobéptico, así como en su desplazamiento al azul. La medida de los índices de refracción para las películas irradiadas de esta manera, muestra también parecida anisotropía a las muestras iniciales.

Finalmente, se realizaron tratamientos con luz polarizada y temperatura al copolímero de bajo contenido en azo. Se consiguió un máximo de birrefringencia fotoinducida de 0.03 en el plano mediante irradiación. Esta birrefringencia fotoinducida no se ve aumentada por el calentamiento posterior, sino que se vuelve a una situación isotrópica.

Se puede decir por tanto que, los tratamientos tanto térmicos como con luz, modifican las propiedades ópticas de la película en menor medida que en el caso del homopolímero, debido a la disminución de unidades mesógenas fotodireccionables, lo que conlleva una menor agregación.

4.2.1.2. Copol-PZ-CN_H

Se prepararon películas de Copol-PZ-CN_H y se les aplicó un tratamiento con luz y elevada T^a similar al del copolímero de bajo contenido. Los espectros de absorción que se recogieron, se muestran en la Figura 4. 44. Como se ve, el comportamiento es prácticamente igual al del homopolímero Pol-PZ-CN. El espectro inicial presenta el pico que asociamos con la agregación a 390 nm, y cuando se calienta la película ligeramente se observa que adquiere mayor peso, además de producirse un descenso global de la intensidad. Un calentamiento a mayor temperatura deja la banda muy similar a la del homopolímero en las mismas condiciones.

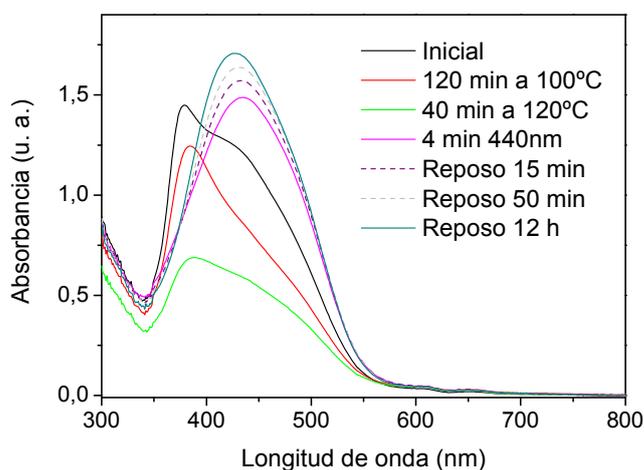


Figura 4. 44. Evolución con el calentamiento y la irradiación con luz azul de la película de Copol-PZ-CN_H de $\approx 0.7 \mu\text{m}$ de espesor.

La irradiación con luz de 440 nm de películas en este estado muy agregado da lugar al mismo espectro y valores similares de los índices de refracción que si se realizara sobre la película recién preparada. En la Tabla 4. 9, se reúnen los valores de los índices de refracción asociados a cada tratamiento.

Tratamiento	$n_{x=y}$	n_z	Δn
Inicial	1.63	1.65	0.02
120 min a 100°C	1.61	1.70	0.09
40 min a 120°C	1.56	1.77	0.20
4 min 440 nm	1.65	1.71	0.06
Reposo 12 horas	1.65	1.71	0.06

Tabla 4. 9. Valores de los índices de refracción y de la birrefringencia fuera de plano (a 633 nm) de las películas de Copol-PZ-CN_H, bajo calentamiento e irradiación

Como se puede observar en la Tabla 4. 9, la tendencia homeótropa de las cadenas laterales en este caso es bastante menor que en el homopolímero. Con una reducción del contenido de cromóforo relativamente pequeña, se obtiene una birrefringencia en las películas recién preparadas ($\Delta n = 0.02$) bastante menor que las de Pol-PZ-CN ($\Delta n = 0.09$).

Las películas de Copol-PZ-CN_H alcanzan un $\Delta n=0.09$ en el plano con luz linealmente polarizada aplicando un proceso de irradiación análogo al que se utilizó para el Pol-PZ-CN, y $\Delta n= 0.06$ fuera del mismo. A partir de este estado, calentando unos segundos a 110°C se consigue aumentar la Δn en el plano hasta 0.24, valor similar al máximo conseguido fuera de plano mediante efecto termotrópico para este material.

4.2.2. Respuesta no lineal.

Comenzaremos por describir los resultados que se obtuvieron para el Copol-PZ-CN_L en las medidas de G.S.A. después del poling.

4.2.2.1. Copol-PZ-CN_L

Se le aplicó un poling térmico a películas (espesor $\approx 0.6 \mu\text{m}$), partiendo de dos estados, recién preparadas y preirradiadas. La temperatura se llevó hasta 105°C y se

mantuvo durante 40 minutos y dejando que se enfríe hasta temperatura ambiente en presencia de campo eléctrico. El perfil de poling se expone en la Figura 4. 45. A diferencia del obtenido para Pol-PZ-CN, aquí la pendiente inicial, como se puede observar, es mayor, debido probablemente a la escasa incidencia de la agregación.

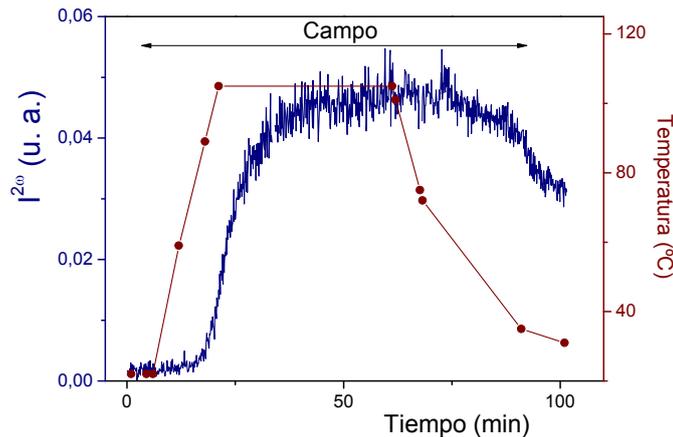


Figura 4. 45. Evolución de la intensidad del segundo armónico generado mediante poling térmico para la película de Copol-PZ-CN_L

Los valores recientes y medidos al cabo de dos semanas de los coeficientes d_{33} y d_{31} , al igual que la birrefringencia se resumen en la Tabla 4. 10.

	d_{ij} (pm/V)+Recién orientadas			d_{ij} (pm/V)+2 semanas		
	d_{33}	d_{31}	Δn	d_{33}	d_{31}	Δn
Recién preparada	16	2.6	0.17	13	1.9	0.11
Preirradiada	17	2.6	0.18	13	1.9	0.14

Tabla 4. 10. Valores estables (dos semanas después de la orientación) de los coeficientes no lineales, índices de refracción y birrefringencia (a 633 nm) para la película de Copol-PZ-CN_L.

De los valores de la Tabla 4. 10, se deduce que el proceso de irradiación previa, apenas afecta a los coeficientes, ni a la anisotropía, como se podía prever dada la poca presencia de agregados. Los valores de los coeficientes son elevados y muy estables. Al cabo de un mes se miden unos coeficientes de $d_{33}=11$ pm/V y $d_{31}=1.45$ pm/V. Si se lleva a cabo el mismo tipo de estimación que para el homopolímero, a partir de las propiedades microscópicas, para el valor de anisotropía conseguido, el d_{33} daría un

resultado aproximado de 22 pm/V, que se acerca más al valor experimental obtenido. Este hecho, además de que la anisotropía fuera de plano disminuya con el borrado de la señal, implica que gran parte de la misma sea de naturaleza polar. Por otra parte, el valor del cociente entre ambos coeficientes aun siendo mayor de 3, como correspondería a un cristal líquido, es mucho menor que en el caso del homopolímero Pol-PZ-CN. Como se desprende del estudio óptico, la principal diferencia con el homopolímero es la menor tendencia termotrópica. Dado que las cadenas laterales no tienden a alinearse en antiparalelo de una forma tan clara como en el homopolímero tampoco se produce tanta agregación, que lleva implícito un ordenamiento antiparalelo más compacto y es la causante de que la birrefringencia fuera de plano permanezca estable, mientras que en el copolímero cae con el borrado de la señal de segundo armónico. Por ello, el menor cociente posiblemente esté relacionado con la menor tendencia termotrópica que en el homopolímero produce agregación y un ordenamiento axial de los cromóforos más denso y con una distribución angular más estrecha. Así, se concluye que al reducir la cantidad de cromóforo al 70% en peso, tenemos acceso a mayor número de cromóforos para ser orientados de forma polar dando lugar a una respuesta ONL muy elevada, y por otra parte, se mantiene un cociente entre coeficientes elevado propio de un orden más perfecto, que ofrece un cristal líquido.

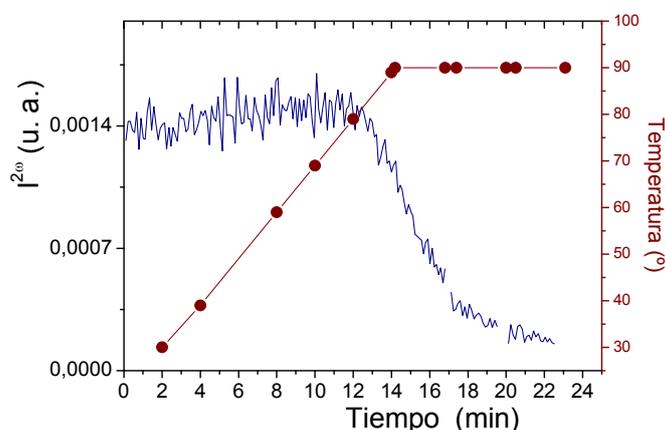


Figura 4. 46. Estabilidad térmica de la señal de segundo armónico generada en una película de Copol-PZ-CN_L.

En la Figura 4. 46 se muestra la caída con la temperatura de la señal de segundo armónico. Como se puede ver, es estable hasta llegar a las proximidades de T_g , donde empieza a disminuir y al cabo de 10 minutos se borra totalmente. En estas películas, tras el “borrado” del orden polar responsable de la respuesta ONL, sigue midiéndose

una cierta birrefringencia fuera de plano, que aunque es notablemente menor indicaría que una parte de las cadenas laterales siguen orientadas axialmente. De nuevo nos encontramos con que no todo el orden axial obtenido se puede relacionar con respuesta ONL .

4.2.2.2. Copol-PZ-CN_H

En general, el comportamiento de este copolímero es muy parecido al del homopolímero, como se ha puesto de manifiesto en la parte del estudio óptico. El perfil de poling que muestra este material es muy similar al del Pol-PZ-CN, por lo que no se incluye otra Figura.

En la Figura 4. 47, se muestra el espectro de absorción, para la película recién preparada, pre-irradiada y para la película después del poling térmico en dos zonas diferentes de la misma, una, en la que ha sido orientada mediante elevada temperatura y campo eléctrico, y la otra únicamente mediante calentamiento.

Como se puede ver en dicha Figura, la banda de absorción correspondiente a la zona que ha sido tratada con campo eléctrico sufre un desplazamiento hipsocrómico respecto a su estado anterior (irradiada). Este desplazamiento es menor que el de la banda que se obtuvo en la zona no orientada con campo, luego, la agregación parece ser menor en presencia del campo eléctrico, y también menor que en el caso del homopolímero.

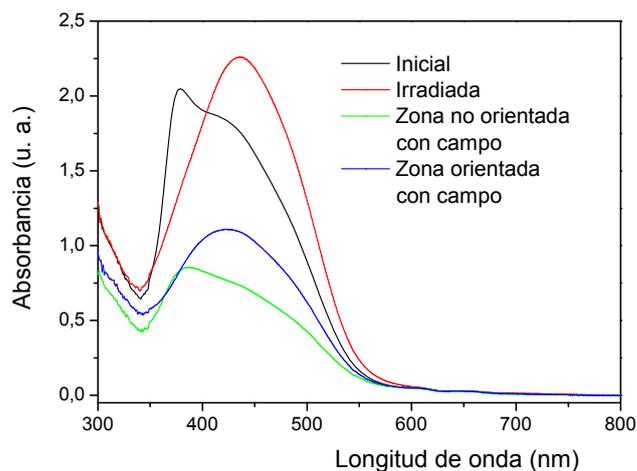


Figura 4. 47. Espectros de absorción de las películas de Copol-PZ-CN_H recién preparadas, preirradiadas y orientadas mediante Poling térmico y únicamente temperatura.

Los resultados de los coeficientes no lineales obtenidos para películas delgadas (0.6 μm), recién orientadas (poling a 120°C) y a las dos semanas se muestran en la Tabla 4. 11.

	d_{ij} (pm/V) Recién orientadas			d_{ij} (pm/V)+2 semanas		
	d_{33}	d_{31}	Δn	d_{33}	d_{31}	Δn
Recién preparada	13	1.6	0.12	9	1.5	0.07
Preirradiada	19	1.6	0.24	17	1.5	0.24

Tabla 4. 11. Valores de los coeficientes no lineales recién generados en películas delgadas de Copol-PZ-CN_H y después de dos semanas de la orientación.

Como se observa en la anterior Tabla, los coeficientes no lineales que alcanzan las películas de este copolímero recién preparadas, apenas difieren de los obtenidos para el homopolímero tanto en muestras recién orientadas como pasadas dos semanas desde su orientación. Por otra parte, el valor obtenido para muestras preirradiadas es superior y más estable. En todos los casos anteriores, el copolímero muestra un coeficiente d_{31} mayor que en el homopolímero, como sucedía con el de bajo contenido, por lo que los cocientes d_{33}/d_{31} son menores, lo cual se asocia con una distribución más ancha del orden axial, que probablemente se deba a la presencia del comonomero de PMMA, que dificulta el empaquetamiento de las cadenas laterales. Los resultados de birrefringencia para el Copol-PZ-CN_H, muestran que parte del orden axial conseguido en las muestras orientadas mediante el habitual poling térmico es debido a orden polar, ya que disminuye al caer la señal de segundo armónico con el tiempo. Por otra parte, en la muestra preirradiada toda la birrefringencia no es atribuible a orden polar, ya que se mantiene constante aun cuando parte de la señal de segundo armónico se ha perdido. Este mayor orden axial que se consigue con preirradiación, se traduce también en un aumento del cociente d_{33}/d_{31} respecto a la muestra sin irradiación.

4.3. Conclusiones

En cuanto a las propiedades ópticas de los dos homopolímeros cristal líquido del estudio, ambos muestran un fuerte carácter homeótropo al ser calentados por encima de la temperatura de mesofase, alcanzando mayor parámetro de orden el azopolímero con el dador más fuerte, que es muy estable en ambos casos.

El espectro de absorción en disolución de Pol-O-CN irradiado con luz azul es característico de moléculas tipo *azobenceno*, sin embargo, al aumentar la fuerza del grupo dador, para el Pol-PZ-CN, el espectro es tipo *pseudoestilbeno* ya que los *cis* no son visibles, aunque disminuye ligeramente la banda de los *trans*.

Se puede concluir, además, que la agregación es notablemente mayor en las películas del material con el grupo dador más fuerte, y que estos agregados se colocan preferentemente en dirección normal al plano que contiene la película. Estas especies agregadas absorben menos, es decir, su fuerza de oscilador es menor, que para los cromóforos aislados o aislados. También se concluye que a esta agregación tienen una elevada contribución los agregados tipo H, ya que el espectro sufre un importante desplazamiento hipsocrómico comparado con la disolución. Además, se ve favorecida por el efecto termotrópico a elevadas temperaturas.

La irradiación con luz UV-azul separa en cierto grado las especies agregadas, dado que el espectro de absorción de las películas irradiadas desplaza su máximo a longitudes de onda mayores y aumenta considerablemente su intensidad debido a que las especies aisladas absorben más. Una vez conseguida la película con menor número de agregados, ésta evoluciona con el tiempo hacia un estado de mayor agregación, aunque no igual al inicial. Además, el estado de agregación inicial es producto de la dinámica de formación de la película por evaporación, ya que partiendo de cualquier situación de la película (irradiada, calentada u orientada bajo poling térmico) una redisolución y evaporación, conduce a una película que presenta el mismo espectro.

Por otra parte, se demuestra que es posible controlar la orientación de los cromóforos en las películas de Pol-PZ-CN, pasando de una distribución homeótropa e isótropa en el plano, a otra con anisotropía máxima en el mismo, mediante tratamientos con luz y temperatura.

En cuanto a las propiedades ONL, el azopolímero con dador más fuerte, es el que presenta mayor valor para el coeficiente d_{33} , como se deduce del mayor valor de $\mu\beta$ que se midió en la disolución del monómero correspondiente. Sin embargo, este valor no es tan alto como se calcula mediante la simple aditividad de las propiedades microscópicas. Esto es debido a la notable presencia de agregados en estas películas. El campo eléctrico orienta los cromóforos de forma paralela y el efecto termotrópico lo hace de forma anti-paralela que es centrosimétrica y no da lugar a respuesta ONL. La mayor contribución a la anisotropía fuera de plano es debida al alineamiento

termotrópico. Sin embargo, la agregación posiblemente sea lo que eleva la estabilidad temporal de la señal a valores mucho mayores que la del Pol-O-CN, ya que deja menor volumen libre en la película.

Los cocientes d_{33}/d_{31} encontrados para todos los casos son muy superiores a 3, probando así la naturaleza de cristal líquido de los materiales, y su elevada anisotropía fuera de plano.

Se realizaron con éxito polings fotoasistidos del material a temperaturas inferiores a la T_g . Los valores de los coeficientes obtenidos son menores que con el poling térmico y menos estables.

La preiluminación de las películas con luz UV-azul no polarizada, mejora de manera ostensible la respuesta ONL, ya que separa los agregados de manera que los cromóforos aislados sean más susceptibles de ser orientados con el campo eléctrico. Si a esta preiluminación le añadimos un período corto de iluminación en la primera fase de poling térmico, obtenemos la respuesta ONL óptima para el homopolímero Pol-PZ-CN.

La orientación mediante poling térmico de películas preiluminadas con luz UV-azul linealmente polarizada dio como resultado muestras con propiedades ONL biaxiales. La simetría del tensor susceptibilidad obtenido es C_{2v} , que difiere de la obtenida por los métodos estándar, $C_{\infty v}$.

Finalmente, se caracterizaron copolímeros al azar del Pol-PZ-CN, y se observó que el comportamiento para el de alto contenido, era muy similar al del homopolímero, aunque parece que muestra una menor agregación.

Sin embargo, el comportamiento del copolímero de bajo contenido se acerca mucho más a los resultados predichos mediante el modelo isotropo, lo cual significa que la agregación tiene lugar en mucho menor grado. Además, los valores del coeficiente d_{33} son comparables al caso del homopolímero, manteniendo el material una T_g y estabilidad térmica y muy similares. Por lo tanto, la dilución del contenido del cromóforo en el material es un buen método para evitar la agregación y mejorar notablemente las propiedades ONL del material.

Capítulo V

Películas de azopolímeros no polares dopados.

En esta parte de la memoria se presenta un estudio sobre propiedades ópticas no lineales de películas compuestas por cromóforos altamente eficientes dispersos en una matriz polimérica fotodireccionable y que presenta propiedades de cristal líquido.

Un método habitual para crear materiales poliméricos con respuesta ONL, es dispersar cromóforos ONL en una matriz polimérica. Mientras que los cromóforos proveen las propiedades no lineales deseadas, la matriz determina otras propiedades como son la procesabilidad y comportamiento tanto mecánico como térmico. La orientación mediante “poling térmico” de estas mezclas es un proceso empleado de manera muy frecuente para obtener materiales carentes de centro de simetría y, por tanto, adecuados para GSA⁸⁶. Si en este tipo de sistemas se utilizan cromóforos fotoorientables, se puede sustituir la elevada temperatura a la que se los somete por una irradiación con longitud de onda adecuada, mediante el llamado “poling fotoasistido” que, como se ha descrito en el Capítulo IV de esta tesis, consiste en la fotoinducción de la isomerización *trans-cis-trans* simultánea a la aplicación de campo eléctrico. La diferencia con el caso que nos ocupa es que, en el Capítulo IV el propio cromóforo, integrado en la cadena lateral del polímero contenía al grupo azobenceno y era, por tanto, susceptible de isomerizar. La mayor parte de los trabajos en mezclas matriz-huésped se han realizado empleando cromóforos fotodireccionables, como puede ser el caso del sistema compuesto por PMMA y DR1 disperso o unido a la cadena principal⁸⁷.

Sin embargo, en el caso que nos ocupa, se van a atribuir las propiedades de fotodireccionalidad a la matriz polimérica en lugar de al cromóforo no lineal. Así se estudiarán mezclas de cromóforos no fotoisomerizables con matrices que sí lo son, como vía alternativa a los sistemas de un único componente. Una de las ventajas de estos sistemas reside en la posibilidad de utilizar cromóforos no lineales muy eficientes y aprovechar los beneficios de los procesos fotoasistidos de orientación polar, sin tener que optimizar simultáneamente ambas propiedades en un sistema unitario, lo que acarrea importantes dificultades en la síntesis. La primera, y casi única aproximación a estos sistemas se debe a Ishow y col.⁸⁸. En su trabajo, emplearon como cromóforo el N-(4-nitrofenil)-L-prolinol (NPP), y dos copolímeros azo con una baja respuesta no lineal, que no resultaba significativa, concluyendo que la excitación de la matriz polimérica mediante luz facilita la orientación polar del cromóforo disperso. Más recientemente, Dalton y col.⁸⁹ en su estudio sobre efectos de la orientación polar asistida por láser en sistemas binarios han sugerido que la modificación del orden de la matriz mediante poling fotoasistido afecta de manera significativa al orden final del cromóforo disperso, encontrando, además, un aumento notable del coeficiente electroóptico r_{33} respecto del proceso puramente térmico. Por todo ello, el objetivo principal de este estudio es analizar la influencia de las interacciones entre cromóforo y matriz en el orden polar generado en películas de azopolímero con cromóforos dispersos. Para eso, se analizará la intensidad de segundo armónico generada por esas películas tras ser sometidas tanto a procesos de orientación polar térmica como fotoasistidos.

Se comenzará por una breve descripción de las propiedades ópticas de los componentes de los sistemas matriz/cromóforo que se van a estudiar. En particular, se analizarán las disposiciones que adquieren los polímeros usados como matriz al ser sometidos a tratamientos ópticos y/o térmicos. Para ello, se utilizará la espectroscopía de absorción UV-vis así como la medida de los índices de refracción de las películas. Después, se medirá la respuesta no lineal de los sistemas orientados bajo diferentes condiciones y se analizarán las características de dicha respuesta en función del orden inducido en la matriz.

5. 1. Descripción de los sistemas matriz/cromóforo empleados

Los polímeros utilizados como matriz fotoorientable en este estudio se muestran en la Figura 5. 1. Se eligieron en principio dos azopolímeros cristal líquido de cadena lateral

con grupos dadores y aceptores débiles. Por otra parte, se ha utilizado también un copolímero al azar CL,, que presenta en la mitad de sus cadenas laterales (azocromóforos) un grupo aceptor más fuerte. Este copolímero se añade para estudiar la influencia en las interacciones intermoleculares de un mayor momento dipolar en la cadena lateral de la matriz. Al mismo tiempo, y a efectos comparativos, se prepararon películas del cromóforo mezclado con un PMMA amorfo de peso molecular $M_n=80000$ g/mol, como matriz inerte (no fotodireccionable).

Las estructuras químicas de los dos homopolímeros azo, se diferencian en la longitud del espaciador metilénico entre el azobenceno y la cadena principal. El copolímero se compone del 50% del monómero del polímero PC6_O, y 50% del monómero PC2_O sustituyendo el grupo metoxi por un grupo ciano.

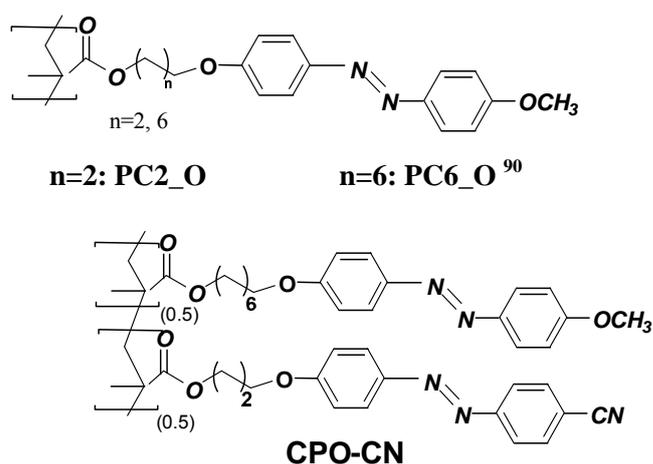


Figura 5. 1. Estructuras químicas de los azopolímeros del estudio.

Estas diferencias estructurales se traducen en distintas propiedades térmicas que se resumen en la Tabla 5. 1:

Polímero	M_n (g/mol)/IP	Transiciones térmicas	T_{desc}
PC6_O	25400/2.1	g 64 S 89 N 126 I	359
PC2_O	14000/2.1	g 111 N 157 I	272
CPO-CN	13675	g 74 N 142 I	347
PMMA	83000	≈ 100	-

Tabla 5. 1. Pesos moleculares y temperaturas de transición de los polímeros.

Como se puede observar en la Tabla, los azopolímeros presentan transiciones características de una naturaleza cristal líquido. El PC2_O, y el copolímero CPO-CN mostraron texturas de cristal líquido nemático a partir de la temperatura de transición vítrea, mientras que en el PC6_O se observa una fase esméctica al sobrepasar la T_g , y nemática al superar la temperatura de mesofase.

En cuanto a los cromóforos no lineales incorporados, en los estudios preliminares se prepararon películas con distintas moléculas seleccionadas entre las estudiadas en el Capítulo III. Algunas de las mezclas no permitieron obtener películas de suficiente calidad óptica, como sucedió con las mezclas que se hicieron con el cromóforo **28**, que tiene como grupo dador el difenilpirano y como aceptor tricianofurano. En otros casos, como el de las películas dopadas con **26bi** y **26bii**, éstas no soportaban bien los tratamientos con luz y se observaba claramente fotodegradación del cromóforo. Este fue el caso, también, del compuesto **35b** y de otro compuesto igual que el anterior pero con grupo ditiol como dador. Se prepararon también, mezclas con el cromóforo **19c**, sin embargo, la respuesta al poling térmico presentaba muy poca reproducibilidad por lo que se descartó su utilización. Finalmente, seleccionamos como cromóforo principal del estudio el **14a**⁶⁸ que presenta la siguiente estructura, y durante este Capítulo nos referiremos a él como Me-3-FX.

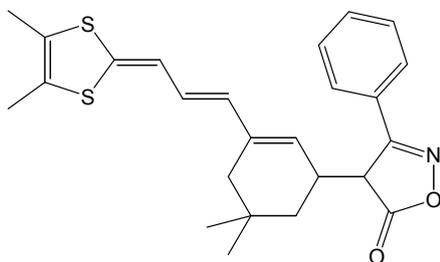


Figura 5. 2. Estructura química del cromóforo del estudio, Me-3-FX

Se trata de un cromóforo tipo merocianina, cuyo grupo aceptor es una oxazolona y el grupo dador un ditiol ambos con carácter proaromático. Incorpora un espaciador isoforona, que mejora la estabilidad térmica y fotooxidativa respecto del compuesto análogo de cadena poliénica lineal (ver Capítulo III). Este compuesto presenta una estabilidad térmica aceptable dadas las temperaturas que vamos a emplear.

5.2. Estudio óptico

El cromóforo Me-3-FX que se va a emplear, no presenta absorción a la longitud de onda de excitación 1907 nm ni a la del segundo armónico 954 nm. Por otra parte, la absorción a 406 nm, (longitud de onda que se utilizará para el poling fotoasistido) es muy pequeña. Como se vio en el Capítulo III, presenta solvatocromismo positivo, es decir, el máximo de absorción se desplaza al rojo al pasar a un disolvente más polar. El espectro de absorción en disolución de diclorometano se muestra en la Figura 5. 3.

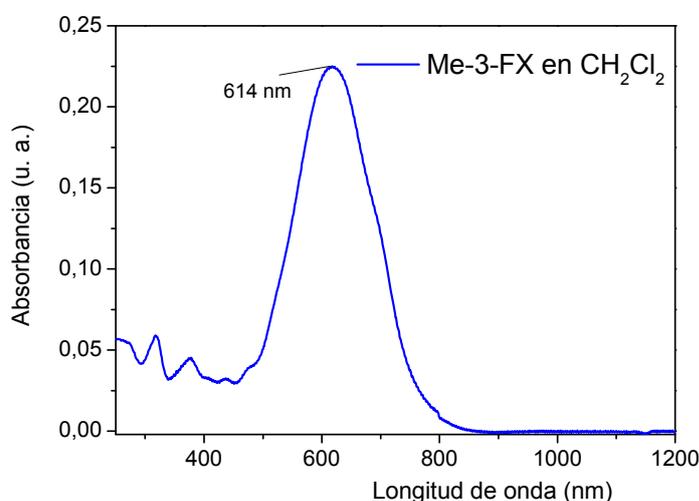


Figura 5. 3. Espectro de absorción del cromóforo Me-3-FX en disolución de CH₂Cl₂.

5.2.1. Películas de azopolímero.

Se prepararon películas de los tres azopolímeros mediante evaporación. Se comprobó la fotoorientabilidad de las matrices sometiendo las películas de PC2_O, PC6_O y CPO-CN recién preparadas a irradiación con luz de 406 nm. Los espectros de absorción revelan la existencia de una isomerización *trans-cis-trans*. La evolución es muy similar para los tres polímeros, salvo que para los homopolímeros PC2_O y PC6_O los isómeros *cis* duran más tiempo que en el caso del copolímero con el grupo ciano, que es un aceptor más fuerte. En la Figura 5. 4a) se muestra la evolución del espectro de absorción con la irradiación para el copolímero CPO-CN. La caracterización óptica y el comportamiento bajo irradiación de los materiales PC2_O y PC6_O habían sido anteriormente descritos mediante espectroscopía de absorción, y los resultados recogidos en varias publicaciones^{90, 91}. En la Figura 5. 4b) se muestra

que el comportamiento que medimos para la película de PC6_O, muy semejante al del PC2_O está de acuerdo con los datos publicados^{91a)}.

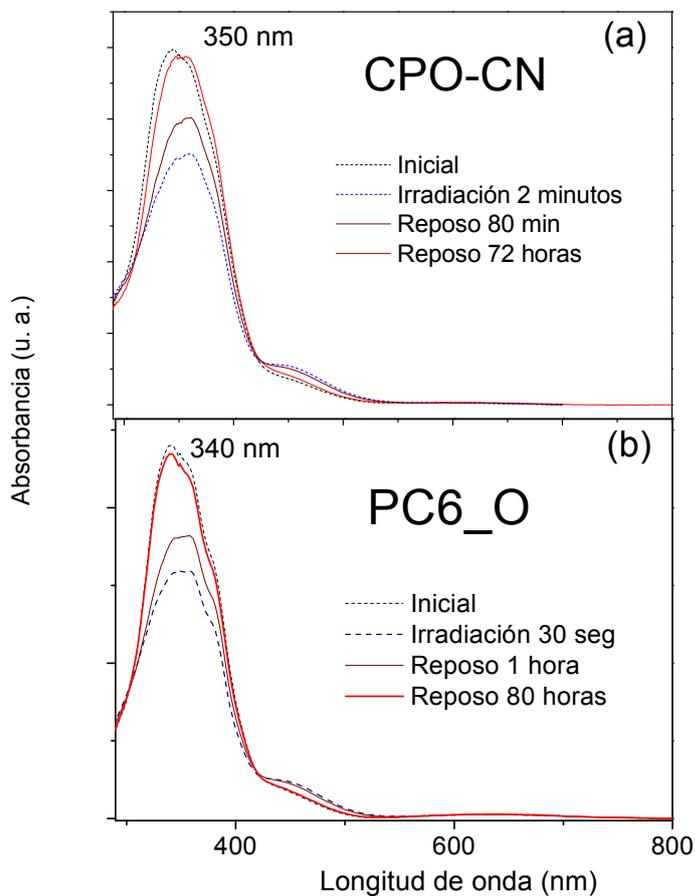


Figura 5. 4. Espectros de absorción de la evolución con luz de las películas de CPO-CN (a) y PC6_O (b).

La irradiación con luz láser de 406 nm en el CPO-CN provoca una isomerización *trans-cis-trans*, revelando una banda sobre 460 nm mientras que la centrada en torno a 350 nm disminuye en intensidad. En reposo la banda inicial se recupera, desapareciendo la que se atribuye a las especies *cis*. La diferencia en el máximo de absorción para la película de CPO-CN recién preparada y en reposo después de la irradiación se atribuye a la presencia no muy importante de agregados en el estado inicial.

La irradiación de las películas de estos materiales con luz polarizada da lugar a una anisotropía fotoinducida, que ha sido caracterizada mediante la medida de los índices de refracción.

Los valores de los índices de refracción para las películas recién preparadas e irradiadas se recogen en las Tabla 5. 2 y Tabla 5. 3.

Polímero	Películas recién preparadas							
	633 nm				1306 nm			
	$n_x=n_y$	n_z	$\Delta n_{\text{fuera de plano}}$	n_{prom}	$n_x=n_y$	n_z	$\Delta n_{\text{fuera de plano}}$	n_{prom}
PC6_0	1.63	1.63	0	1.63	1.59	1.58	-0.01	1.59
PC2_0	1.64	1.63	-0.01	1.64	1.59	1.58	-0.01	1.59
CPO-CN	1.65	1.63	-0.02	1.64	1.61	1.59	-0.02	1.60

Tabla 5. 2. Índices de refracción, birrefringencia e índice promedio para las tres películas de azopolímeros

Como se puede ver, se miden los índices de las películas a dos longitudes de onda diferentes, para obtener información sobre la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda, ya que para obtener los coeficientes no lineales es necesario conocerlos a 1907 y 954 nm. Para ello se realizó un ajuste a la expresión de Sellmeier como se muestra en la Figura 4. 7, a partir de los datos de la tabla y de medidas de los índices realizadas a 780 nm.

Polímero	Películas irradiadas				
	633 nm				
	n_x	n_y	n_z	$\Delta n_{\text{in plane}}$	n_{prom}
PC6_0	1.64	1.62	1.64	0.02	1.63
PC2_0	1.66	1.63	1.65	0.03	1.65
CPO-CN	1.65	1.62	1.65	0.03	1.64

Tabla 5. 3. Índices de refracción, birrefringencia e índice promedio para las películas irradiadas.

Para analizar la orientación que adquieren estas películas debido al efecto termotrópico, se las sometió a un proceso de “annealing”, es decir, se calentaron hasta una la temperatura en la mesofase nemática (95°C para el PC6_O y CPO-CN y 120°C

para el PC2_O) durante unos pocos minutos. Los índices de refracción a 633 nm y 1306 nm se presentan en la Tabla 5. 4. Como se puede ver en las tablas, el comportamiento es diferente en cada polímero en cuanto a la disposición que adquieren las cadenas laterales. El PC6_O y el CPO-CN se orientan de manera homeótropa o perpendicular a la superficie de la película, mientras que las cadenas laterales del PC2_O se orientan paralelas al plano de la película, alcanzando menor valor absoluto de birrefringencia. Por otra parte, las películas permanecen isotrópicas en el plano ($n_x=n_y$) en todos los casos excepto cuando se irradian con luz linealmente polarizada.

Polímero	Películas con tratamiento térmico							
	633 nm				1306 nm			
	$n_x=n_y$	n_z	$\Delta n_{\text{out of plane}}$	n_{prom}	$n_x=n_y$	n_z	$\Delta n_{\text{out of plane}}$	n_{prom}
PC6_0	1.54	1.82	0.28	1.64	1.51	1.74	0.23	1.59
PC2_0	1.68	1.56	-0.12	1.64	1.61	1.53	-0.08	1.58
CPO-CN	1.55	1.82	0.27	1.65	1.54	1.73	0.19	1.61

Tabla 5. 4. Índices de refracción, birrefringencia e índice promedio para las tres películas de azopolímeros

5.2.2. Películas azopolímero/cromóforo

Una vez tenemos caracterizadas las películas de polímero, se prepararon películas dopadas con el cromóforo. El contenido del mismo fue de aproximadamente el 2.5% en peso para las cuatro mezclas cromóforo/polímero: PMMA/Me-3-FX, PC2_O/Me-3-FX, PC6_O/Me-3-FX y CPO-CN/Me-3-FX. La zona del espectro que corresponde a la absorción del cromóforo en estas mezclas se presenta en la Figura 5. 5.

Como se puede ver en la representación, el cromóforo disperso en PMMA presenta un pequeño desplazamiento hipsocrómico respecto del espectro en disolución, mientras que cuando se halla disperso en los azopolímeros el máximo de absorción se desplaza ligeramente hacia menores energías. Este comportamiento se debe a que el cromóforo presenta un momento dipolar mayor en el estado de transferencia de carga que para el fundamental, por lo que un entorno polar, como es la matriz de azopolímero, estabiliza el estado excitado, descendiendo la energía de manera significativa, es decir, se produce un solvatocromismo positivo. En un entorno

apolar, como el PMMA, se favorece el estado fundamental, y se produce un ligero desplazamiento hipsocrómico.

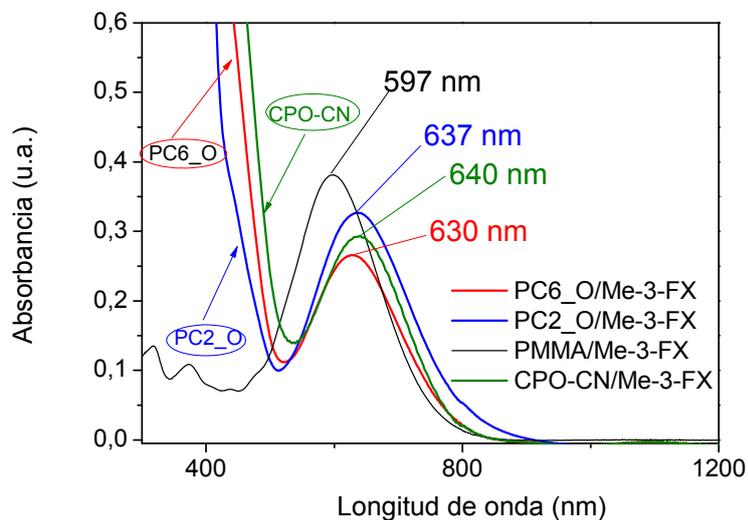


Figura 5. 5. Espectros de absorción de las películas azopolímeros y PMMA/cromóforo.

Las tres mezclas fueron sometidas a tratamientos análogos a los empleados en el estudio óptico de los azopolímeros puros. Los valores de los índices de refracción para las películas de las tres mezclas se recogen en las Tabla 5. 5 y Tabla 5. 6, recién preparadas y bajo los mismos tratamientos a los que se sometieron los polímeros sin dopar.

Los índices se midieron únicamente a 1306 nm, puesto que a 633 nm la elevada absorción que presentan las películas impide obtener estos resultados. Por otra parte, la mezcla con PMMA ($n_{\text{prom(PMMA)}} = 1.49$) muestra un índice de refracción por debajo del substrato utilizado, con lo que no puede determinarse con esta técnica.

Mezcla	1306 nm							
	Recién preparada				Tratamiento térmico			
	$n_{x=y}$	n_z	Δn	n_{prom}	$n_{x=y}$	n_z	Δn	n_{prom}
PC6_0/Me-3-FX	1.60	1.60	0	1.60	1.53	1.76	0.23	1.61
PC2_0/Me-3-FX	1.62	1.60	-0.02	1.61	1.65	1.56	-0.09	1.62
CPO-CN /Me-3-FX	1.63	1.61	-0.02	1.62	1.57	1.69	0.12	1.61

Tabla 5. 5. Índices de refracción, birrefringencia e índice promedio para las tres películas azopolímero/cromóforo, recién preparadas y bajo tratamiento térmico.

Como se puede observar, el índice promedio sube un poco con respecto a los polímeros puros. Además, se comprobó que aumentando el contenido en cromóforo de las películas el valor del índice promedio también es mayor. Sin embargo, la tendencia termotrópica propia de cada matriz, se mantiene.

Polímero	1306 nm				
	Irradiada				
	n_x	n_y	n_z	$\Delta n_{\text{in plane}}$	n_{prom}
PC6_0/Me-3-FX	1.58	1.60	1.59	0.02	1.59
PC2_0/Me-3-FX	1.59	1.63	1.62	0.04	1.61
CPO-CN /Me-3-FX	1.58	1.63	1.62	0.05	1.61

Tabla 5. 6. Índices de refracción, birrefringencia e índice promedio para las tres películas azopolímero/cromóforo, bajo irradiación de 406 nm con polarización vertical (dirección x)

Una vez conocida la tendencia orientacional de la matriz, y habiendo comprobado que las mezclas adquieren el mismo tipo de orden que la matriz bajo los diferentes tratamientos, vamos a estudiar cómo influye esto en la respuesta no lineal generada por el cromóforo altamente eficiente.

5.3. Respuesta óptica no lineal.

5.3.1. Poling térmico.

A continuación se analizará la respuesta ONL mediante un poling térmico de las mezclas orientadas a través de medidas de generación de segundo armónico en películas dopadas con cromóforo.

Previo al estudio de películas, se midieron las propiedades ONL de la molécula Me-3-FX en disolución de diclorometano a 1.9 μm y el resultado obtenido fue de $\mu\beta = 2750 \times 10^{-48}$ esus ($\mu\beta(0) = 1475 \times 10^{-48}$ esus) tal y como se recoge en el Capítulo III, en el que la molécula se denomina **15a**. Este valor es muy elevado, ocho veces mayor que el que se obtuvo para el cromóforo Mon-PZ-CN, unidad activa de las películas estudiadas exponen el Capítulo IV. Esta elevada no linealidad permitirá estudiar mezclas de polímero con muy bajo porcentaje de cromóforo, para evitar problemas de miscibilidad, agregación, etc... manteniendo una elevada intensidad en la respuesta ONL.

El primer paso fue la caracterización de la respuesta del cromóforo disperso en un polímero inerte, orientando películas de PMMA/Me-3-FX mediante poling térmico a 95-100°C. Aunque no conocemos exactamente la T_g de este PMMA, realizamos un perfil térmico del poling para obtener las condiciones de temperatura óptimas en las que el cromóforo adquiere el máximo de movilidad, sin que las muestras resulten dañadas. Este proceso como comentamos en el Capítulo anterior, consiste en el seguimiento de la intensidad del segundo armónico que se va generando al aumentar lentamente la temperatura de la película durante la descarga en corona. Una vez orientada la película, este proceso ha de ser reproducible, es decir, se somete a la película a un calentamiento por encima del isotropo borrando por completo la señal GSA, y mediante el mismo proceso se han de obtener los mismos resultados. Una vez realizado el poling térmico se midieron las franjas de Maker para dos polarizaciones de la luz incidente. El máximo valor para los coeficientes ONL que encontramos dos horas después del poling, fue de $d_{33} \approx 6$ pm/V y $d_{31} \approx 2$ pm/V. La estabilidad de esta señal es muy baja, ya que el cromóforo se halla únicamente disperso en la matriz, es decir, no está unido covalentemente a la cadena polimérica, y una vez retirado el campo eléctrico que lo orienta de manera polar se encuentra libre para regresar a su posición de equilibrio termodinámico. Así, al cabo de 30 días sólo los coeficientes se reducen al 20%. Por otra parte, el cociente d_{33}/d_{31} es 3, como es característico de un material amorfo, para condiciones de campo bajo. De esta manera, nos aseguramos de que las condiciones que emplearemos para los azopolímeros son las adecuadas.

Una estimación de los coeficientes máximos alcanzables, a partir del valor de la hiperpolarizabilidad molecular da como resultado los coeficientes: $d_{33} \approx 11$ pm/V y $d_{31} \approx 3.3$ pm/V. Este cálculo se realiza siguiendo el modelo isotrópico a través de la ecuación (C. I.) E. 49 que aparece en el Capítulo I de esta memoria y en el Apéndice C:

$$d_{33} = \frac{Nf_{\omega}^2 f_{2\omega} \mu E \beta_z}{10kT}$$

En este cálculo se realizan estimaciones de valores como el campo eléctrico que son aproximaciones más o menos precisas, además de suponer una dispersión perfectamente homogénea del cromóforo en el PMMA para el cálculo de N. El factor local de campo debido al PMMA, se calcula suponiendo una constante dieléctrica, ϵ , igual a la obtenida por H. W. Guan y C. H. Wang⁹² para una mezcla al 2% del

cromóforo 2-metil 4-nitro anilina en PMMA a 95°C. Teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas* y la precisión de las medidas, se comprueba que a pesar de que la cantidad de cromóforo añadida al sistema es muy pequeña, la respuesta ONL es bastante elevada, si se compara, por ejemplo con el Pol-O-CN (Capítulo IV) que incorpora un 100% de cromóforo unido a la cadena principal.

Ahora podemos analizar el mismo proceso térmico realizado en las películas de PC6_O (95°C) y PC2_O (120°C) que da como resultado una respuesta ONL muy baja, debido a la baja hiperpolarizabilidad del cromóforo azo, prácticamente simétrico. Los valores de d_{33} se hallan al menos un orden de magnitud por debajo del correspondiente al cromóforo disperso en PMMA. De esta manera nos aseguramos de que la respuesta no lineal de la mezcla que mediremos, es debida esencialmente al cromóforo Me-3-FX disperso en la película. Por otro lado, es importante referir que en estos dos azopolímeros no se genera birrefringencia fuera de plano en la zona afectada por el campo eléctrico. Dado que la temperatura y tiempo de exposición durante el poling térmico es similar al proceso de “annealing”, y que mediante éste la birrefringencia alcanzada era notable (Tabla 3.3.4), parece ser que la aplicación de la descarga en corona dificulta de alguna forma la tendencia termotrópica de los mesógenos⁹³.

Por otro lado, el caso del copolímero CPO-CN orientado a 95°C es ligeramente diferente, debido al mayor carácter aceptor del grupo CN, que da lugar a mayor intensidad en la GSA. La orientación con campo eléctrico, en este caso, sí que dio lugar a cierta orientación fuera de plano ($\Delta n = 0.03$) y a cocientes d_{33}/d_{31} algo mayores que 3 ($d_{33}/d_{31} \approx 4$). El valor de la anisotropía no alcanza al que se obtuvo mediante “annealing” para igual temperatura y tiempos de calentamiento similares, lo que de nuevo apunta a que el campo eléctrico perturba también en este caso la tendencia termotrópica. Por otra parte, si se eleva la T^a a la que se realiza el poling por encima de 130°C, se llega a una anisotropía fuera de plano de 0.31 y se encuentran los siguientes valores para los coeficientes: $d_{33} = 6$ pm/V y $d_{31} = 0.4$ pm/V. Observamos aquí que el cociente d_{33}/d_{31} es 15, muy superior al correspondiente a polímeros amorfos²⁸.

Al examinar el comportamiento de las películas de las mezclas bajo condiciones “suaves” de poling térmico, observamos que PC2_O/Me-3-FX y PC6_O Me-3-FX no

* $E = 10^8$ V/m.

$N = 2.48 \times 10^{26}$ molec m^{-3} .

$T = 298$ K

$\mu\beta_z = 3.84 \times 10^{-66}$ C m^5 V^{-1}

$f_{\omega}^2 f_{2\omega} = 4.6$

$K = 1.38 \times 10^{-23}$ C V K^{-1}

mostraron birrefringencia fuera de plano, y los cocientes obtenidos fueron cercanos a 3, por lo que, en ambos casos la matriz se comportaría casi como un polímero amorfo. Cuando se aumenta la temperatura de los polings, se puede medir una pequeña birrefringencia ($\Delta n = 0.04-0.05$) y el cociente d_{33}/d_{31} llega a 6. Como se explicó en el Capítulo IV de esta memoria, estos cocientes son propios de cristales líquidos y de una mayor orientación axial. Dado que el responsable de la señal de GSA es el cromóforo disperso, se intuye que éste adquiere una orientación similar a la del azopolímero. Sin embargo, dado que los azopolímeros de estas mezclas no adquieren una homeotropía muy clara, se necesitan más experimentos para demostrar la existencia de este fenómeno.

La mezcla CPO-CN/Me-3-FX, orientada en condiciones “suaves” (95°C) da lugar a birrefringencias muy bajas y cocientes entre coeficientes sólo ligeramente por encima de 3. Sin embargo, elevando la temperatura de poling por encima de los 130°C, se encuentra una birrefringencia cercana a 0.3 y unos coeficientes tales que $d_{33} = 16$ pm/V, y $d_{31} = 1.2$ pm/V. Ambos valores están cerca de triplicar los del copolímero sin dopar, por lo tanto, la mayor parte de respuesta ONL se atribuye al cromóforo que se ha orientado siguiendo el orden establecido por la matriz, y mostrando así un acoplamiento en el movimiento de ambos.

Con la intención de profundizar en la naturaleza de este acoplamiento en el movimiento de los dos componentes del sistema, se planteó el estudio de la influencia de la magnitud del momento dipolar de las cadenas laterales del azopolímero. Como hemos visto, durante el poling térmico de las muestras con tendencia homeótropa, PC6_O/Me-3-FX, esta tendencia se ve entorpecida por la aplicación de campo eléctrico. Sin embargo, se puede llevar a cabo una orientación previa a la inducción del orden polar de las películas, mediante “annealing”, de forma que antes de la aplicación del poling térmico ya tengamos la matriz orientada de manera homeótropa ($\Delta n = 0.23$).

Este método da como resultado un cociente $d_{33}/d_{31} = 6$ para PC6_O/Me-3-FX, igual al obtenido en muestras orientadas a elevada temperatura. Aunque en ambos casos la matriz adquiere un grado de orden muy diferente, parece que el movimiento del cromóforo es similar, y que existe una proporción máxima del mismo que la matriz es capaz de orientar. Si sometemos al mismo proceso a la mezcla con mayor momento dipolar, CPO-CN/Me-3-FX, se obtienen cocientes superiores, del orden de 10, lo que apuntaría a un mayor acoplamiento del movimiento del cromóforo con la cadena

lateral del copolímero, que con la del PC6_O. Por lo tanto, parece ser que las interacciones entre las cadenas laterales de la matriz y el cromóforo juegan un papel muy importante en las propiedades ONL finales de la mezcla.

5.3.2. Poling fotoasistido

En este apartado, se estudiará el comportamiento de las mezclas cuando son orientadas mediante luz y campo eléctrico a baja temperatura. Se sometieron a procesos de poling fotoasistido a 30°C tanto películas de los polímeros usados como matriz como de las mezclas de estos con el cromóforo. El proceso típico consiste en tres pasos: primero, se aplica el campo eléctrico durante 10 minutos, después se retira el campo y se deja relajar la señal y, por último, se irradia y se aplica de nuevo campo eléctrico.

La orientación del cromóforo se producirá, en principio por encontrarse en una matriz que al isomerizar mediante irradiación genera volumen libre, y permite el movimiento del cromóforo con el campo eléctrico. Por ello, se debe comenzar por descartar posibles efectos de la luz (orientación o degradación) del cromóforo en la respuesta ONL. Así, se sometió a la mezcla PMMA/Me-3-FX a un poling fotoasistido con luz de 406 nm. En la Figura 5. 6 se observa el seguimiento de la señal de segundo armónico in-situ durante el proceso de orientación en tres pasos que se ha explicado.

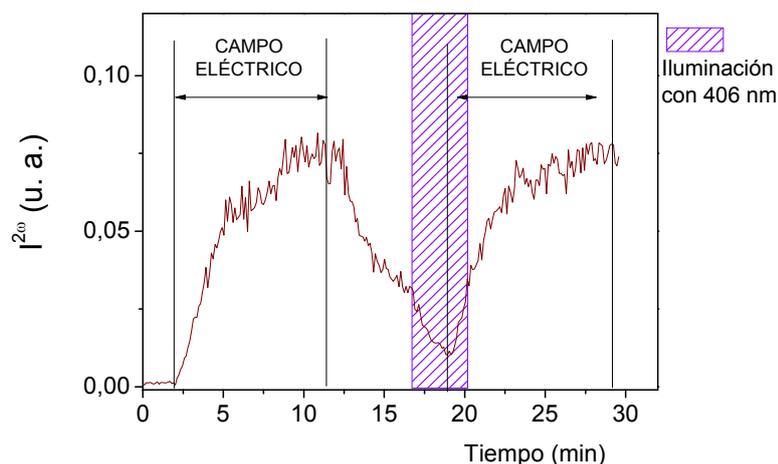


Figura 5. 6. Poling fotoasistido a 30°C de la mezcla PMMA/Me-3-FX

Como se puede ver en la representación, el cromóforo alcanza la misma intensidad en la señal del segundo armónico generado utilizando únicamente campo eléctrico a 50°C, que mediante iluminación simultánea a la aplicación de dicho campo,

por lo que cualquier efecto que pueda ejercer la luz en el cromóforo no parece tener consecuencias en la señal de GSA. En cualquier caso, con el fin de confirmar este resultado, se realizaron medidas de las franjas de Maker así generadas, para dos orientaciones de la película de PMMA/Me-3-FX y dos polarizaciones de la luz incidente. De esta forma, se puede comprobar que el cromóforo no se ha alterado de forma significativa, puesto que no se traduce en una reducción de señal en la dirección vertical, que es la de irradiación. El esquema de estas medidas es el mismo al empleado en el Capítulo IV para el material Pol-PZ-CN, y lo recordamos median la Figura 5.7 (Figura 4. 36).

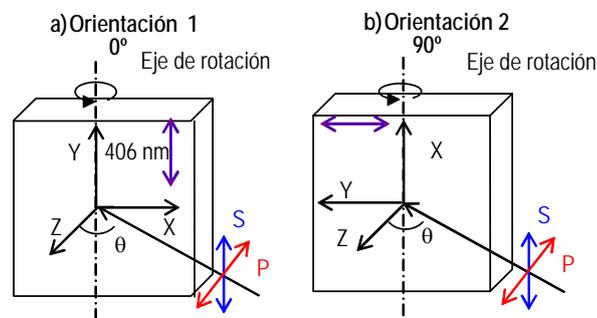


Figura 5. 7. (Figura 4. 36) Configuraciones de medida de las franjas de Maker.

El resultado de las franjas así obtenidas, como se puede ver en la Figura 5.8 presenta la misma intensidad en ambas orientaciones.

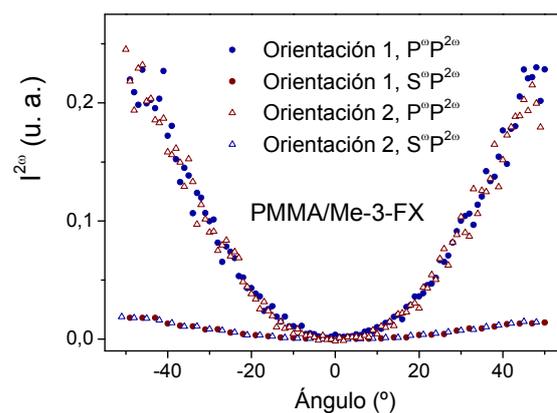


Figura 5. 8. Franjas de Maker para la película de PMMA/Me-3-FX orientada mediante poling fotoasistido a 50°C. Las franjas se obtienen para dos configuraciones de medida y dos polarizaciones de la luz incidente.

Si ahora se aplica el mismo proceso para los tres azopolímeros, se observa en cambio un claro efecto orientador de la luz de 406 nm. A continuación, en la Figura 5. 9, se exponen las representaciones para el PC6_O y CPO-CN.

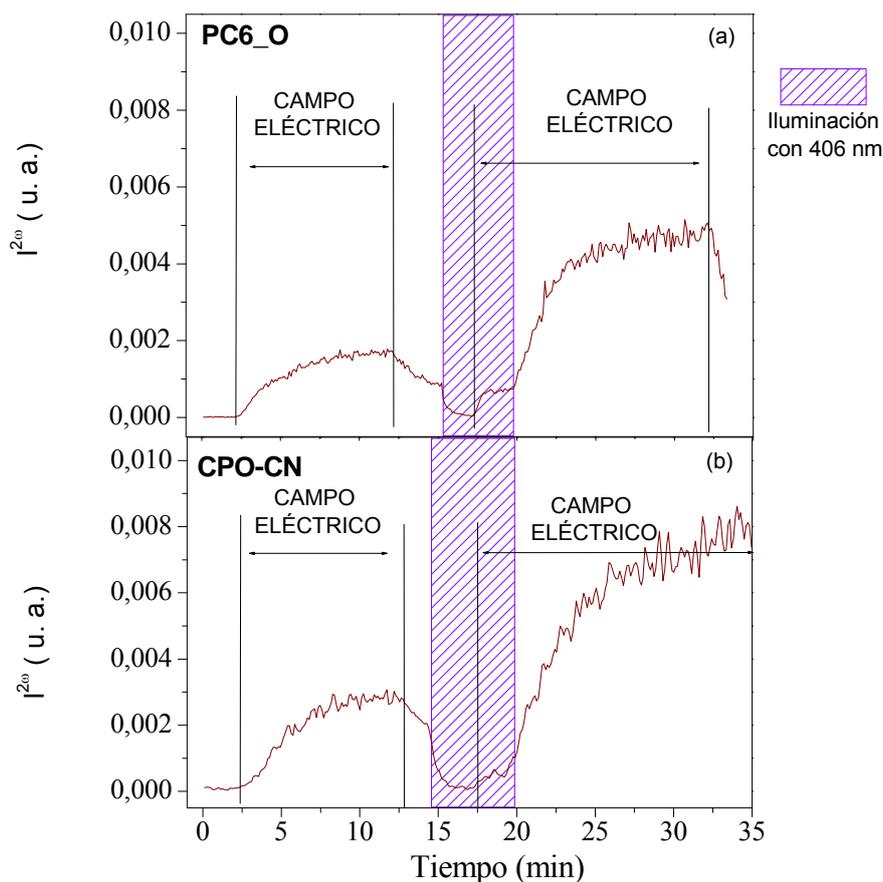


Figura 5. 9. Poling fotoasistido (proceso en tres pasos) para las películas de azopolímero PC6_O (a) y CPO-CN (b).

Como se puede ver, el comportamiento bajo iluminación del láser de 406 nm polarizado en vertical, es muy similar en los dos casos. Tal y como se observó en el caso del Pol-PZ-CN (Capítulo IV), la luz ejerce un efecto beneficioso, debido a la presencia de especies *cis*, que confiere al material movilidad a temperaturas inferiores a su T_g , y en los dos casos casi triplica la señal de segundo armónico en los dos casos, respecto a la orientación inducida únicamente mediante campo eléctrico. En la anterior Figura se ve que la intensidad para el copolímero es mayor que para el PC6_O aún

teniendo una T_g más elevada, debido a la presencia del grupo CN, aceptor fuerte de electrones.

El azopolímero PC2_O muestra la misma evolución de la respuesta ONL. Sin embargo, globalmente, da como resultado una respuesta más baja a 30°C que el PC6_O debido a que está más alejado de su T_g y el material se encuentra más rígido, por lo que las cadenas laterales presentan menos movilidad para orientarse con el campo eléctrico.

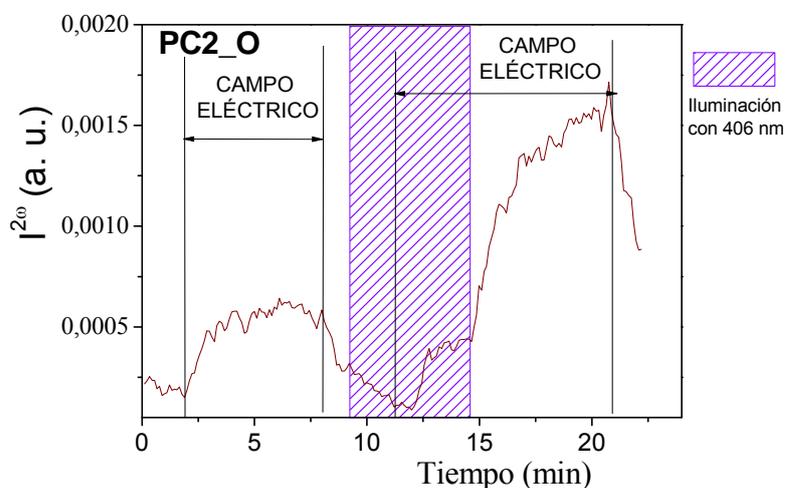


Figura 5. 10. Poling fotoasistido (proceso en tres pasos) para las películas de azopolímero PC2_O.

Si medimos los índices de refracción de las muestras orientadas con poling fotoasistido obtenemos biaxialidad en la zona irradiada con unos índices medidos en las tres direcciones tales que $n_x=1.65$, $n_y=1.62$ y $n_z=1.66$, para el caso del CPO-CN. Escogemos el CPO-CN para el siguiente estudio, porque la señal de segundo armónico que se obtiene de los otros dos azopolímeros es demasiado poco intensa. Una vez se ha comprobado que la señal no decae en el tiempo, se deben realizar medidas de las franjas de Maker para dos orientaciones diferentes de la película Figura 5.7 y dos polarizaciones de la luz incidente, ya que la muestra presenta simetría C_{2v} . Las franjas así obtenidas se muestran en la Figura 5. 11. Dada la diferencia de intensidad entre las mismas, el tensor susceptibilidad de segundo orden se describe mediante tres coeficientes: $d_{33}=2.2$ pm/V, $d_{31}=0.46$ pm/V y $d_{24}=0.36$ pm/V. Vemos que para las

dos orientaciones de la película el cociente entre el d_{33} y el correspondiente en el plano, d_{31} o d_{24} , es superior a 3, lo que indice un orden mayor que el alcanzable en polímeros amorfos en condiciones de campo bajo. Hasta aquí, el estudio es similar al que se realizó en el Capítulo IV de esta tesis para el azopolímero Pol-PZ-CN, salvo que en aquel caso la biaxialidad de la respuesta ONL obtenida fue mucho mayor.

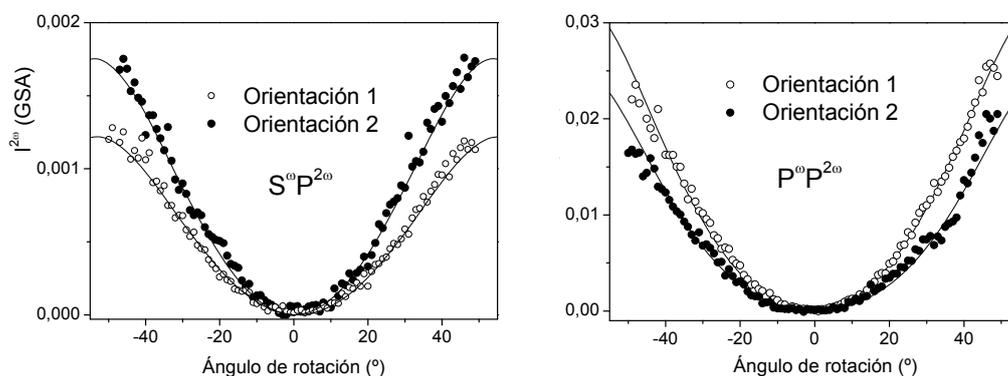


Figura 5. 11. Franjas de Maker para dos configuraciones de medida de la película CPO-CN obtenidas mediante poling fotoasistido.

Una vez detallado el comportamiento de las matrices, a continuación se describe la respuesta bajo la acción de los mismos tratamientos descritos, de las mezclas de azopolímero con Me-3-FX. El primer paso consiste en comprobar si la señal ONL del cromóforo disperso en la matriz se ve modificada por la irradiación. Para ello, se somete a las muestras de los tres azopolímeros dopados al mismo proceso que a las películas de azopolímero sin dopar. El resultado cualitativamente, es similar en los tres casos, y se puede ver en la Figura 5. 12 para una muestra del PC6_O dopado.

Se observa un claro aumento global de la señal del segundo armónico comparado con el copolímero sin dopar, luego el cromóforo se está orientando bajo el campo eléctrico. Además hay un notable cambio de pendiente antes y después de la irradiación, al igual que sucedía con las películas de azopolímero sin dopar. Como se puede ver en la parte inferior del gráfico, cuando el polímero no se irradia antes de la segunda aplicación de la descarga eléctrica la intensidad del armónico generado es casi idéntica a la alcanzada durante el primer poling, luego se demuestra que el aumento de la intensidad de segundo armónico, asociada a una orientación más eficiente de los cromóforos, es causada por la irradiación.

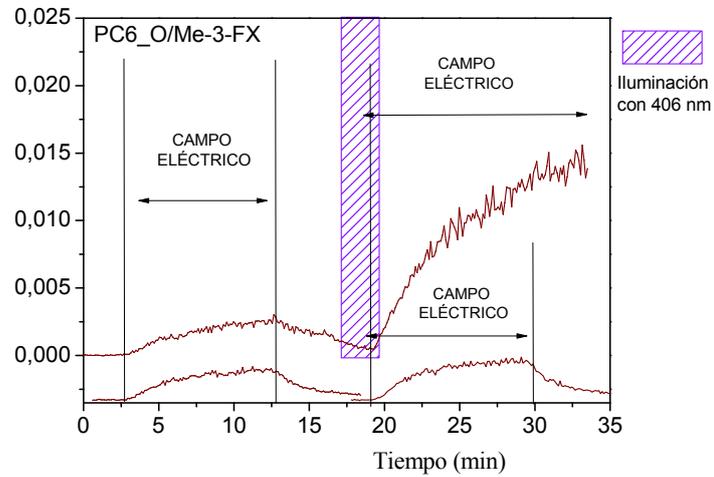


Figura 5. 12. Intensidad de la señal de segundo armónico para las películas de PC6_O/Me-3-FX a lo largo del tiempo para el poling fotoasistido en 3 pasos.

A continuación, en la Figura 5. 13 se muestra el mismo proceso para la mezcla CPO-CN/Me-3-FX.

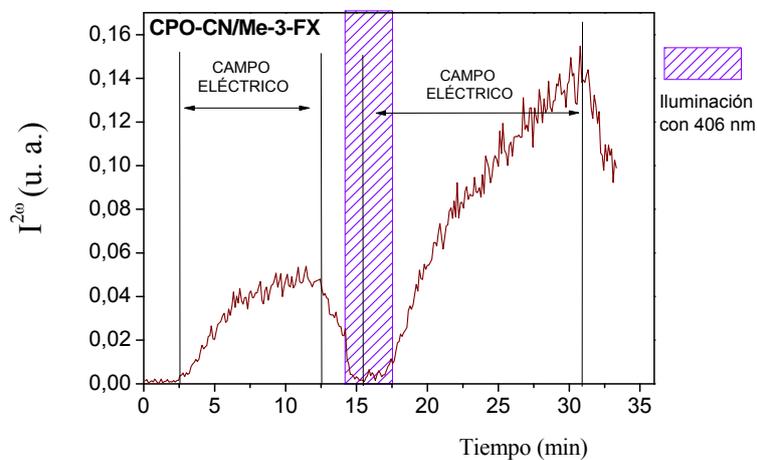


Figura 5. 13. Poling fotoasistido en 3 pasos para la mezcla CPO-CN/Me-3-FX.

El aumento de la señal que se observa como consecuencia de la irradiación, depende de varios factores como pueden ser el espesor de la película y la intensidad de luz incidente, no observándose ningún efecto beneficioso por encima de determinada intensidad máxima.

Este incremento de la orientación polar de los cromóforos mediante iluminación puede ser debido a la mayor movilidad en la matriz asociada a la presencia de isómeros *cis*, que generan volumen libre alrededor de los cromóforos, disminuyendo así la temperatura a la que sucede la transición vítrea, y permitiendo al campo eléctrico orientar las especies dador- π -aceptor.

Sin embargo, al igual que en el caso térmico, se debe considerar también aquí la influencia del orden que adquiere la matriz en la orientación final de los cromóforos, es decir, el grado de acoplamiento entre ambos. Se midió una birrefringencia estable en el plano de 0.03 en las películas de mezclas de PC2_O y CPO-CN orientadas como en la Figura 5. 12 y Figura 5. 13. Las películas de PC6_O/Me-3-FX se desecharon para por que no mostraron suficiente calidad óptica. Las franjas de Maker obtenidas de esta manera para las dos orientaciones de las películas, tienen una relación de intensidades entre polarización P^o y S^o diferente. Como se observa en la Figura 5.14, para la Orientación 1 el cociente de intensidades P^o / S^o es mayor, que para la orientación 2. Sin embargo, la baja estabilidad de la señal de segundo armónico así generada, impide obtener una medida cuantitativa de los coeficientes. Por ello, se realizaron poling térmicos a muestras pre-irradiadas con birrefringencia en el plano de 0.03. Las muestras de PC2_O/Me-3-FX sí que mantuvieron este orden como se puede observar en la Figura 5. 14 y dieron lugar a coeficientes ONL más elevados tales que $d_{33}=7$ pm/V $d_{31}=1.4$ pm/V y $d_{24}=1.7$ pm/V, con unos cocientes $d_{33}/d_{31}=5$ y $d_{33}/d_{24}=4$.

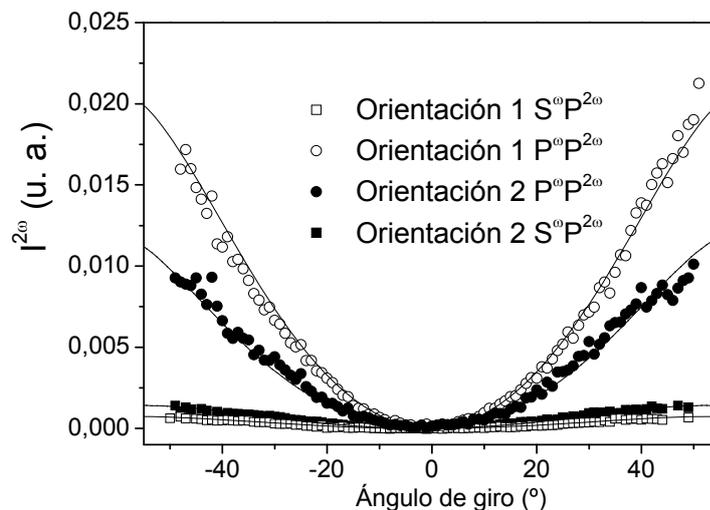


Figura 5. 14. Franjas de Maker para las dos configuraciones de medida y dos polarizaciones de la luz incidente en una película de PC2_O/Me-3-FX orientada mediante poling fotoasistido.

Dado que la respuesta no lineal final es muy intensa, ha de provenir del cromóforo, y, por tanto, la biaxialidad de dicha respuesta estaría forzada por la anisotropía en el plano de la matriz.

Por el contrario, para el caso del CPO-CN/Me-3-FX al orientarlo mediante poling térmico con previa irradiación, “gana” la tendencia homeótropa, y la respuesta ONL es uniaxial, con cocientes d_{33}/d_{31} del orden de 10. Por tanto, se refuerza de nuevo la idea de que el ordenamiento de la matriz impone, en cierto grado, la disposición que adquiere el cromóforo.

5.4. Conclusiones

Se estudiaron dos azopolímeros CL de diferente tendencia termotrópica y un polímero amorfo. El PC2_O muestra orientación en el plano de la película bajo calentamiento por encima de T_g , y el PC6_O fuera de plano. Sin embargo, al orientar estas películas mediante poling térmico, parece ser que el campo eléctrico altera esta tendencia, y la medida de índices de refracción muestra que el polímero permanece en el estado isotrópico inicial. Por ello, la orientación mediante poling térmico de mezclas de estos dos azopolímeros con un cromóforo altamente eficiente dio lugar a cocientes $d_{33}/d_{31}=3$, típico de materiales amorfos, prácticamente isotrópicos. Así, se comprobó que para la mezcla de polímero amorfo PMMA/cromóforo en las mismas condiciones de orientación, dicho cociente era 3. Si se intensifican las condiciones del poling térmico elevando la temperatura se consigue una ligera homeotropía y cocientes d_{33}/d_{31} en torno a 6. En el caso del copolímero CPO-CN el campo eléctrico perturba también la tendencia homeótropa propia de este cristal líquido, pero aumentando la temperatura del poling se llega a obtener una anisotropía fuera de plano muy elevada. Las mezclas copolímero/cromóforo dan como resultado cocientes d_{33}/d_{31} superiores a 10, lo cual pone de manifiesto que el cromóforo se orienta, al menos parcialmente, siguiendo la dirección que le marca la matriz.

Asimismo, se indujo anisotropía fuera de plano previamente al poling térmico, en muestras de PC6_O/Me-3-FX y CPO-CN/Me-3-FX, y se obtuvieron cocientes $d_{33}/d_{31}\approx 6$ para el PC6_O y $d_{33}/d_{31}\approx 10$ para el copolímero. Parece ser, por tanto, que el acoplamiento entre cromóforo matriz es mayor en la matriz más polar, lo que de nuevo refuerza la tesis de que hay acoplamiento en el movimiento de ambas.

El poling fotoasistido ha resultado un método útil para orientar cromóforos no lineales altamente eficientes en mezclas de polímeros fotodireccionables. El aumento de la movilidad asociado a la presencia de especies *cis* en las cadenas laterales del azopolímero facilita la orientación del cromóforo bajo campo eléctrico. Eso da lugar a una respuesta ONL intensa de los cromóforos orientados con luz y campo eléctrico. Además, la simetría de la respuesta no lineal, inducida con luz polarizada es compatible con una orientación polar biaxial, lo que pone de nuevo de manifiesto que a la orientación del cromóforo no sólo contribuye el campo eléctrico aplicado, sino las interacciones con la matriz de azopolímero.

Capítulo VI

Grabación de redes ONL

En este capítulo se van a exponer los resultados obtenidos en la grabación de redes no lineales en azopolímeros. Recordemos que una red no lineal es un sistema, una película de polímero en nuestro caso, en el que la orientación polar inducida por campo eléctrico tiene una modulación espacial, lo que se traduce en una modulación del tensor de susceptibilidad no lineal. Cuando un haz de luz incide en una red de difracción, se observa una redistribución de la intensidad de la luz transmitida, apareciendo, a ambos lados de la dirección de propagación del haz incidente, (que determina la dirección del orden 0), una sucesión de máximos de difracción en orden creciente (± 1 , ± 2 ..) conforme nos alejamos de la dirección incidente. Cuando en el material se tiene una red no lineal, además se observan en direcciones determinadas máximos de difracción correspondientes a la luz de segundo armónico.

La grabación se basa en la iluminación de las películas de material fotodireccionable con un patrón de intensidad periódico, lo que modifica de forma selectiva las propiedades del material. En el capítulo 2 se ha descrito brevemente que eso da lugar a la formación de redes de difracción en el material. Hemos visto además que la irradiación puede desordenar el material, por lo que si la grabación se aplica a una película previamente orientada de forma polar, el borrado puede hacerse de forma selectiva, dando lugar a la mencionada modulación de la susceptibilidad no lineal del material. Por otra parte, si el proceso de irradiación (no uniforme) de un polímero, inicialmente isotrópico, se realiza simultáneamente a la aplicación del campo eléctrico, tendrá lugar un “poling” fotoasistido en las zonas iluminadas mientras que las que no reciben luz (o lo hacen en menor medida) quedarán en un estado prácticamente

isótropo. De nuevo eso da lugar a una modulación de las propiedades no lineales del material.

Entre los materiales con los que se había trabajado en el transcurso de la tesis, el elegido para este proceso fue el copolímero con menor contenido de azo cromóforo, Copol-PZ-CN_L, cuyas propiedades han sido presentadas en el Capítulo III. La motivación de esta elección hay que buscarla en su buena respuesta no lineal, así como en la eficiencia de los procesos de orientación polar fotoasistida. Junto a este polímero, se han grabado y caracterizado redes en un copolímero amorfo, PC2-70, cuya respuesta no lineal había sido previamente caracterizada en nuestro grupo [ref]. En la figura 6.1. se muestran ambos polímeros.

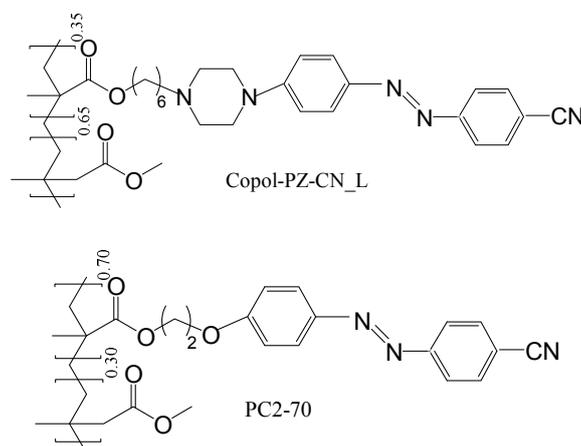


Figura 6.1. Polímeros en los que se han grabado redes no lineales.

6.1. Procedimientos de grabación

En este estudio se han probado tres métodos distintos para la generación de redes no lineales. En los tres la modulación de la intensidad de la irradiación se ha realizado mediante la interferencia de dos haces que se superponen sobre la película. Eso da lugar a una distribución de la intensidad como la esquematizada en la figura, con una sucesión de franjas verticales alternadas de luz/oscuridad. Se han utilizado dos longitudes de onda, 406 nm (láser de diodo) y 488 nm (láser de Ar⁺) con polarización horizontal.

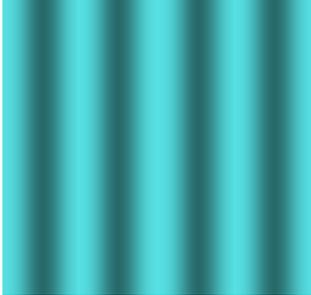


Figura 6.2. Distribución de la intensidad de la luz al interferir dos haces.

1. El primer proceso consiste en orientar en una primera etapa el polímero, utilizando un poling térmico convencional para posteriormente realizar un borrado selectivo con luz. Una vez comprobado que el poling ha sido eficiente mediante la medida de las franjas de Maker, las películas son iluminadas con el patrón de interferencia mencionado.
2. Un segundo método se basa en la aplicación del campo eléctrico de forma que coincide durante un cierto intervalo de tiempo con la irradiación. En este caso se realiza el seguimiento de la grabación de la red, controlando la intensidad del primer máximo de difracción, de forma que se puede ver el efecto de la aplicación del campo.
3. Por último, se ha aplicado campo a películas con las redes previamente grabadas. Es importante darse cuenta de que en este proceso, en general es necesario subir la temperatura para que la orientación polar sea efectiva, salvo que el poling se haga inmediatamente después a la iluminación.

Por lo que respecta al primer método, las pruebas preliminares realizadas no han conducido a los resultados esperados. La iluminación selectiva durante tiempos cortos (>30 s) de zonas previamente orientadas de forma polar se ha traducido en la formación de redes poco eficientes, aunque se mantenía la respuesta no lineal en la zona de la red. Cuando las redes se han grabado durante tiempos largos (≈ 15 min), la eficiencia era la adecuada pero la respuesta no lineal disminuía de forma drástica. Esto lo atribuimos, por una parte, a la falta de estabilidad del patrón de interferencia generado sobre la película, que se traduce en una pérdida de contraste en la iluminación, de forma que a tiempos largos ésta se hace prácticamente uniforme. Por otra parte, si la intensidad de los dos haces no es exactamente igual, los mínimos de interferencia son no nulos, y esa luz, aunque poco intensa, puede producir el borrado.

En cuanto al segundo de los métodos propuestos, se grabaron con éxito varias redes a temperatura ambiente tanto con luz de 406 como de 488 nm en ambos polímeros. Sin embargo, la caracterización de la no linealidad de estas redes resulta más complicada dada la menor estabilidad de la orientación polar del poling fotoasistido, como se vio en el Capítulo IV. Se consideró, por tanto, que para comenzar este estudio, que incluía la preparación y optimización del montaje experimental, resultaría más conveniente comenzar por un método de grabación que produjera una señal más estable, como ocurre en un poling a alta temperatura.

6.2. Resultados

Vamos a centrarnos, por tanto, en el proceso de preparación y caracterización de las redes producidas por el tercer método, cuando el poling térmico se hace sobre la red previamente grabada.

6.2.1. Grabación de redes lineales

Se han grabado redes utilizando las dos longitudes de onda mencionadas tanto en el copolímero Copol-PZ-CN_L como en PC2_70. Recordemos que el ángulo entre los haces de una determinada longitud de onda que interfieren sobre la película determina la periodicidad de la red (Λ).

$$\text{Ec. } \Lambda = \lambda / (\sin 2\theta)$$

En este estudio, el valor de θ ha estado comprendido entre 2.5 y 2°, lo que fija el valor de la distancia entre las franjas en el intervalo $5 < \Lambda < 6,5 \mu\text{m}$.

En la figura 6.3 se muestra la evolución de la intensidad del máximo de difracción de primer orden correspondiente a la grabación de una red en PC2_70. La grabación se hizo con luz de 406 nm, con una intensidad aproximada de 50 mW/cm² en cada haz. El espesor de la película era cercano a 2 μm .

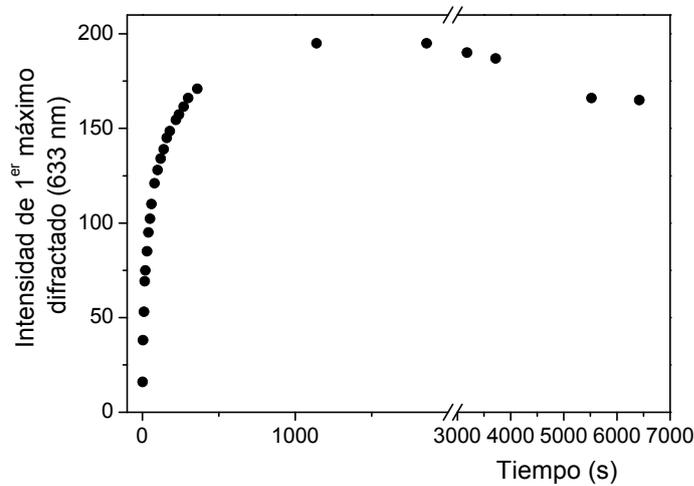


Figura 6. 3. Evolución para una película de PC2-70 de la intensidad difractada durante la grabación de una red a 406 nm.

Puede verse que tras una primera etapa en la que la eficiencia de la difracción de la red aumenta de forma rápida, al cabo de unos 10 minutos se alcanza un nivel que permanece esencialmente estable (salvo fluctuaciones asociadas a la dificultad ya mencionada de mantener el contraste entre las franjas).

Durante ese proceso de grabación, además de producirse una orientación selectiva de los azocromóforos en las zonas iluminadas, se produce una modulación del relieve superficial con la periodicidad de la red (ver Figura 6. 4). La magnitud del relieve depende en general de diversos factores, como la intensidad de la irradiación, el espesor de la película, la distancia entre franjas... Para la grabación recogida en la figura el relieve alcanzó los 100 nm, siendo relativamente uniforme en la parte central de la zona de superposición de los haces.

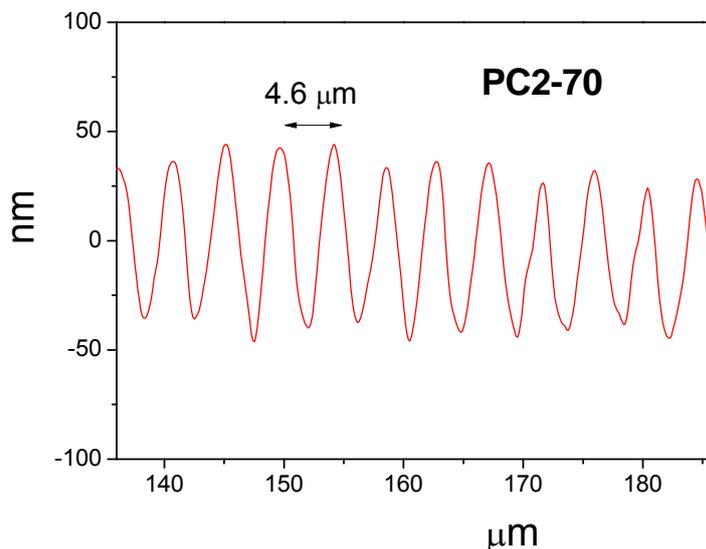


Figura 6. 4. Relieve medido en una película de PC2-70 tras el proceso de grabación de la Figura 6. 3.

Diversas grabaciones de 15 minutos en películas distintas de espesor semejante dieron resultados reproducibles en cuanto a la amplitud del relieve y eficiencia aproximada de difracción (no se hicieron medidas cuantitativas precisas de la misma). Las redes grabadas en estas condiciones en los dos materiales estudiados en este apartado fueron posteriormente orientadas mediante un poling Corona. Se va a comparar en el punto siguiente los resultados obtenidos teniendo en cuenta la diferente respuesta no lineal de los materiales, claramente mayor para el polímero con piperacina en la cadena lateral. También se va a ver el efecto de la distinta profundidad del relieve en la eficiencia de difracción de la red no lineal.

6.2.2. Grabación de redes no lineales

Una vez grabadas las redes, se procedió a la orientación mediante campo eléctrico aplicando una descarga en corona según el procedimiento descrito en el Capítulo II. En el caso del polímero PC2-70 la T_p fue de 125°C, y para el Copol-PZ-CN_L 105°C. En todos los casos se midieron las franjas de Maker en la zona de la red, para caracterizar la respuesta no lineal de cada película. Dado que el tamaño del haz de excitación ($\lambda=1.9 \mu\text{m}$) es mucho mayor que la periodicidad de la red la intensidad de segundo armónico que se detecta en estas medidas corresponde al promedio de la zona iluminada. La respuesta no lineal fue mucho mayor en el caso del copolímero de piperacina, y los coeficientes calculados fueron comparables a los obtenidos en las

medidas de este mismo polímero tras un poling térmico convencional (ver Capítulo IV). El cociente d_{33}/d_{31} medido para el PC2-70 fue 3, como se esperaba al tratarse de un polímero amorfo.

Por otra parte, se volvieron a medir los relieves superficiales después del proceso de orientación con campo eléctrico, y se comprobó que no había alteraciones apreciables en la zona de la red.

La observación de los máximos de difracción de la luz de segundo armónico generada en la zona de la red constituye una prueba de la modulación de la no linealidad. Esto se llevó a cabo incidiendo con un haz de $1.064 \mu\text{m}$, de forma que nuestro objetivo era detectar luz de 532 nm en direcciones perfectamente definidas por la periodicidad de la red. Los máximos de difracción de la luz fundamental son fácilmente detectables mediante una tarjeta fotosensible, y la posición de los máximos para la luz armónica es tal que el primer máximo de 532 nm se sitúa entre el haz directo y el primer difractado de $1.064 \mu\text{m}$; el máximo de orden 2 coincide con el primer máximo de $1.064 \mu\text{m}$ y así sucesivamente, como se muestra en la Figura 6. 5. Colocando un fotomultiplicador con los adecuados filtros interferenciales fue posible aislar la luz de 532 nm correspondiente a los distintos máximos.

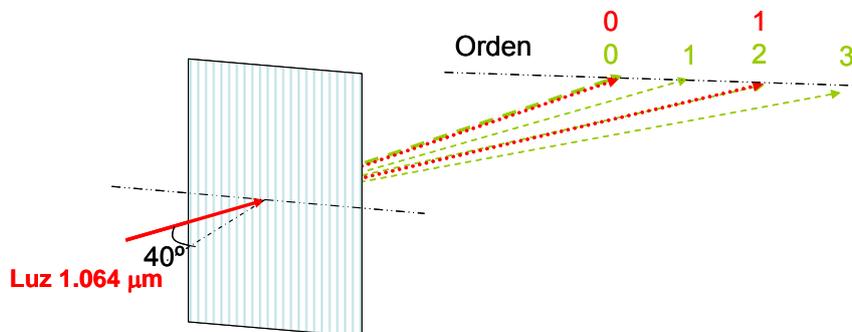


Figura 6. 5. Representación de los máximos de difracción del haz fundamental y del segundo armónico.

6.2.2.1. Redes con elevado relieve en PC2-70 y Copol-PZ-CN_

Se ha comparado la eficiencia de difracción de la luz de segundo armónico en películas gruesas ($\approx 2 \mu\text{m}$) de un material amorfo y un cristal líquido con una elevada

respuesta ONL. El relieve de las redes analizadas fue de aproximadamente 100 nm, como se puede ver en las Figura 6.4, y 6. 6, y se obtuvo con luz de 488 nm.

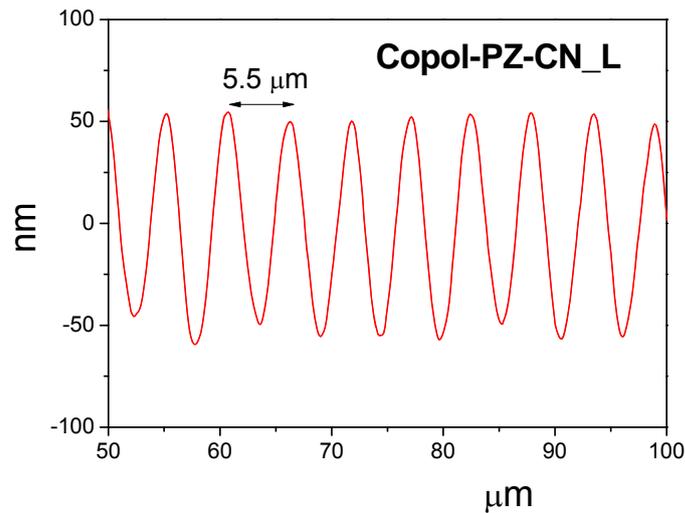


Figura 6. 6. Relieve medido en una película de Copol-PZ-CN_L tras el proceso de grabación de la red no lineal.

A pesar de que el copolímero de piperacina presenta una ligera absorción a 532 nm, la intensidad de luz armónica detectada en la dirección del haz incidente de 1.064 μm (orden 0 en la Figura 6.5) fue claramente mayor que la detectada para el PC2-70. Además, la eficiencia de difracción no lineal también fue mucho mayor, obteniéndose un cociente entre la intensidad del máximo de orden 1 y la del orden 0 cuatro veces mayor en el caso de Copol-PZ-CN_L.

6.2.2.2. Efecto del relieve en la eficiencia de la red

Con objeto de analizar la influencia de la magnitud del relieve en la difracción de la luz de segundo armónico, se grabaron con luz de 406 nm, redes en películas de Copol-PZ-CN_L (de igual espesor) en condiciones semejantes, exceptuando el tiempo de irradiación. Así, obtuvimos películas con los relieves que se muestran en la Figura 6. 7.

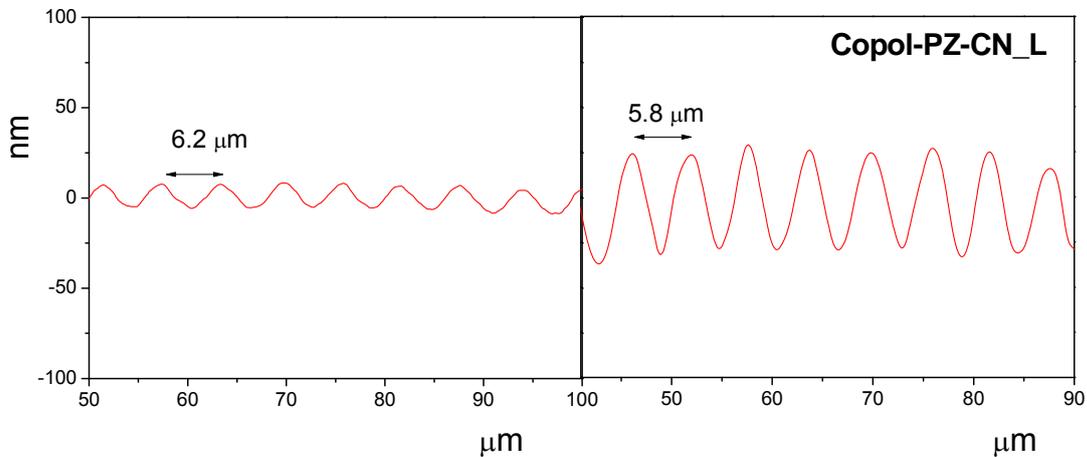


Figura 6. 7. Relieve superficial de películas de Copol-PZ-CN_L.

En este caso, la intensidad de segundo armónico detectada en la dirección del haz incidente fue prácticamente la misma, pero la eficiencia de la difracción fue claramente superior (más de un orden de magnitud) en el caso de la película con mayor relieve.

Finalmente, es necesario comentar que para las condiciones de grabación utilizadas en este trabajo, ha resultado más fácil obtener relieves elevados en películas de mayor grosor ($2\ \mu\text{m}$ vs. $<1\ \mu\text{m}$). Sin embargo, no hemos encontrado relación entre la eficiencia de la difracción de la señal de segundo armónico y el grosor de las películas. La mayor eficiencia de difracción encontrada ha sido aproximadamente de un 30%, en películas del Copol-PZ-CN_L con un relieve superior a los 100 nm.

6. 3 Conclusiones

Se consiguió grabar redes de difracción en películas de azopolímeros amorfos y cristal líquido con diferente relieve, utilizando luz de dos longitudes de onda distintas. Se ha demostrado que la aplicación de una descarga en Corona a elevada temperatura induce propiedades ONL a dichas redes.

La eficiencia de difracción de la luz de segundo armónico generada en la zona de la red se ha correlacionado con la amplitud de la modulación del relieve superficial.

Conclusiones generales

Para cerrar esta memoria se procederá a resumir, a continuación, las conclusiones generales a las que se ha llegado durante su desarrollo.

En cuanto al análisis realizado de la respuesta óptica no lineal molecular en el **Capítulo III**, se ha comprobado que el modelo a dos niveles resultó válido para el cálculo de las hiperpolarizabilidades no lineales estáticas en el caso de azocompuestos dipolares con estructura tipo varilla. El estudio de las propiedades ONL mediante EFISH de merocianinas nos permitió concluir que el carácter proaromático, tanto del grupo dador como aceptor elevan el valor de la hiperpolarizabilidad.

Se realizó un estudio bastante amplio sobre la influencia en la respuesta ONL de la variación, tanto de la longitud, como de la morfología, y estructura de la cadena espaciadora. El ciclado de la cadena espaciadora no dio lugar en todos los casos a una mejora de las propiedades ONL, dado que la respuesta no depende sólo de la estructura del espaciador. Por una parte, los grupos espaciadores que contienen pirano dieron lugar a un mayor compromiso entre estabilidad y elevada respuesta, frente al grupo isoforona. Por otra parte, se comprobó, que el alargamiento del espaciador con un heterociclo, por el lado del grupo aceptor mejora de manera notable la respuesta ONL, frente al alargamiento por el grupo dador. Además, se ha estudiado el cambio de signo en el valor de la hiperpolarizabilidad, que experimentan diferentes familias de compuestos, al variar la longitud del espaciador, el tipo de grupo dador o aceptor, o el disolvente, moviendo su situación en la curva de Marder. Finalmente, se obtuvo que el grupo dador difenilpirano y el aceptor tricianofurano sustituido con trifluorometileno son los más eficientes.

El compromiso entre no linealidad por un lado, y estabilidad y transparencia por otro, es el criterio utilizado para seleccionar cromóforos para su incorporación a polímeros.

El estudio de azopolímeros cristal líquido de cadena lateral, llevado a cabo durante el **Capítulo IV**, llevó a las conclusiones que se enumeran a continuación:

Las películas de los azopolímeros cristal líquido del estudio presentan una fuerte tendencia homeótropa. El orden axial alcanza valores muy elevados y estables por efecto termotrópico. Se demostró que es posible modificar la anisotropía en las películas de Pol-PZ-CN, rompiendo la fuerte tendencia homeótropa y pasando a una distribución planar de los cromóforos, mediante tratamientos con luz y temperatura.

La presencia de agregados azobencénicos en las películas del polímero central del estudio Pol-PZ-CN quedó demostrada mediante el estudio de los espectros de absorción bajo tratamientos térmicos. Estos agregados, tipo H, se colocan de manera preferente con orientación perpendicular al plano de la película y absorben menos que las especies aisladas. El efecto termotrópico favorece de manera ostensible la formación de los mismos. La irradiación con luz UV-azul rompe hasta cierto punto esta agregación, siendo el estado inicial únicamente recuperable mediante redisolución y reconstitución de la película.

En cuanto a las propiedades ONL, la introducción de un grupo dador más fuerte en la cadena lateral del LCP dio como resultado una eficiencia por debajo de la obtenida mediante cálculos teóricos suponiendo la aditividad de las propiedades microscópicas. Se demostró que este comportamiento tiene relación con la presencia de agregados, mucho más significativa en las películas de polímeros con cromóforos de mayor momento dipolar que en las de menor.

Se constató que durante los procesos de poling térmico existe una competencia entre la orientación polar inducida por el campo eléctrico y la orientación antiparalela (centrosimétrica) que se establece por efecto termotrópico, y que no da lugar a respuesta ONL. Por otra parte, se encontró que la disminución de la potencial movilidad de las moléculas en el material causada por la agregación contribuye sensiblemente a la estabilidad de la respuesta. Mediante pre-irradiación con luz UV-azul, se accede a mayor cantidad de azocromóforos aislados, durante el poling térmico, por lo que se obtienen valores de los coeficientes no lineales superiores, que también son muy estables por la agregación que se da durante el poling térmico. Por

otra parte, se consiguieron orientar los azocromóforos de las películas a baja temperatura mediante poling fotoasistido evitando el deterioro de las películas. Sin embargo la respuesta ONL obtenida es muy poco estable, ya que los cromóforos pueden regresar a su situación de equilibrio gracias al volumen libre generado por la irradiación.

Los cocientes d_{33}/d_{31} no lineales encontrados son mucho mayores que 3, indicando un mayor orden polar axial, es decir, con una distribución más estrecha, para el caso de los cristales líquidos que para los polímeros amorfos.

Se encontró que es posible modificar la simetría del tensor susceptibilidad de segundo orden, alcanzado mediante el usual proceso de poling térmico $C_{\infty v}$, a través de tratamientos ópticos y térmicos que dan lugar a una respuesta ONL biaxial descrita mediante un tensor C_{2v} .

Se consiguió reducir la agregación de los cromóforos mediante la síntesis de copolímeros al azar con PMMA. Así, se consiguieron respuestas ONL más elevadas incluso con menor cantidad de “especies activas” y muy estables. Sin embargo, los cocientes d_{33}/d_{31} obtenidos fueron mayores, probablemente por la menor presencia de dicha agregación, que aumenta el volumen libre en la película, generando una distribución del orden polar axial más ancha.

En lo referente al estudio de azopolímeros poco o débilmente polares con cromóforos no lineales muy eficientes llevado a cabo en el **Capítulo V**, se demostró de varias maneras la existencia de cierto acoplamiento en el movimiento de los cromóforos y las cadenas laterales de la matriz poliméricas. Por una parte, durante los procesos de poling térmico, el campo eléctrico perturba la tendencia termotrópica de los cristales líquidos con cadena lateral casi simétrica. Por lo tanto, se obtienen coeficientes ONL muy elevados, asignables al cromóforo orientado, pero cocientes $d_{33}/d_{31}=3$ típicos de materiales amorfos. Sin embargo, cuando se aumenta ligeramente el momento dipolar de la cadena lateral, la mezcla alcanza valores elevados de anisotropía y cocientes muy superiores a 3, manteniendo una intensidad de la señal de segundo armónico atribuible al cromóforo altamente eficiente. Asimismo, la inducción mediante temperatura de anisotropía fuera de plano en la matriz polimérica previa al proceso de poling térmico también dio lugar a cocientes d_{33}/d_{31} típicos de cristales líquidos. Por otra parte, se encontró que este acoplamiento también sucede en los procesos de orientación mediante luz UV-azul, dado que las películas de azopolímeros

dopados a las que se les induce anisotropía en el plano con luz, presentan una respuesta de intensidad atribuible al cromóforo y que se describe mediante un tensor susceptibilidad con simetría C_{2v} , después de orientarlas mediante poling térmico.

En el **Capítulo VI** se demostró que la aplicación de una descarga en corona a una red holográfica previamente grabada con luz en un azopolímero da lugar a una modulación del tensor susceptibilidad del polímero. La eficiencia de difracción de la luz de segundo armónico generada en la zona de la red se ha correlacionado con la amplitud de la modulación del relieve superficial.

APÉNDICE A

EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DEL MATERIAL

Las ecuaciones de Maxwell son las ecuaciones fundamentales del electromagnetismo y constituyen la base para describir las interacciones electromagnéticas en cualquier medio (en general no homogéneo, no lineal e isótropo). En su forma diferencial (en el S. I.) pueden expresarse en términos de los vectores \mathbf{E} y \mathbf{B} , intensidad de **campo eléctrico** e **inducción magnética**, respectivamente:

$$\begin{aligned} A. 1 \quad \nabla \cdot \vec{E} &= \frac{\rho_t}{\epsilon_0} & A. 2 \quad \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ A. 3 \quad \nabla \cdot \vec{B} &= 0 & A. 4 \quad \nabla \times \vec{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J}_m \end{aligned}$$

donde ρ_t es la densidad de carga total (tanto libre como ligada), \mathbf{J}_m es la densidad de corriente debido al movimiento de cargas en el material. Además, se tienen las ecuaciones de constitución, características para cada medio en particular. Así, en un medio lineal e isótropo, la relación entre \mathbf{E} y los vectores desplazamiento eléctrico, \mathbf{D} y polarización del medio \mathbf{P} viene dada por:

$$A. 5 \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \text{ (siendo } \epsilon_0 \text{ la permitividad dieléctrica del vacío y } \epsilon_r \text{ la permitividad relativa o constante dieléctrica del medio)}$$

La relación entre \mathbf{B} y el campo magnético \mathbf{H} y la imanación del medio \mathbf{M} será:

$$A. 6 \quad \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \mu_r \vec{H},$$

Siendo μ_0 la permeabilidad magnética del vacío y μ_r la permeabilidad relativa del medio.

Los medios en los que vamos a estudiar la propagación de la luz son dieléctricos y no magnéticos. Por tanto, $\mathbf{B}=\mu_0\mathbf{H}$ y la única contribución a la intensidad de corriente es la asociada a la polarización, $\mathbf{J}_m=\partial\mathbf{P}/\partial t$. Introduciendo estas relaciones en las ecuaciones de Faraday (A. 2) y de Ampere-Maxwell (A. 4), estas se expresan como:

$$A. 7 \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t},$$

$$A. 8 \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$$

Tomando el rotacional en A.7 y sustituyendo en la resultante con A.8, se tiene:

$$A. 9 \quad \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\varepsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) - \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \right)^*$$

que constituye la ecuación de propagación de ondas electromagnéticas en el medio.

En un medio anisótropo, ε_r no es un escalar, sino un tensor. En el caso de un medio no lineal, la ecuación A. 5 debe incluir un término de polarización no lineal con el campo ($\propto E^2, E^3 \dots$), que aparecerá igualmente en la ecuación de propagación de ondas.

Consideraciones previas

El objetivo es obtener la expresión de la intensidad de segundo armónico (proporcional al cuadrado de la amplitud del campo de frecuencia armónica) a la salida de una lámina delgada. En la figura se muestra un esquema del problema y se definen algunas de las variables que van a aparecer en el desarrollo.

* $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\varepsilon_r}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) - \frac{4\pi}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \right)$ en unidades cgs.

Consideramos una onda electromagnética de frecuencia fundamental ω , incidiendo con un ángulo θ en una lámina delgada de espesor L . E_ω es la amplitud del campo eléctrico y \mathbf{k}_ω el vector de onda del haz incidente, perpendicular al eje Y (en torno al cual rotará la muestra). La onda refractada de frecuencia ω se propagará en el interior de la lámina con una dirección dada por la ley de Snell y su amplitud E_ω' dependerá del factor de transmisión aire/muestra $|E_\omega'| = t_\omega' |E_\omega|$.

El campo eléctrico E_ω' en el interior induce una polarización en el medio, suma de un término lineal (oscilante a la frecuencia fundamental) y varios no lineales, de los cuales sólo nos va a interesar el de segundo orden, oscilante a frecuencia 2ω .

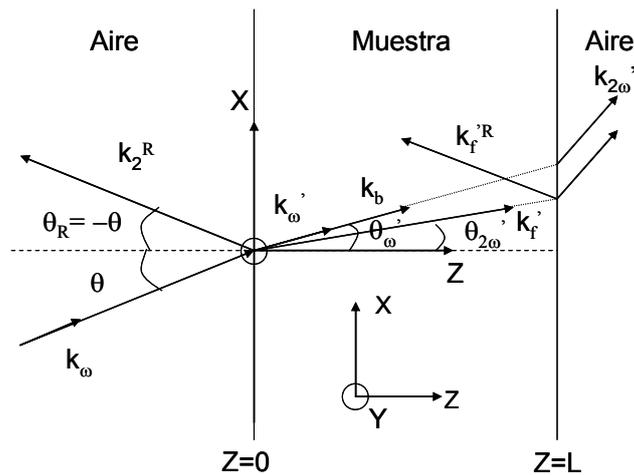


Figura A.1 Propagación de las ondas de frecuencia ω y 2ω en una lámina delgada, de espesor L . k_ω =onda fundamental, k_b =onda armónica ligada k_f' = onda armónica libre, k_2^R y $k_f'^R$ =ondas reflejadas. Las comillas refieren a valores en el interior de la muestra (') y en el aire (''), después de atravesar la lámina.

Esta polarización irradia ondas electromagnéticas de frecuencia angular 2ω , llamadas ondas armónicas “ligadas”. Además existirán también ondas armónicas “libres”, de frecuencia 2ω , generadas en la superficie. Ambas ondas se propagarán con diferente velocidad, siendo n_ω y $n_{2\omega}$ los índices de refracción para las ondas ligada y libre, respectivamente. Al girar la muestra alrededor de Y , el recorrido de la luz variará y como consecuencia de la interferencia de ambas ondas se observará una intensidad

de segundo armónico $I_{2\omega}$ oscilante con el espesor de muestra atravesado, es decir con el ángulo de giro.

Para obtener la expresión de $I_{2\omega}$ generada por la muestra en función del ángulo θ , se seguirá el trabajo de J. Jerphagnon y S. K. Kurtz, (JK en adelante)⁹ en cuyo desarrollo se hacen varias suposiciones:

1.- La muestra no presenta absorción ni del fundamental ni del segundo armónico. Esta condición se verifica en todo los polímeros estudiados en esta tesis.

2.- Se admite que el vector de Poynting es colineal con el vector de las ondas armónicas y fundamentales, es decir, no se tiene en cuenta que las ondas libres y ligadas no viajan exactamente en la misma dirección dentro del cristal. Esta suposición es admisible en materiales con baja dispersión e isotropos. En el caso de los polímeros cristal líquido que se estudian en esta tesis hay que introducir una corrección a este modelo debido a la considerable anisotropía que presentan las películas. W. N. Herman y L. M. Hayden en 1994, propusieron un modelo válido para muestras birrefringentes (además de tener en cuenta efectos de dispersión y absorción). Los detalles de la corrección será expuesta al final de este apéndice.

3.- Se supone que no existen reflexiones múltiples en las superficies de entrada y de salida. Se trata de una buena aproximación para muestras de bajo índice de refracción, válida para las películas de los polímeros estudiados.

4.- Se supone también que la dimensión transversal de la muestra es infinita y que no hay efectos debidos al tamaño del haz, en cuya sección transversal (A) se considera que la amplitud del campo es constante (y $A \gg L^2$). Si el tamaño del haz no es lo suficientemente grande habría que introducir correcciones, importantes sólo para valores de θ elevados, en el caso de películas muy gruesas y dispersivas, o luz altamente focalizada.

Deducción de la intensidad de segundo armónico a la salida de la lámina

Para calcular el campo eléctrico $E_{2\omega}'$ en cada punto del cristal hay que incluir en la ecuación de ondas un término que represente la existencia de una polarización no lineal $P_{2\omega}'$:

$$A. 10 \quad \vec{P}_{2\omega}'(\vec{r}, t) = \hat{p} P_{2\omega}'(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [\vec{P}_{2\omega}' \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-i\omega t) + c.c.]$$

\hat{p} es un vector unitario en la dirección de la polarización no lineal y $P_{2\omega}'$ es la amplitud de la polarización (independiente del tiempo), cuya relación con el campo eléctrico viene dada por:

$$\vec{P}_{2\omega}' = \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \vec{E}_{\omega}' \times \vec{E}_{\omega}'$$

Introduciendo la polarización de la ecuación A.10 en la ecuación A. :

$$A. 11 \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E}_{2\omega}'(\vec{r}, t) + \left(\frac{n^{2\omega}}{c^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \vec{E}_{2\omega}'(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right) = - \left(\frac{4\pi}{c^2} \right) \left[\frac{\partial^2 \vec{P}_{2\omega}'(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right]$$

La solución de esa ecuación puede escribirse como sigue:

$$A. 12 \quad \underbrace{\vec{E}_{2\omega}' = \hat{e}_f E_f' \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})}_{\text{Armónico libre}} + \underbrace{\left[4\pi P_{2\omega}' / ((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2) \right] \times \left[\hat{p} - \left(\vec{k}_b (\vec{k}_b \cdot \hat{p}) / |\vec{k}_f|^2 \right) \right]}_{\text{Armónico ligado}} \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r})$$

\hat{e}_f es un vector unitario en dirección perpendicular a la propagación de la onda libre; \vec{k}_f y \vec{k}_b son los vectores de propagación de las ondas libre y ligada

respectivamente. Para simplificar las expresiones matemáticas en el desarrollo que sigue llamaremos:

$$A. 13 \quad \hat{e}_b = \hat{p} - \left[\vec{k}_b (\vec{k}_b \cdot \hat{p}) / |\vec{k}_b|^2 \right]$$

Vector unitario en dirección al campo eléctrico asociado a la onda ligada.

$$A. 14 \quad Q' = 4\pi P'_{2\omega} / \left((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2 \right) \text{ será la amplitud de la onda ligada.}$$

El campo magnético vendrá dado por:

$$A. 15 \quad \vec{H}_{2\omega}' = (c/2\omega)(\vec{k}_f \times \hat{e}_f) E_f' \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}) \\ + \left[4\pi P'_{2\omega} / \left((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2 \right) \right] \cdot (c/2\omega)(\vec{k}_b \times \hat{p}) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r})$$

En el cálculo de la intensidad de segundo armónico a la salida vamos a considerar varias etapas, teniendo en cuenta las condiciones de contorno en $Z=0$ y $Z=L$, así como la generación y la propagación de ondas armónicas en el material.

1.- Condiciones de contorno en la superficie de entrada de la muestra ($Z=0$)

La onda fundamental que llega con un ángulo θ a la superficie en $Z=0$, se refracta con un ángulo dado por la ley de Snell.

$$A. 16 \quad \text{sen}\theta_\omega' = \frac{\text{sen}\theta}{n^\omega}$$

El módulo del vector de propagación será,

$$A. 17 \quad |\vec{k}_\omega| = n^\omega \left(\frac{\omega}{c} \right) \text{ sería el vector de onda}$$

Análogamente, para las ondas armónicas libres se tiene:

$$A. 18 \quad \text{sen}\theta'_{2\omega} = \text{sen}\theta / n^{2\omega} \quad \text{y} \quad |\vec{k}_f| = n^{2\omega} \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

Y para las ligadas:

$$A. 19 \quad \text{sen}\theta'_\omega = \text{sen}\theta / n^\omega \quad \text{y} \quad |\vec{k}_b| = n^\omega \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

Existe también en el aire una onda de frecuencia 2ω reflejada en la superficie de entrada de la muestra, que se propaga a un ángulo $\theta_R = -\theta$, dada por:

$$A. 20 \quad \vec{E}_{2\omega}^R = \hat{e}_R E'_R \exp(i\vec{k}_2^R \cdot \vec{r})$$

$$A. 21 \quad \vec{H}_{2\omega}^R = (c/2\omega)(\vec{k}_2^R \times \hat{e}_R) E'_R \exp(i\vec{k}_2^R \cdot \vec{r})$$

Donde $|\vec{k}_2^R| = 2\omega / c$.

Hay que encontrar los valores de E'_f , E_R , \hat{e}_f y \hat{e}_R , imponiendo las condiciones de contorno, es decir la continuidad de las componentes *tangenciales* de los campos eléctrico y magnético.

Introduciendo las ecuaciones A.13 y A.14 en A.12 y A.15, y dado que a la entrada de la muestra $r=0$, obtendríamos las expresiones siguientes para el campo eléctrico y magnético a la entrada de la muestra:

$$A. 22 \quad \vec{E}_{2\omega}' = \hat{e}_f E'_f + \hat{e}_b Q'$$

$$A. 23 \quad \vec{H}_{2\omega}' = (c/2\omega) [(\vec{k}_f \times \hat{e}_f) E'_f + Q' (\vec{k}_b \times \hat{p})]$$

Las relaciones de continuidad mencionadas conciernen a las componentes tangenciales, X e Y de los campos eléctrico y magnético, en este caso. Igualando, por tanto, las ondas de frecuencia 2ω antes y después de la superficie límite:

$$A. 24 \quad \hat{X} \cdot \hat{e}_R E_R = \hat{X} \cdot \hat{e}_f E'_f + \hat{X} \cdot \hat{e}_b Q'$$

$$A. 25 \quad (\vec{k}_R \times \hat{e}_R) \cdot \hat{X} E_R = \hat{X} \cdot (\vec{k}_f \times \hat{e}_f) E_f' + \hat{X} \cdot (\vec{k}_b \times \hat{p}) Q'$$

$$A. 26 \quad \hat{Y} \cdot \hat{e}_R E_R = \hat{Y} \cdot \hat{e}_f E_f' + \hat{Y} \cdot \hat{e}_b Q'$$

$$A. 27 \quad (\vec{k}_R \times \hat{e}_R) \cdot \hat{Y} E_R = \hat{Y} \cdot (\vec{k}_f \times \hat{e}_f) E_f' + \hat{Y} \cdot (\vec{k}_b \times \hat{p}) Q'$$

Para simplificar la notación, llamaremos a las proyecciones en X , Y , Z de los vectores unitarios \hat{e}_b , \hat{e}_f , \hat{e}_R y \hat{p} de la siguiente manera:

	\hat{e}_b	\hat{e}_f	\hat{e}_R	\hat{p}
X	b_x	f_x	R_x	p_x
Y	b_y	f_y	R_y	p_y
Z	b_z	f_z	R_z	p_z

Desarrollando los productos escalar y vectorial, las cuatro ecuaciones quedarían, recordando que $k_{Ry} = k_{fy} = k_{by} = 0$, por ser el XZ el plano de incidencia:

$$A. 28 \quad R_x E_R = f_x E_f' + b_x Q'$$

$$A. 29 \quad R_y k_{Rz} E_R = f_y k_{fz} E_f' + b_y k_{bz} Q'$$

$$A. 30 \quad R_y E_R = f_y E_f' + p_y Q'$$

$$A. 31 \quad (R_x k_{Rz} - R_z k_{Rx}) E_R = (f_x k_{fz} - f_z k_{fx}) E_f' + (p_x k_{bz} - p_z k_{bx}) Q'$$

Vamos a considerar por una parte las situaciones en que la polarización no lineal es perpendicular, y por otra cuando es paralela al plano de incidencia, XZ

Polarización no lineal perpendicular al plano XZ: $b_x = b_z = 0$, $b_y = 1$; $p_x = p_z = 0$, $p_y = 1$

En este caso, particularizando las cuatro expresiones anteriores queda:

$$A. 32 \quad R_x E_R = f_x E_f'$$

$$A. 33 \quad R_y k_{Rz} E_R = f_y k_{fz} E_f' + k_{bz} Q'$$

$$A. 34 \quad R_y E_R = f_y E_f' + Q'$$

$$A. 35 \quad (R_x k_{Rz} - R_z k_{Rx}) E_R = (f_x k_{fz} - f_z k_{fx}) E_f'$$

Las expresiones A. 32 y A. 35 son independientes de Q' (amplitud de la onda ligada), y serían iguales para el caso en el que no existiera polarización de segundo orden, es decir, si no hubiera campo a 2ω . Se deduce entonces que $R_x = f_x = 0 = R_z = f_z$, y $f_y = R_y = I$, con lo que las ecuaciones A.34 y A.35 quedan:

$$A. 36 \quad k_{Rz} E_R = k_{fz} E_f' + k_{bz} Q'$$

$$A. 37 \quad E_R = E_f' + Q'$$

En A. 36 podemos sustituir las proyecciones a lo largo del eje Z de los vectores de onda libre, ligada y reflejada:

$$k_{fz} = \cos \theta' |k_f| \quad k_{Rz} = -\cos \theta |k_R| \quad k_{bz} = -\cos \theta' |k_b|$$

$$A. 38 \quad n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} E_f' + n^\omega \cos \theta'_\omega Q' = -\cos \theta E_R$$

A su vez, sustituyendo E_R en esta ecuación por su valor en la A.37, obtenemos la expresión para la amplitud de la onda libre de segundo armónico dentro de la muestra.

$$A. 39 \quad E_f' = -Q' \frac{\cos \theta + n^\omega \cos \theta'_\omega}{\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}}$$

Volviendo ahora a la expresión del campo eléctrico A. 12, podemos reescribirla de la siguiente manera:

$$A. 40 \quad \boxed{\vec{E}'_{2\omega} = Q' \hat{Y} \left(\left(-\frac{\cos \theta + n^\omega \cos \theta'_\omega}{\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}} \right) \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) + \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}) \right)}$$

Polarización no lineal paralela al plano de incidencia (XZ): $p_y=0$, $b_y=0$

Tomando la expresión A. 13, vamos a deducir las componentes en cada dirección del vector unitario de polarización, para el caso que nos ocupa:

$$A.41 \quad b_x = p_x - \left[k_{bx} (\vec{k}_b \cdot \hat{p}) / |k_f|^2 \right]$$

Desarrollando el producto escalar, y teniendo en cuenta los valores de las componentes de los vectores de onda, se tiene que:

$$A.42 \quad b_x = p_x - \left((n^\omega)^2 / (n^{2\omega})^2 \right) \text{sen} \theta'_\omega (\text{sen} \theta'_\omega p_x + \text{cos} \theta'_\omega p_z)$$

Análogamente, para la componente en dirección Z tendríamos:

$$A.43 \quad b_z = p_z - \left((n^\omega)^2 / (n^{2\omega})^2 \right) \text{cos} \theta'_\omega (\text{sen} \theta'_\omega p_x + \text{cos} \theta'_\omega p_z)$$

Incorporando A. 42 y A.43 a las ecuaciones A. 28-A. 31 quedarían:

$$A.44 \quad R_x E_R = f_x E_f' + b_x Q'$$

$$A.45 \quad R_y k_{Rz} E_R = f_y k_{fz} E_f', \text{ ya que } b_y = 0$$

$$A.46 \quad R_y E_R = f_y E_f', \text{ ya que } p_y = 0$$

$$A.47 \quad (R_x k_{Rz} - R_z k_{Rx}) E_R = (f_x k_{fz} - f_z k_{fx}) E_f' + (p_x k_{bz} - p_z k_{bx}) Q'$$

Se deduce de A. 45 y A. 46 que $R_y = f_y = 0$. Teniendo en cuenta que $R_x = \text{cos}(-\theta)$ y $f_x = \text{cos}(\theta_{2\omega})$, la ecuación A. 44 queda:

$$A.48 \quad -E_R \text{cos} \theta = \text{cos} \theta_{2\omega} E_f' + b_x Q'$$

En cuanto a la A. 47, el primer miembro puede reescribirse como sigue:

$$(R_x k_{Rz} - R_z k_{Rx}) E_R = |k_R| (\text{cos} \theta \text{cos} \theta + \text{sen} \theta \text{sen} \theta) E_R = (2\omega / c) E_R$$

En cuanto al primer término (armónico libre) del segundo miembro:

$$(f_x k_{fz} - f_z k_{fx}) E_f' = (2\omega / c) n^{2\omega} E_f'$$

Y, finalmente para el término de la onda armónica ligada:

$$(p_x k_{bz} - p_z k_{bx}) Q' = (2\omega/c) n^\omega (p_x \cos \theta'_\omega - p_z \text{sen} \theta'_\omega)$$

De modo que, igualando y simplificando, se tiene:

$$A. 49 \quad E_R = n^{2\omega} E'_f + n^\omega Q' (p_x \cos \theta'_\omega - p_z \text{sen} \theta'_\omega)$$

Eliminando E_R entre A. 48 y A. 49, y despejando la amplitud de la onda armónica libre en el interior de la muestra:

$$A. 50 \quad E'_f = -Q' \frac{b_x + n^\omega \cos \theta (p_x \cos \theta'_\omega - p_z \text{sen} \theta'_\omega)}{\cos \theta'_{2\omega} + n^{2\omega} \cos \theta} = -\beta Q',$$

De nuevo, sustituyendo en la expresión del campo armónico en el material, ecuación A. 12, tendremos:

A. 51

$$\vec{E}'_{2\omega} = -\hat{e}_f \beta Q' \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) + \hat{e}_b Q' \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r})$$

2.- Condiciones de contorno en la superficie de salida de la muestra ($Z=L$)

Las ondas armónicas se transmiten a través de esta superficie al aire, de forma que se tiene una onda libre $E_{2\omega}$ con el vector de onda $k_{2\omega}$

$$\vec{k}'_{2\omega} = 2\vec{k}_\omega$$

Suponemos que no ha habido reflexiones para la onda ligada. La onda reflejada libre a 2ω será E_f^R y su vector de onda k_f^R , teniendo:

$$\theta_f^R = -\theta'_{2\omega} \quad |k_f^R| = n'_{2\omega} (2\omega/c)$$

Al igual que se ha hecho en el límite $Z=0$, vamos a considerar por un lado cuando la polarización no lineal sea perpendicular al plano de incidencia, XZ, y por otro cuando sea paralela.

Polarización no lineal perpendicular al plano de incidencia (XZ): $p_y=1; b_y=1; f_y=1$

Imponiendo la condición de continuidad a las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético a la salida de la muestra ($r=L$) tendremos:

$$A. 52 \quad E'_f \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) + Q' \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L) + E_f^R \exp(-i\vec{k}_f \hat{Z} L) = E_{2\omega}'' (2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L)$$

$$A. 53 \quad -n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} E'_f \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) - n^\omega \cos \theta'_\omega Q' \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L) \\ + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} E_f^R \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) = -\cos \theta E_{2\omega}'' \exp(2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L)$$

Eliminando entre ambas expresiones E_f^R y despejando $E_{2\omega}''$, obtenemos:

$$A. 54 \quad E_{2\omega}'' \exp(2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L) = \left(\frac{2n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}}{\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}} \right) E'_f \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) + \\ \left(\frac{n^\omega \cos \theta'_\omega + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}}{\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}} \right) Q' \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L)$$

Una vez calculado el campo eléctrico correspondiente a la onda de segundo armónico generada en el material, puede calcularse la intensidad, magnitud directamente relacionada con lo que se mide en una experiencia de generación de segundo armónico. Para ello, se calcula el promedio temporal del vector de Poynting, que da el flujo de energía por unidad de superficie y de tiempo, es decir la intensidad:

$$A. 55 \quad \vec{S} = \left(\frac{1}{2} \right) \text{Re} \left(\vec{E}_{2\omega}'' \times \vec{H}_{2\omega}^{**} \right) \cdot \mathbf{y} \quad \langle \vec{S} \rangle = I_{2\omega}''$$

$$A. 56 \quad I_{2\omega}'' = \left(\frac{c}{8\pi} \right) |E_{2\omega}''|^2 \quad \text{en unidades c.g.s.}$$

Para calcular el módulo del campo al cuadrado, se multiplica cada miembro de A. 54 por su correspondiente complejo conjugado. Además, hay que tener en cuenta que:

$$\vec{k}_f \cdot \hat{Z} = |\vec{k}_f| \cos \theta'_{2\omega} = n^{2\omega} \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta'_{2\omega} \quad \text{y} \quad \vec{k}_b \cdot \hat{Z} = n^\omega \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta'_\omega$$

Quedaría entonces (llamando A y B a los factores delante de las exponenciales del segundo miembro en A. 54, para simplificar de momento las expresiones):

A.57

$$\begin{aligned} |E_{2\omega}|^2 &= \\ & [Ae^{i4\pi L n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} / \lambda} + Be^{-i4\pi L n^\omega \cos \theta'_\omega / \lambda}] [Ae^{-i4\pi L n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} / \lambda} + Be^{i4\pi L n^\omega \cos \theta'_\omega / \lambda}] \\ &= A^2 + B^2 + AB [e^{i4\pi L (n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} - n^\omega \cos \theta'_\omega) / \lambda} + e^{-i4\pi L (n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} - n^\omega \cos \theta'_\omega) / \lambda}] \end{aligned}$$

El término entre corchetes puede simplificarse ($2 \cos \theta = e^{i\theta} + e^{-i\theta}$), con lo que queda un término oscilante que corresponde a:

$$2 \cos(n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}) \frac{4\pi}{\lambda} L = \text{sen}^2 [(n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}) 2\pi L / \lambda] = \text{sen}^2 \Psi$$

Al cociente $l_c(\theta) = \frac{\lambda}{4(n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})}$ se le identifica como la longitud de coherencia, (dependiente del ángulo de incidencia), para este proceso de generación de segundo armónico. El argumento de la función oscilante anterior puede escribirse entonces como $\Psi = \frac{\pi L}{2l_c(\theta)}$.

Sustituyendo en la expresión de $|E_{2\omega}|^2$ los valores de E_f' y Q' dados por A.39 y A.14, es inmediato comprobar que la suma de los términos no oscilantes es varios órdenes de magnitud inferior a la amplitud del término oscilante, por lo que se desprecia. De este modo, la intensidad de segundo armónico viene dada por:

A.58

$$I_{2\omega}'' = \left(\frac{c}{8\pi} \right) \left(\frac{16\pi^2 |P_{2\omega}'|^2}{\left((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2 \right)^2} \right) \left(8n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}' \right) \frac{(\cos \theta + n^\omega \cos \theta_\omega') (n^\omega \cos \theta_\omega' + n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}')}{(\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}')^3} \text{sen}^2 \psi$$

Polarización no lineal paralela al plano de incidencia (XZ): $p_z=0$; $b_z=0$

Siguiendo el razonamiento que hemos aplicado durante todo este desarrollo, si aplicamos las condiciones de continuidad al campo eléctrico y al magnético:

$$A. 59 \quad \cos \theta E_{2\omega}'' (2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L) = \cos \theta_{2\omega}' E_f' \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) + b_x Q' \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L) - E_f'^R \cos \theta_{2\omega}' \exp(-i\vec{k}_f \hat{Z} L)$$

$$A. 60 \quad E_{2\omega}'' (2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L) = n^{2\omega} E_f' \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) + n^\omega Q' (p_x \cos \theta_\omega' - p_z \text{sen} \theta_\omega') \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L) + n^{2\omega} E_f'^R \cos \theta_{2\omega}' \exp(-i\vec{k}_f \hat{Z} L)$$

Eliminando $E_f'^R$ de estas ecuaciones, se deduce:

$$A. 61 \quad E_{2\omega}'' \exp(2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L) = \left(\frac{2n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}'}{n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}'} \right) E_f' \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) + \left(\frac{n^{2\omega} b_x + n^\omega \cos \theta_{2\omega}' (\cos \theta_\omega' p_x - \text{sen} \theta_\omega' p_z)}{\cos \theta_{2\omega}' + n^{2\omega} \cos \theta} \right) Q' \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L)$$

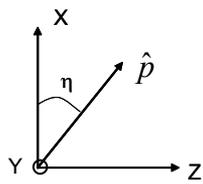
Utilizando de nuevo A.56 y sustituyendo las amplitudes de las ondas libre y ligada dadas ahora por las ecuaciones A. 14 y A. 50 llegamos a la expresión de la intensidad de segundo armónico a la salida de la película. Al igual que en el caso que acabamos de describir, sólo nos quedamos con el término oscilante.

A. 62

$$I_{2\omega}'' = \left(\frac{c}{8\pi} \right) \left(\frac{16\pi^2 |P_{2\omega}'|^2}{((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2)^2} \right) (8n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}') \\ \frac{[b_x + n^\omega \cos \theta_\omega' (p_x \cos \theta_\omega' - p_z \text{sen} \theta_\omega')] [n^{2\omega} b_x + n^\omega \cos \theta_{2\omega}' (p_x \cos \theta_\omega' - p_z \text{sen} \theta_\omega')]}{(n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}')^3} \text{sen}^2 \psi$$

Esta expresión se puede simplificar si recordamos la expresión de la componente X del vector unitario \hat{e}_b (b_x , ecuación A. 42), y consideramos que hay poca dispersión, es decir $n^\omega \approx n^{2\omega}$. En estas condiciones, $b_x = p_x - \text{sen} \theta_\omega' (\text{sen} \theta_\omega' p_x + \cos \theta_\omega' p_z)$, que es equivalente a $b_x = \cos \theta_\omega' (p_x \cos \theta_\omega' - p_z \text{sen} \theta_\omega')$

Definimos ahora un ángulo que llamaremos η y que corresponde al que forman el vector de polarización y la dirección X:



Las componentes del vector unitario serán

$$p_x = \cos \eta \text{ y } p_z = \text{sen} \eta$$

de forma que

$$(p_x \cos \theta_\omega' - p_z \text{sen} \theta_\omega') = (\cos \eta \cos \theta_\omega' - \text{sen} \eta \text{sen} \theta_\omega') = \cos(\theta_\omega' - \eta)$$

Introduciendo lo anterior en la expresión A. 62, ésta se reduce a:

A. 63

$$I_{2\omega}'' = \left(\frac{c}{8\pi} \right) \left(\frac{16\pi^2 |P_{2\omega}'|^2}{((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2)^2} \right) 8n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}' \cos^2(\theta_\omega' - \eta) \\ \frac{(n^\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega') (n^{2\omega} \cos \theta_\omega' + \cos \theta_{2\omega}')}{(n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}')^3} \text{sen}^2 \psi$$

A la vista de las expresiones A.58 y A. 63 se puede escribir una **expresión general** de la intensidad de segundo armónico a la salida de la lámina, relacionándola con la amplitud del campo eléctrico fundamental.

A. 64

$$I_{2\omega}'' = \left(\frac{8\pi c}{((n^\omega)^\omega - (n^{2\omega})^\omega)^2} \right) d^2 p^2(\theta) |E_\omega'|^4 t_\omega'' T_{2\omega}'' \sin^2 \psi$$

En esta expresión, d es el coeficiente no lineal involucrado en la medida y $p(\theta)$ es un factor de proyección, que depende de la forma del tensor no lineal y de la dirección de la polarización $P_{2\omega}'$, tal que $p(\theta) = p_1 p_2$. p_1 se define a partir de la expresión de la amplitud de la polarización en función de la amplitud del campo fundamental:

$$|P_{2\omega}'| = p_1 d |E_\omega'|^2$$

Por su parte, p_2 depende de la dirección de la polarización no lineal:

$p_2 = 1$ si es perpendicular al plano de incidencia

$p_2 = \cos(\theta_\omega' - \eta)$ si es paralela al plano de incidencia

Además, como se ha mencionado anteriormente, consideramos los factores de transmisión aire/muestra de la onda fundamental $|E_\omega'| = t_\omega' |E_\omega|$ y $T_{2\omega}'$, factor muestra/aire para la onda armónica.

Factores de transmisión	Fundamental paralelo plano incidencia P^ω	Perpendicular S^ω
Aire/muestra luz fundamental	$t_\omega' = \frac{2 \cos \theta}{(n^\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega')}$	$t_\omega' = \frac{2 \cos \theta}{(n^\omega \cos \theta_\omega' + \cos \theta)}$
	Armónico paralelo plano de incidencia $P^{2\omega}$	Perpendicular plano de incidencia $S^{2\omega}$
Muestra/aire luz armónica	$T_{2\omega}' = \frac{2n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}'}{(n^\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega')(n^{2\omega} \cos \theta_\omega' + \cos \theta_{2\omega}')} \frac{1}{(n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}')^3}$	$T_{2\omega}' = \frac{2n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}'}{(\cos \theta + n^\omega \cos \theta_\omega')(n^\omega \cos \theta_\omega' + n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}')} \frac{1}{(\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}')^3}$

A la vista de la ecuación A. 64, se tiene que el modelo planteado por Jerphagnon y Kurtz predice que la intensidad de segundo armónico será una función oscilante con el recorrido de la luz en el material, es decir, del ángulo θ que varía al girar la muestra. La variación periódica de la señal se ve modulada por la presencia del factor de proyección $p(\theta)$, principal responsable de la forma de la “envolvente” de las franjas de Maker en los experimentos de generación de segundo armónico en sólidos.

Corrección para muestras con birrefringencia alta

Como decíamos, durante esta memoria se ha empleado el método de Herman y Hayden (HH en lo que sigue) para ajustar las películas de polímero debido a la notable birrefringencia que presentan. Las configuraciones de medida han sido $P^oP^{2\omega}$ y $S^oP^{2\omega}$. La primera de las correcciones que vamos a considerar es la inclusión del ángulo de *walk-off* definido en el capítulo 1. La fórmula para calcularlo es la siguiente³:

$$A. 65 \quad \operatorname{tg} \gamma_{\omega} = \frac{(n^{\omega})^2}{2} \left[\frac{1}{(n_o^{\omega})^2} - \frac{1}{(n_e^{\omega})^2} \right] \operatorname{sen} 2\theta'_{\omega} \quad \text{Para la onda armónica}$$

ligada.

$$\operatorname{tg} \gamma_{2\omega} = \frac{(n^{2\omega})^2}{2} \left[\frac{1}{(n_o^{2\omega})^2} - \frac{1}{(n_e^{2\omega})^2} \right] \operatorname{sen} 2\theta'_{2\omega} \quad \text{Para la onda armónica}$$

libre.

En el caso que nos ocupa, tendremos que definir un nuevo índice de refracción para la onda armónica ligada que será dependiente del ángulo de refracción θ'_{ω}

$$A. 66 \quad n^{2\omega l}(\theta'_{\omega}) = \left(\frac{\cos^2 \theta'_{\omega}}{n_o^{2\omega}} + \frac{\operatorname{sen}^2 \theta'_{\omega}}{n_e^{2\omega}} \right)^{-1/2}$$

El modelo de HH utiliza los mismos factores de transmisión aire/muestra del haz fundamental que JK. Sin embargo, incluye las pérdidas por reflexión en la interfase muestra/vidrio para el armónico, por lo que introduce dos nuevos factores, corregidos además por el ángulo de walk-off.

La polarización de la luz incidente es perpendicular, S^o

El factor de transmisión aire/ muestra, $t_{\omega}^{a \rightarrow m}$, sería igual que en el modelo de JK, porque $\gamma_{\omega} = 0$, ya que la onda armónica ligada está polarizada perpendicularmente al eje óptico y el índice que verá será n_{θ}^{ω} . El factor de transmisión muestra/sustrato será:

$$A. 67 \quad T_{2\omega}^{m \rightarrow s} = \frac{2n^{2\omega} \cos \gamma_{2\omega} \cos(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega})}{n_S^{2\omega} \cos(\theta'_{2\omega} - \gamma_{2\omega}) + n^{2\omega} \cos \theta'_{S2\omega} \cos \gamma_{2\omega}}$$

$n_S^{2\omega}$ = índice de refracción del sustrato.

$\theta_{S2\omega}'$ = ángulo de propagación en el sustrato

$$A. 68 \quad \text{sen} \theta_{S2\omega}' = \frac{n^{2\omega} \text{sen} \theta'_{2\omega}}{n_S^{2\omega}}$$

$$A. 69 \quad T_{2\omega}^{s \rightarrow a} = \frac{2n_S^{2\omega} \cos \theta'_{S2\omega}}{n_S^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta'_{S2\omega}}$$

La polarización de la luz incidente es paralela, P^{ω}

Hay que tener en cuenta el ángulo walk-off en las películas orientadas, puesto que la onda fundamental se propaga de forma que la dirección de su vector de polarización forma un cierto ángulo (variable durante la medida) con el eje óptico. Entonces el factor de transmisión ya no es el mismo.

$$A. 70 \quad t_{\omega}^{a \rightarrow m} = \frac{2 \cos \theta}{\cos(\theta'_{\omega} - \gamma_{\omega}) + n^{\omega} \cos \theta \cos \gamma_{\omega}}$$

Los factores $T_{2\omega}'$ tienen la misma forma que en JJ.

Además, se define un coeficiente efectivo d_{eff} , cuya relación con los parámetros de la expresión del modelo JJ es $d_{eff} = p(\theta)d$.

Finalmente, introduciendo estas modificaciones se obtiene la expresión de la potencia de segundo armónico a la salida del material birrefringente:

A. 71

$$P_{2\omega} = \frac{128\pi^3}{cA} d_{eff}^2 \left(\frac{n^{2\omega l}}{n^{2\omega}} \right)^4 \left(\frac{(n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2}{(n^\omega)^2 - (n^{2\omega l})^2} \right) \text{sen}^2 \psi$$

$$\frac{[t_\omega^{a \rightarrow m}]^4 [T_{2\omega}^{m \rightarrow s}]^2 [T_{2\omega}^{s \rightarrow a}]^2}{\cos^2 \gamma_{2\omega} \cos^2 (\theta_{2\omega}' - \gamma_{2\omega}) (n^\omega \cos \theta_\omega' - n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}')^2} P_\omega^2$$

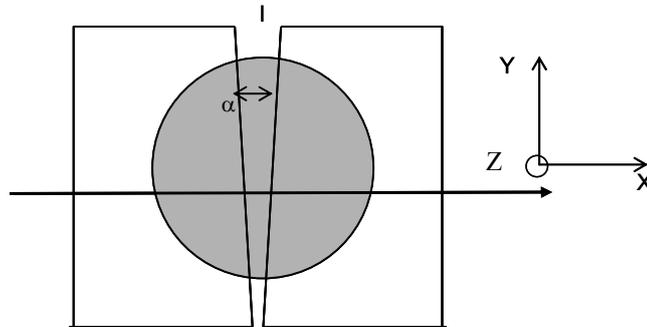
APÉNDICE B

EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DE LA CELDA DE EFISH

La intensidad de segundo armónico a la salida de la celda de medida en líquido es una función oscilante de la distancia recorrida por la luz, al igual que sucedía en el caso de películas de polímero. Como vimos en aquel caso la ecuación de ondas para la frecuencia 2ω sería la siguiente:

$$B. 1 \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E}_{2\omega} + \frac{\epsilon_{2\omega}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_{2\omega}}{\partial t^2} = \frac{-4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{2\omega}^{NL}}{\partial t^2}$$

En el caso de EFISH, todos los campos eléctricos son paralelos al eje Z del laboratorio, ya que el campo eléctrico estático se aplica en esa dirección, y la onda fundamental incide en la disolución con polarización perpendicular al plano de incidencia, siendo X la dirección de propagación.



Por lo tanto:

$$B. 2 \quad P_{2\omega}^{NL} = \Gamma_{ZZZZ}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_Z^\omega E_Z^\omega E_Z^0 = d E_Z^\omega E_Z^\omega \quad \text{con } d \equiv \Gamma_{ZZZZ} E_0$$

Recordamos las expresiones para el vector de onda fundamental y armónicos definidas en el Apéndice A :

$$\left| \vec{k}_\omega \right| = n^\omega \left(\frac{\omega}{c} \right) \qquad \left| \vec{k}_f \right| = n^{2\omega} \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

$$\left| \vec{k}_b \right| = n^\omega \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

Una solución a la ecuación de ondas B. 1 sería:

$$B. 3 \quad \vec{E}_{2\omega}(x, t) = E^{2\omega}(x) e^{-i(2\omega)t} \vec{Z}$$

y para la onda fundamental:

$$B. 4 \quad \vec{E}_\omega(x, t) = E^\omega(x) e^{-i\omega t} \vec{Z} = E^\omega e^{-i\omega(t - \frac{n^\omega}{c}x)} \vec{Z}$$

ya que $E^\omega(x) = E^\omega e^{ik_\omega x}$

Con todo lo anterior, la ecuación B. 1 se transforma en

$$B. 5 \quad \frac{\partial^2 E^{2\omega}}{\partial x^2} + k_f^2 E^{2\omega} = \frac{-16\pi\omega^2}{c^2} d(E^\omega)^2 e^{ik_b x}$$

Cuya solución se plantea como : $E^{2\omega}(x) = E_f e^{ik_f x} + E_b e^{ik_b x}$

Resolviendo, se obtiene la siguiente solución general para la amplitud del campo eléctrico a frecuencia 2ω

$$B. 6 \quad E^{2\omega}(x) = A_1 e^{ik_f x} + A_2 e^{-ik_f x} - \frac{4\pi}{(n_{2\omega})^2 - (n_\omega)^2} d(E^\omega)^2 e^{ik_b x}$$

Este campo se transmitirá por los distintos medios que se presentan en la figura. En la frontera entre dos medios aparecerán las ondas reflejadas y transmitidas, cuyas amplitudes se calculan a través de las condiciones de contorno de los campos $\vec{E}_{2\omega}$ y $\vec{H}_{2\omega}$, de forma similar al caso de las películas que se describe en el Apéndice A, es decir, igualando las componentes tangenciales en la superficie de separación entre los

medios. Las superficies de separación que encontrará la onda serán: aire/cuarzo, cuarzo/líquido, líquido/cuarzo y cuarzo/aire. A la salida de la segunda ventana, la amplitud del campo armónico transmitido puede expresarse en función de las amplitudes de las ondas ligadas en el vidrio, E_b^Q y en el líquido E_b^L , así como de los adecuados factores de transmisión.

$$B. 7 \quad E^{2\omega} = t_{2\omega}^{q \rightarrow a} (T_Q E_b^Q - T_L E_b^L) (e^{ikfl} - e^{ikbl})$$

$$B. 8 \quad E_b^Q = \frac{-4\pi}{(n_q^{2\omega})^2 - (n_q^\omega)^2} \Gamma_G E_0 (E_\omega t_{2\omega}^{q \rightarrow a})^2$$

$$B. 9 \quad E_b^Q = \frac{-4\pi}{(n_l^{2\omega})^2 - (n_l^\omega)^2} \Gamma_L E_0 (E_\omega t_{2\omega}^{a \rightarrow q} t_{2\omega}^{q \rightarrow l})^2$$

Donde los factores t y T se definen como:

Cuarzo/Aire	$t_{2\omega}^{q \rightarrow a} = \frac{2n_q^{2\omega}}{1 + n_q^{2\omega}}$	Cuarzo/Líquido	$T_L = \frac{n_l^\omega + n_l^{2\omega}}{n_q^{2\omega} + n_l^{2\omega}}$
Aire/Cuarzo	$t_{2\omega}^{a \rightarrow q} = \frac{2}{1 + n_q^\omega}$	Líquido /Cuarzo	$T_Q = \frac{n_q^\omega + n_l^{2\omega}}{n_q^{2\omega} + n_l^{2\omega}}$

A partir de la expresión del campo armónico, se calcula la intensidad tal y como se ha visto en la Ec. A 56.

$$B. 10 \quad I_{2\omega} = \frac{c}{8\pi} |E_{2\omega}|^2 = 2I_M^2 \text{sen}^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right), \text{ siendo,}$$

$$B. 11 \quad I_{2\omega} = 2I_M^L \text{sen}^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$$

$$B. 12 \quad I_M^L = \frac{c}{4\pi} [t_{2\omega}^q (T_Q E_b^q - T_L E_b^L)]^2$$

$$B. 13 \quad \Delta\phi = l(k_b - k_f)$$

Se define la longitud de coherencia como:

$$B. 14 \quad l_c = \frac{\pi}{k_{2\omega} - 2k_\omega} = \frac{\lambda_v}{4(n^{2\omega} - n^\omega)} \quad \text{con } \lambda_v = \text{longitud de onda en el vacío.}$$

Así, finalmente, tendríamos que:

$$B. 15 \quad I_{2\omega} = 2I_M^L \text{sen}^2\left(\frac{\pi d}{2l_c}\right)$$

que es la expresión que utilizaremos en el ajuste de las franjas de Maker para obtener I_M^L y l_c , como se explica en el Capítulo II de este trabajo, concretamente en el tratamiento de datos.

I_M^L puede escribirse de forma que aparezca explícitamente el valor de la susceptibilidad no lineal del líquido. Así, sustituyendo E_b^L , E_b^Q , T_L y T_Q , queda:

$$B. 16 \quad \sqrt{I_M^L} = C[\Gamma_L l_c - K]E_0, \quad \text{donde } C \text{ y } K \text{ son:}$$

$$C \equiv \sqrt{c/4\pi} \frac{64\pi}{\lambda_v} t_{2\omega}^{q \rightarrow a} \frac{(n_q^\omega)^2}{(n_q^\omega + n_l^\omega)^2} \frac{(E^\omega t_\omega)^2}{(n_q^{2\omega} + n_l^{2\omega})^2}$$

$$K \equiv \frac{\lambda_v \Gamma_q}{16} \frac{(n_q^\omega + n_l^{2\omega})}{(n_q^\omega)^2} \frac{(n_q^\omega + n_l^\omega)^2}{[(n_q^{2\omega})^2 - (n_q^\omega)^2]}$$

En la siguiente tabla se resumen los parámetros necesarios para el cálculo de $\mu\beta$ de las moléculas en diferentes disolventes y longitudes de onda empleadas durante esta tesis:

	Ventanas Cuarzo (Suprasil)		Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)		Cloroformo (CHCl ₃)		Dimetilsulfóxido DMSO ((CH ₃) ₂ SO)	
	1064	1906	1064	1906	1064	1906	1064	1906
λ (nm)	1064	1906	1064	1906	1064	1906	1064	1906
n_{ω}	1.450	1.440	1.420	1.407	1.438	1.435	No se utiliza	1.462
$n_{2\omega}$	1.460	1.450	1.430	1.410	1.450	1.439	utiliza	1.467
Γ 10 ⁻¹⁴ (esu)	3.3	2.9	11.7	8	8.7	6.4	No se utiliza	-5.20
ε	–	–	9,080		4.806		46.7	
ρ (g/cm ³)	–	–	1,322		1,483		1.095	
K 10 ⁻¹⁴ (esu)	–	–	75.6		77.6		122	
l_c (μ m)	–	–	27	136	22.5	120.8	No se utiliza	95

Tabla B.1. Valores de los parámetros necesarios para el cálculo experimental de $\mu\beta$ en diferentes disolventes

APÉNDICE C:

PARÁMETROS DE ORDEN

En el contexto de este trabajo, los parámetros de orden van a caracterizar el grado de orden de una distribución de cromóforos en una matriz polimérica. En un sistema uniaxial formado por moléculas de simetría cilíndrica, los parámetros de orden corresponden a los coeficientes del desarrollo de la función de distribución orientacional $F(\theta, \varphi)$ como serie de los polinomios de Legendre, $P_n(\cos\theta)$, siendo θ , el ángulo entre el eje macroscópico y el eje molecular, el único relevante.

$$F(\theta) = 2\pi F(\theta, \varphi) = \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{2i+1}{2}\right) \langle P_i \rangle P_i(\cos\theta), \quad \text{siendo}$$
$$P_0 = 1 \quad P_1 = \cos\theta \quad P_2 = \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2} \quad P_3 = \frac{5}{2}\cos^3\theta - \frac{3}{2}\cos\theta \dots$$

En un sistema centrosimétrico sólo intervienen los términos de orden par, mientras que si hay orden polar hay que considerar tanto los coeficientes de los términos de orden par como impar.

Los corchetes $\langle \rangle$ hacen referencia al promedio estadístico de la magnitud correspondiente. Para calcularlo, tendremos en cuenta que la probabilidad de encontrar una molécula orientada en un cierto intervalo $d\theta$ en torno a θ viene dada por $F(\theta) \text{ sen } \theta d\theta$. Así, $\langle P_1 \rangle$ se calcularía como:

$$P_1 = \langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi} \cos\theta F(\theta) \text{ sen } \theta d\theta}{\int_0^{\pi} F(\theta) \text{ sen } \theta d\theta}$$

A lo largo de la memoria se ha hablado de dos tipos de ordenaciones, una axial, determinada por la orientación del eje “largo” de las moléculas en torno a una dirección preferente (que corresponderá al parámetro $\langle P_2 \rangle$) y otra polar, en la que lo

determinante es la orientación del momento dipolar de las moléculas respecto a un sentido de referencia, y donde habrá que considerar además $\langle P_1 \rangle$ y $\langle P_3 \rangle$. A continuación vamos a ver cómo obtener los parámetros de orden a partir de datos experimentales.

1. Parámetro de orden axial

El parámetro de orden axial se define como el promedio estadístico del polinomio de Legendre de orden 2:

$$P_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \text{ de forma que } \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1 + 2P_2}{3}$$

Tal y como se recoge en el Capítulo III este parámetro ha sido calculado por dos métodos experimentales. Uno de ellos se basa en medidas de absorción UV-vis y el otro en las medidas de los índices de refracción de las películas. Es evidente que ninguna de estas técnicas distingue entre dipolos que señalan en el mismo sentido o que tengan dos orientaciones opuestas.

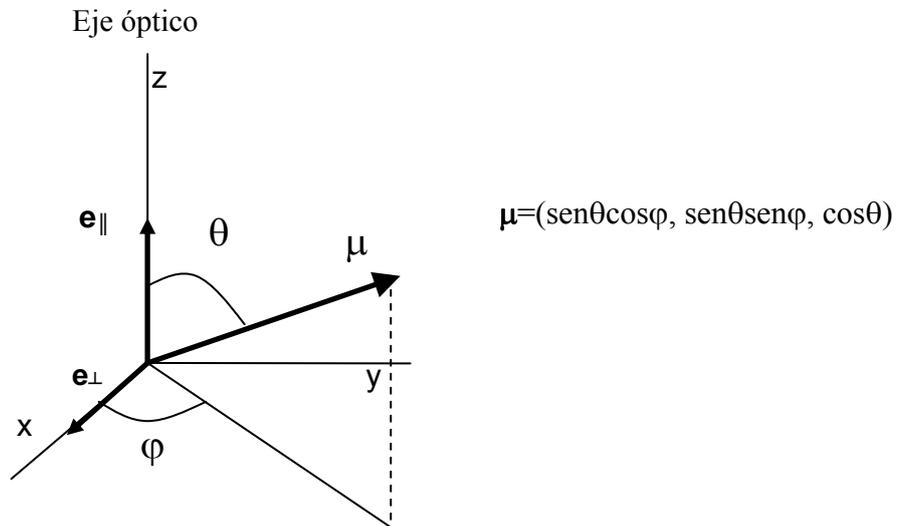
A partir de medidas de absorción:

La probabilidad de absorción de un fotón polarizado según el vector \hat{e} por un dipolo μ es proporcional a $(\mu \cdot \hat{e})^2$ (ver figura). Por tanto, para una distribución uniaxial de dipolos, las absorciones de la luz polarizada en dirección paralela y perpendicular al eje óptico serán²⁴:

$$C. 1 \quad A_{\parallel} = \kappa \langle (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_{\parallel})^2 \rangle = \kappa \langle \cos^2 \theta \rangle = \kappa \frac{1 + 2P_2}{3}$$

C. 2

$$\begin{aligned} A_{\perp} &= \kappa \langle (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_{\perp})^2 \rangle = \kappa \langle \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \rangle = \kappa \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{F(\theta)}{2\pi} \sin \theta \, d\varphi \, d\theta = \\ &= \kappa \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin^2 \theta F(\theta) \sin \theta \, d\theta = \kappa \frac{1}{2} \langle 1 - \cos^2 \theta \rangle = \kappa \frac{1 - P_2}{3} \end{aligned}$$



Siendo κ una constante.

Utilizando ambas expresiones para eliminar la constante, se obtiene la expresión del parámetro de orden axial P_2 en función de las absorciones polarizadas⁹⁴:

$$C. 2 \quad P_2 = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}$$

Si definimos A_0 como la absorbancia inicial de la muestra (isótropa) medida en incidencia normal y A_{\perp} como la absorbancia de la muestra axialmente orientada, medida con luz polarizada perpendicularmente a la dirección de orientación (incidencia normal) se tiene que cumplir, teniendo en cuenta las tres direcciones de la película, que:

$$C. 3 \quad A_{\parallel} + 2A_{\perp} = 3A_0, \text{ pudiendo reducirse esta expresión a:}$$

$$C. 4 \quad P_2 = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}$$

A partir de medidas del índice de refracción:

El cálculo del parámetro de orden P_2 mediante medidas de índices de refracción, se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Page y col.⁹⁵, basado en que la contribución al índice de refracción de la banda de transferencia de carga es proporcional a la absorbancia. El índice de refracción por tanto tiene una contribución n_0 , independiente de la frecuencia y otra, de carácter resonante, asociada a la transición de transferencia de carga, a la frecuencia ω_0 . Tenemos entonces que:

$$C. 5 \quad n(\omega) = n_0 + \delta n(\omega) \quad \text{y} \quad \delta n(\omega) = \frac{cte}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \text{Expresión de Sellmeier para la dispersión.}$$

La frecuencia ω_0 , para la cual la absorción es máxima, se obtiene a partir del espectro de absorción UV-vis de la película.

Al orientarse los cromóforos de forma axial en la película, las componentes paralela y perpendicular al eje, δn_{\parallel} y δn_{\perp} respectivamente, varían respecto del valor para el sistema isótropo, δn_0 , pero la dependencia de la frecuencia es la misma para todas las componentes, por lo que:

$$C. 6 \quad \delta n_{\parallel} + 2\delta n_{\perp} = 3\delta n_0$$

De acuerdo con C.3, el parámetro de orden se podrá expresar entonces como:

$$C. 7 \quad P_2 = \frac{\delta n_{\parallel} - \delta n_{\perp}}{\delta n_{\parallel} + 2\delta n_{\perp}}$$

La técnica empleada para medir los índices de refracción utiliza luz de polarización TE (perpendicular al plano de la película) y TM (paralela al plano de la película). En el caso de que el eje sea perpendicular al plano de la película, como ocurre en los casos analizados, se tiene que:

$$\delta n_{TM} = \delta n_{\parallel}$$

$$\delta n_{TE} = \delta n_{\perp}$$

Por lo que:

$$C. 8 \quad P_2 = \frac{\delta n_{TM} - \delta n_{TE}}{\delta n_{TM} + 2\delta n_{TE}} \text{ siendo,} \quad \begin{aligned} \delta n_{TM} &= n_{TM} - n_0 \\ \delta n_{TE} &= n_{TE} - n_0 \end{aligned}$$

El método empleado en esta tesis se basa en la medida de ambos índices n_{TE} y n_{TM} a dos longitudes de onda diferentes, (633 nm y 1306 nm), calculando el promedio para cada longitud de onda:

$$C. 9 \quad n(\omega) = \sqrt{\frac{2(n_{TE})^2 + (n_{TM})^2}{3}}$$

De esta manera, despejando en la expresión C. 5 de la curva de dispersión de Sellmeier se obtienen n_0 y la constante. (La expresión de dispersión de Sellmeier se ha utilizado también para calcular $n(\omega)$ a las frecuencias que nos interesan en el cálculo de los coeficientes no lineales, correspondientes a 1907 y 954 nm.)

2. Parámetros de orden polar

Los parámetros P_1 y P_3 que describen el orden polar, pueden ser estimados a partir de los resultados de las medidas de generación de segundo armónico. Para obtenerlos, vamos a partir de la relación entre los coeficientes no lineales microscópicos y macroscópicos en películas de polímeros, tal como se ha expuesto en el Capítulo I de la memoria.

El orden no centrosimétrico de los cromóforos se consigue mediante la aplicación de un campo eléctrico, en presencia del cual los dipolos tienden a orientarse paralelos al mismo. A nivel microscópico es un problema muy complejo, que depende de la energía potencial de los dipolos moleculares, de la energía asociada con las fluctuaciones térmicas del sistema, de las propiedades dieléctricas del medio... . A

nivel macroscópico, el proceso de orientación polar sobre una muestra isótropa induce una simetría $C_{\infty v}$, con un eje perpendicular al plano de la película. La relación entre los ejes de la molécula y la película así orientada se muestran en la Figura C. 1.

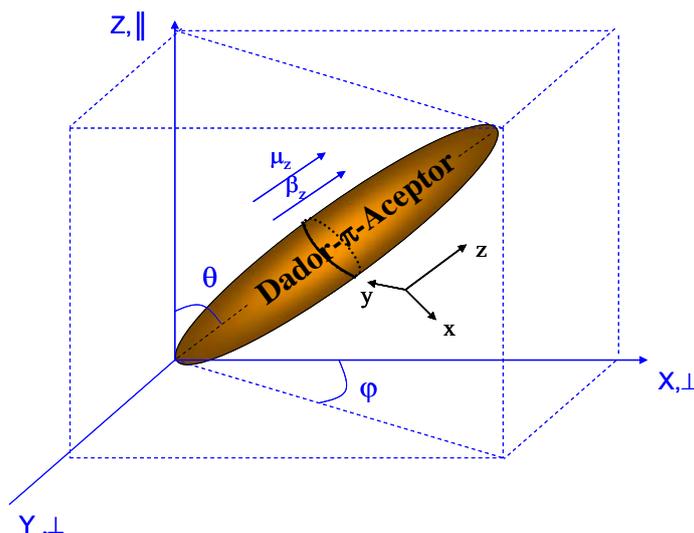


Figura C. 1: Relación entre el momento dipolar molecular μ_z , la componente vectorial del tensor de susceptibilidad β_z , y las coordenadas moleculares y el sistema de referencia macroscópico (Z paralela al campo externo y X e Y perpendiculares al mismo)

Los cromóforos se distribuyen de manera cónica alrededor del eje Z , caracterizada por el ángulo θ . Cuando el poling es muy débil la distribución de θ será ancha, pero cada molécula mostrará una cierta tendencia a alinearse a lo largo del eje Z . Como se explicó en el Capítulo I de la memoria la respuesta óptica no lineal de un sistema de estas características viene determinada únicamente por dos coeficientes no lineales:

$$\chi_{33} = \chi_{zzz} \text{ y } \chi_{31} = \chi_{yyz} = \chi_{xxz} = \chi_{zyy} = \chi_{zxx}$$

cuya relación con la hiperpolarizabilidad microscópica viene dada por:

$$C. 10 \quad \chi_{zzz} = Nf \langle b_{zzz} \rangle = Nf \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_z$$

Por su parte, el segundo coeficiente (definiendo el eje X de manera que coincida con la componente de la luz incidente en el plano perpendicular al eje Z):

$$C.11 \quad \chi_{zx} = Nf \langle b_{p(ZXX)} \rangle = Nf \langle (\cos \theta)(\sin^2 \theta)(\cos^2 \delta) \rangle \beta_z$$

En las expresiones anteriores, f se refiere a los factores de campo local correspondientes en cada caso.

Para calcular los promedios de las funciones angulares que aparecen en las expresiones C. 11 y C.12 se va a utilizar la función de distribución dada por:

$$C.12 \quad F(\theta) = e^{-U(\theta)/kT}$$

donde $U(\theta)$ es la energía potencial de la molécula en el medio en presencia del campo eléctrico. $U(\theta)$ tiene una contribución debida a potenciales asociados a estructuras locales o anisotropía en el medio, $U_1(\theta)$, y otra debida a la interacción del dipolo μ con el campo aplicado E . Por lo tanto:

$$C.13 \quad U(\theta) = U_1(\theta) - \vec{\mu} \cdot \vec{E} = U_1(\theta) - \mu E \cos \theta$$

donde, $E = E_{ext}f(0)$, siendo E_{ext} el campo eléctrico externo aplicado y $f(0)$ el factor de campo local a frecuencia 0.

Vamos en primer lugar a determinar, $P_1 = \langle \cos \theta \rangle$, que corresponde al promedio de orientación de un dipolo en el sistema. Utilizando la ley de distribución de Boltzmann considerando un medio isótropo de partida ($U_1(\theta)=0$), se tiene:

$$C.14 \quad \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta F(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{\vec{\mu}\vec{E}}{kT}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\vec{\mu}\vec{E}}{kT}\right) \sin \theta d\theta}$$

La solución es la función de Langevin de primer orden, $L_1(p)$

$$C. 15 \quad \langle \cos \theta \rangle = \coth p - \frac{1}{p} = L_1(p)$$

que puede desarrollarse en potencias de $p = \mu E / kT$

$$C. 16 \quad L_1(p) = \frac{1}{3}p - \frac{1}{45}p^3 + \frac{2}{945}p^5 - \dots$$

De forma análoga podemos calcular el promedio estadístico $\langle \cos^3 \theta \rangle$, que aparece en la expresión C.10 que relaciona el coeficiente no lineal macroscópico con el molecular:

$$C. 17 \quad \langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^3 \theta F(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta}$$

Cuya solución es la función de Langevin de tercer orden:

$$C. 18 \quad L_3(p) = \left(1 + \frac{6}{p^2}\right)L_1(p) - \frac{2}{p} \dots$$

Introduciendo la función de Langevin en la expresión C.10:

$$C. 19 \quad \chi_{zzz}^{(2)} = N f_z^2(\omega) f_z(2\omega) \beta_z L_3(p)$$

Una vez obtenida la expresión del primero de los coeficientes no lineales ($\chi_{zzz} = \chi_{333}$), vamos a calcular el χ_{31} , según la expresión C.11. En el caso de un sólido isótropo orientado polarmente, el plano perpendicular a la dirección del eje polar debería permanecer isótropo y el término $(\cos^2 \varphi)$ no debe aparecer en el promedio de Boltzman:

$$\langle (\cos \theta)(\sin^2 \theta)(\cos^2 \varphi) \rangle = \frac{\int_0^\pi F(\theta) \cos \theta \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}{2}$$

$$= \frac{1}{2}(L_1(p) - L_3(p))$$

$$C. 20 \quad \chi_{p(ZXX)}^{(2)} = \frac{N\beta_z f_x^2(\omega) f_z(2\omega)(L_1(p) - L_3(p))}{2}$$

Dado que las relaciones entre las funciones de Langevin $L_n(p)$ y los valores del promedio de los polinomios de Legendre $\langle P_n(\cos \theta) \rangle$ son:

$$C. 21 \quad L_1(p) = \langle P_1(\cos \theta) \rangle$$

$$C. 22 \quad L_2(p) = 1/3(2\langle P_2(\cos \theta) \rangle + 1)$$

$$C. 23 \quad L_3(p) = 1/5(2\langle P_3(\cos \theta) \rangle + 3\langle P_1(\cos \theta) \rangle)$$

En la notación que se ha utilizado en esta tesis tendríamos que:

$$C. 24 \quad \chi_{33} = 2d_{33} = N\beta_z f \langle \cos^3 \theta \rangle = N\beta_z f \left(\frac{3}{5} \langle P_1 \rangle + \frac{2}{5} \langle P_3 \rangle \right)$$

$$C. 25 \quad \chi_{31} = 2d_{31} = N\beta_z f \left(\frac{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}{2} \right) = N\beta_z f \left(\frac{1}{5} \langle P_1 \rangle - \frac{1}{5} \langle P_3 \rangle \right)$$

Y, por tanto^{80b)}, los parámetros de orden polar pueden estimarse a partir de los valores de los coeficientes no lineales:

$$C. 26 \quad \langle P_1 \rangle = \frac{2(d_{33} + 2d_{31})}{N\beta_z f}$$

$$C. 27 \quad \langle P_3 \rangle = \frac{2(d_{33} - 3d_{31})}{N\beta_z f}$$

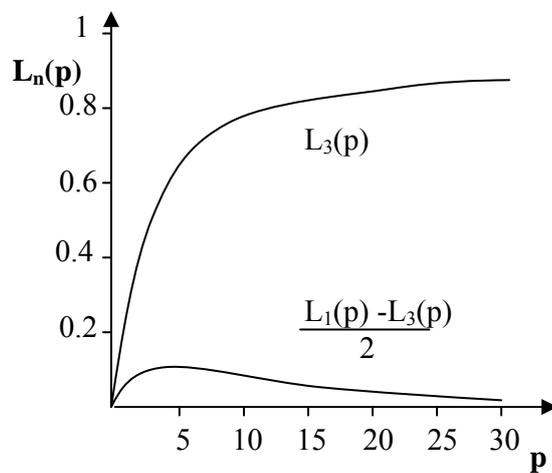
En el límite para campos muy pequeños y bajos momentos dipolares, las ecuaciones de los coeficientes no lineales toman la siguiente forma:

$$C. 28 \quad d_{33} = \frac{Nf\mu E\beta_z}{10kT}$$

$$C. 29 \quad d_{31} = \frac{Nf\mu E\beta_z}{30kT}$$

Comparando las dos expresiones anteriores se deduce que para medios inicialmente isotrópicos, en los que el orden inducido se debe a la orientación mediante poling térmico con campos bajos, el cociente d_{33}/d_{31} es igual a 3^{96} .

En el otro límite, para valores elevados del campo, χ_{33} se aproxima a su valor de saturación correspondiente a $L_3(p)=1$, y sin embargo χ_{31} se aproxima a cero, ya que es proporcional a $(L_1(p)-L_3(p))/2$ tal y como se muestra en la siguiente representación:



Por otra parte, la anisotropía en el medio, como es el caso de los cristales líquidos que tratamos, tiene un impacto significativo en el grado de equilibrio del poling. El eje director del cristal líquido es un eje no polar axial que resulta del alineamiento debido a las interacciones tipo van der Waals entre mesógenos, mientras que el campo eléctrico externo orienta esas moléculas polarmente. Por tanto, los dipolos

permanentes sufrirán tanto el potencial asociado a la orientación de los mesógenos, como el asociado al campo eléctrico externo.

Volviendo a la ecuación, la energía potencial del dipolo molecular del cromóforo no lineal en un entorno con propiedades cristal líquido es:

$$C. 30 \quad U(\theta) = U_s(\theta) - \mu \mathbf{E}$$

Las contribuciones $U_s(\theta)$ a la función distribución orientacional afectan al grado de orden polar que se puede obtener de una forma positiva. Para obtener las expresiones anteriores de $\langle \cos \theta \rangle$ se necesita conocer el valor $U_s(\theta)$. Dado que es un dato que desconocemos, se puede aplicar el modelo Ising, que es un caso límite en el que el valor de $U_s(\theta)$ es igual a cero, para $\theta = 0, \pi, 2\pi$, etc... e infinito para cualquier otro ángulo. Bajo estas circunstancias, los coeficientes que se obtienen en el caso de campos bajos serán:

$$d_{33}(\text{Ising}) = 5d_{33}(\text{Isótropo})$$

$$d_{31}(\text{Ising}) = 0$$

Para campos elevados el alineamiento satura en ambos modelos y $d_{33}(\text{Ising}) \rightarrow d_{33}(\text{Isótropo})$

En la práctica, es esperable un alineamiento menos riguroso que el que contempla el modelo de Ising. No obstante, el uso de cristales líquidos parece anticipar un grado de orden mayor que el obtenido en los materiales isótropos⁴, normalmente asociado a cocientes d_{33}/d_{31} claramente mayores que 3.

APÉNDICE D

UNIDADES DE LOS PARÁMETROS ONL.

Las unidades que utilizaremos para la susceptibilidad e hiperpolarizabilidad serán las del Sistema Internacional, que son las más comunes en la literatura. Sin embargo, además del sistema internacional, también son ampliamente utilizadas las unidades c.g.s.

1. Susceptibilidad no lineal de segundo orden.

Comenzamos por definir la polarización no lineal en los dos sistemas de unidades, tal y como se expresó en la Ecuación (C.I.) E. 2 del Capítulo de Fundamentos teóricos.

$$P_{SI}^{NL} = \epsilon_0 \chi_{SI}^{2(I)} E_{SI}^2 = \chi_{SI}^{2(II)} E_{SI}^2$$

$$P_{cgs}^{NL} = \chi_{cgs}^2 E_{cgs}^2$$

En la tesis se empleará la definición (I) del sistema internacional.

En la tabla siguiente, se exponen las unidades de cada parámetro en ambos sistemas, junto con los factores de conversión para pasar del SI al sistema c.g.s.:

	P^{NL}	E	$\chi^{(2)}$
SI	C/m ²	V/m	m/V
c.g.s.	esu(u.e.q./cm ²)	esu (statvolt/cm)	esu (cm/statvolt)

Siendo esu: unidades electrostáticas cuya equivalencia en el sistema cgs es la marcada a continuación entre paréntesis.

De lo que se deduce que:

$$\chi_{cgs}^{(2)}(esu) = \frac{(3 \times 10^4)}{4\pi} \chi_{SI}^{(2)}(m/V)$$

A lo largo de la tesis se emplean $\mathbf{pm/V}$, que equivalen a 10^{-12} m/V.

2. Hiperpolarizabilidad de primer orden.

Al igual que para la susceptibilidad en la literatura, nos encontramos dos formas de definir β en el sistema internacional, que se describen a continuación:

Definición 1:

$$p = \varepsilon_0 \beta^I E^2$$

Definición 2:

$$p = \beta^{II} E^2$$

Por lo que: $\beta^{II} = \varepsilon_0 \beta^I$

Los factores de conversión de β de c.g.s. al SI se exponen a continuación, para ambas definiciones:

$$\beta_{SI}^I (m^4/V) = \frac{4\pi}{3 \times 10^{10}} \beta_{cgs} (cm^4/statvolt) , \text{ por lo que: } \frac{m^4}{V} = 2.387 \times 10^9 eu\beta .$$

y,

$$\beta_{SI}^{II} \left(\frac{Cm^3}{V^2} \right) = \frac{1}{3 \times 10^{10}} \varepsilon_0 \beta_{cgs} (eu\beta) , \text{ por lo que: } \frac{Cm^3}{V^2} = 2.7 \times 10^{20} eu\beta .$$

siendo, $eu\beta$ = unidades electrostáticas de β = $cm^4/statvolt$

ya que, $1statvolt= 3 \times 10^2$ V.

A lo largo de esta tesis, tomamos la definición 1 de β , y las unidades c.g.s., por estar más utilizadas para este parámetro. Sin embargo, se habla de $\mu\beta$, que es lo que calculamos experimentalmente, cuyas unidades son esu . Estas unidades equivalen a:

$esu \times cm \times (ue\beta)$, (siendo esu statavolt/cm), ya que momento dipolar μ tiene las siguientes unidades en el sistema cgs:

$$\mu_{SI} = \frac{\mu_{cgs}}{3 \times 10^{11}}, \text{ por lo que: } 1 \text{ C m} = 3 \times 10^{11} \text{ ueqx cm}$$

Con todo, para pasar los valores de $\mu\beta$ de esta tesis (en esu), a unidades del sistema internacional, tendremos que:

$$\mu\beta_{SI} \left(\frac{Cm^5}{V} \right) = \frac{1}{(3 \times 10^{11})(2.387 \times 10^9)} \mu\beta_{CGS} (esu)$$

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- 1 J. M. Cabrera, F. Agulló y F. J. López, en “*Óptica electromagnética*” Vol 2 (2000) Ed. Addison-Wesley Iberoamericana Española, Madrid.
- 2 R. W. Boyd en “*Nonlinear Optics*” (1992) Ed. Academic Press, Inc., San Diego.
- 3 R. L. Sutherland en “*Handbook of Nonlinear Optics*” (1996) Ed. Marcel Dekker Inc., New York.
- 4 P. N. Prasad y D. J. Williams, “*Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*” (1991) Ed. John Wiley & Sons, New York.
- 5 P. A. Franken y col. “Generation of Optical Harmonics”, *Physical Review Letters* 7, no. 4 (1961): 118.
- 6 T. Verbiest, K. Clays y V. Rodríguez en “*Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques*” (2009), Ed. Taylor & Francis, Boca Raton.
- 7 D. A. Kleinman, “Theory of Second Harmonic Generation of Light”, *Physical Review* 128, no. 4 (1962): 1761.
- 8 P. D. Maker y col. “Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics”, *Physical Review Letters* 8, no. 1 (1962): 21.
- 9 J. Jerphagnon y S. K. Kurtz, “Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals”, *Journal of Applied Physics* 41, no. 4 (1970): 1667.
- 10 Warren N. Herman y L. Michael Hayden, “Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials”, *Journal of the Optical Society of America B* 12, no. 3 (1995): 416.
- 11 R. Paschotta en “*Encyclopedia of Laser Physics and Technology*” (2008) Vol. 2, Ed. Wiley-VCH, Berlin.
- 12 J. Casas Peláez, “*Óptica*”, (1994), Ed. Librería Central, Zaragoza.

- 13 (a) B. F. Levine y col. "Molecular hyperpolarizabilities determined from conjugated and nonconjugated organic liquids", *Applied Physics Letters* 24, no. 9 (1974): 445. (b) J.L. Oudar y H. Le Person, "Second-order polarizabilities of some aromatic molecules", *Optics Communications* 15, no. 2 (1975): 258. (c) K. D. Singer y col. "Measurements of molecular second order optical susceptibilities using dc induced second harmonic generation", *The Journal of Chemical Physics* 75, no. 7 (1981): 3572.
- 14 I. Ledoux y J. Zyss, "Influence of the molecular environment in solution measurements of the Second-order optical susceptibility for urea and derivatives", *Chemical Physics* 73, no. 1-2 (1982): 203.
- 15 S. Di Bella y col. "*Molecular Organometallic Materials for Optics*" (2000) Ed. Springer, Berlin.
- 16 (a) G. R. Meredith, J. VanDusen, y David J. Williams, "Optical and nonlinear optical characterization of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers", *Macromolecules* 15, no. 5 (1982): 1385. (b) G. R. Meredith "*Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*" 1984, Capítulo 5, Pag. 109, Ed. ACS Symposium, Washington DC. (c) K. D. Singer y col. en "*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*", 1987, Vol. 1. Pag. 437, Ed. Academic, New York. (d) D. J. Williams y col. en "*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*", 1987, Vol. 1. Pag. 405, Ed. Academic, New York.
- 17 B. L Davydov y col. "Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation", *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 12, (1970): 16.
- 18 H. S. Nalwa y S. Miyata en "*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*" (1997) Ed. CRC, Boca Ratón.
- 19 R.A. Huijts y G.L.J. Hesselink, "Length dependence of the second-order polarizability in conjugated organic molecules", *Chemical Physics Letters* 156, no. 2-3 (1989): 209.
- 20 (a) S. R. Marder, D. N. Beratan, y L. -T. Cheng, "Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules", *Science* 252, no. 5002 (1991): 103. (b) S. R. Marder y col. "Relation Between Bond-Length Alternation and Second Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules", *Science* 261, no. 5118 (1993): 186. (c) F. Meyers y col. "Electric Field Modulated Nonlinear Optical Properties of

- Donor-Acceptor Polyenes: Sum-Over-States Investigation of the Relationship between Molecular Polarizabilities (α , β , y γ) and Bond Length Alternation”, *Journal of the American Chemical Society* 116, no. 23 (1994): 10703. (d) S. R. Marder y col. “A Unified Description of Linear and Nonlinear Polarization in Organic Polymethine Dyes”, *Science* 265, no. 5172 (1994): 632. (e) M. Ahlheim y col. “Chromophores with Strong Heterocyclic Acceptors: A Poled Polymer with a Large Electro-Optic Coefficient”, *Science* 271, no. 5247 (1996): 335.
- 21 (a) C. B. Gorman y S. R. Marder, “An investigation of the interrelationships between linear and nonlinear polarizabilities and bond-length alternation in conjugated organic molecules”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 90, no. 23 (1993): 11297. (b) G. Bourhill y col. “Experimental Demonstration of the Dependence of the First Hyperpolarizability of Donor-Acceptor-Substituted Polyenes on the Ground-State Polarization and Bond Length Alternation”, *Journal of the American Chemical Society* 116, no. 6 (1994): 2619. (c) C. B. Gorman y S.R. Marder, “Effect of Molecular Polarization on Bond-Length Alternation, Linear Polarizability, First and Second Hyperpolarizability in Donor-Acceptor Polyenes as a Function of Chain Length”, *Chemistry of Materials* 7, no. 1 (1995): 215.
- 22 C. Reichardt “Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators”, *Chemical Reviews* 94, no. 8 (1994): 2319.
- 23 J. Li, C. J. Cramer, y D. G. Truhlar, “Two-response-time model based on CM2/INDO/S2 electrostatic potentials for the dielectric polarization component of solvatochromic shifts on vertical excitation energies”, *International Journal of Quantum Chemistry* 77, no. 1 (2000): 264.
- 24 F. J. Rodriguez en “*Propiedades ópticas fotoinducidas en polímeros con unidades de azobenceno*” (2005) Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza.
- 25 R. B. Seymour y col. “*Polymer Chemistry: An introduction*” (1988) Ed. CRC Press ,New York.
- 26 J. Areizaga y col. “*Polímeros*” (2002) Ed. Síntesis, Madrid.
- 27 L.R Dalton, P.A Sullivan, y D. H. Bale, “Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects”, *Chemical Reviews* 110, no. 1 (2010): 25.

- 28 J. C. Dubois y col. "Behavior and properties of side chain thermotropic liquid crystal polymers", *Acta Polymerica* 48, no. 3 (1997): 47.
- 29 MR Worboys, y col. "Proc. 2nd Int. Conf. on Electrical, Optical and Acoustic Properties of Polymers" (1990) Canterbury, Reino Unido (18-1, 18-6)
- 30 N. Koide et al., "Thermal Transition Behavior and Second Nonlinear Optical Properties of Polymers Containing Mesogenic Side Chains", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 198 (1991): 323.
- 31 (a) Donald M. Burland, Robert D. Miller, y Cecilia A. Walsh, "Second-order nonlinearity in poled-polymer systems", *Chemical Reviews* 94, no. 1 (1994): 31. (b) L. R. Dalton y col. "Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics", *Chemistry of Materials* 7, no. 6 (1995) (c) J. A. Delaire y K. Nakatani, "Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials", *Chemical Reviews* 100, no. 5 (2000): 1817. (d) S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, y N. Tsutsumi, "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems", *Progress in Polymer Science* 29, no. 1 (2004): 45.
- 32 G. S. Hartley, "The Cis-form of Azobenzene", *Nature* 140, no. 3537 (1937): 281.
- 33 H. Rau en "*Photochemistry and Photophysics*" Vol. 12 (1990) Ed. CRC Press, Boca Ratón.
- 34 T. Bieringer en "*Holographic data storage*" (2000), Ed. Springer, New York.
- 35 T. Huang y K. H. Wagner, "Diffraction analysis of photoanisotropic holography: an anisotropic saturation model", *Journal of the Optical Society of America B* 13, no. 2 (1996): 282.
- 36 (a) N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, y S. Hvilsted, "Photoinduced anisotropy measurements in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters", *Applied Optics* 35, no. 23 (1996): 4622. (b) C. Sánchez y col. "Biphotonic holographic gratings in azobenzene polyesters: Surface relief phenomena and polarization effects", *Applied Physics Letters* 77, no. 10 (2000): 1440.

- 37 (a) Z. Sekkat y M. Dumont, "Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature," *Applied Physics B* 54, no. 5 (1992): 486. (b) P. M. Blanchard y G. R. Mitchell "A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye-doped polymer films for second order nonlinear optical applications", *Applied Physics Letters* 63, no. 15 (1993): 2038.
- 38 H. Menzel en "*Photorefractive Organic Thin Films*" (2002) Ed. Academic press, San Diego.
- 39 M. Kasha, H. R. Rawls, y M. Ashraf El-Bayoumi, "The exciton model in molecular spectroscopy", *Pure and Applied Chemistry* 11, no. 3-4 (1965): 371.
- 40 V Czikkely, "Extended dipole model for aggregates of dye molecules", *Chemical Physics Letters* 6, no. 3 (1970): 207.
- 41 A. M. Kelley, "A multimode vibronic treatment of absorption, resonance Raman, and hyper-Rayleigh scattering of excitonically coupled molecular dimers", *Journal of Chemical Physics* 119, no. 6 (2003): 3320.
- 42 A. Priimägi, "*Polymer-Azobenzene Complexes: From Supramolecular Concepts to Efficient Photoresponsive Polymers*" (2009) Tesis Doctoral, Helsinki University of Technology.
- 43 H. Menzel y col., "Small-Angle X-ray Scattering and Ultraviolet-Visible Spectroscopy Studies on the Structure and Structural Changes in Langmuir-Blodgett Films of Polyglutamates with Azobenzene Moieties Tethered by Alkyl Spacers of Different Length", *Langmuir* 10, no. 6 (1994): 1926.
- 44 L. M. Blinov y col. "Polar diffraction gratings made by spatially periodic photopoling Langmuir-Blodgett films", *Applied Physics Letters* 80, no. 1 (2002): 16.
- 45 Y. Che y col. "Fabrication of Surface Relief Grating with Second-Order Nonlinearity Using Urethane-Urea Copolymer Films", *Japanese Journal of Applied Physics* 38, no. Part 1, No. 11 (1999): 6316.
- 46 N.I K. Viswanathan y col. "Surface relief structures on azo polymer films", *Journal of Materials Chemistry* 9, no. 9 (1999): 1941.

- 47 T. G. Pedersen y col. "Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers", *Physical Review Letters* 80, no. 1 (1998): 89.
- 48 T. G. Pedersen y P. M.I Johansen, "Mean-Field Theory of Photoinduced Molecular Reorientation in Azobenzene Liquid Crystalline Side-Chain Polymers", *Physical Review Letters* 79, no. 13 (1997): 2470.
- 49 G. Martin y col. "Photo-induced non-linear susceptibility patterns in electro-optic polymers", *Synthetic Metals* 127, no. 1-3 (2002): 49.
- 50 R. Alicante y col. "Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Side Chain Liquid Crystalline Polymers Containing Azobenzene Push-Pull Chromophores" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 48, no. 1 (2010): 232.
- 51 R. Ulrich y R. Torge "Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler", *Applied Optics* 12, no. 12 (1973): 2901
- 52 J. L. Oudar, "Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds", *The Journal of Chemical Physics* 67, no. 2 (1977): 446.
- 53 D. S. Chemla y Z. Zyss en "*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*" Vol. 1, (1987) Ed. Academic Press Inc., Orlando.
- 54 F. Zernicke y J. E. Midwinter en "*Applied Nonlinear Optics*" (1973) Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 55 M. J. Cho y col. "Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers", *Progress in Polymer Science* 33, no. 11 (2008): 1013.
- 56 Y.-J. Cheng y col. "Large Electro-optic Activity and Enhanced Thermal Stability from Diarylamino-phenyl-Containing High- β Nonlinear Optical Chromophores", *Chemistry of Materials* 19, no. 5 (2007): 1154.
- 57 R. Alicante y col. "Synthesis and nonlinear optical properties of side chain liquid crystalline polymers containing azobenzene push-pull chromophores", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 48, no. 1 (2010): 232.

- 58 N. Tirelli y col. "Structure-Activity Relationship of New Organic NLO Materials Based on Push-Pull Azodyes. 1. Synthesis and molecular properties of the dyes", *Journal für Praktische Chemie* 340, no. 2 (1998): 122.
- 59 I. C. Pintre y col. "Bent-core liquid crystals in a route to efficient organic nonlinear optical materials", *Journal of Materials Chemistry* 20, no. 15 (2010): 2965.
- 60 (a) M. S. Wong y col. "Non-classical donor-acceptor chromophores for second order nonlinear optics", *Advanced Materials* 8, no. 8 (1996): 677. (b) M. Yang y B. Champagne, "Large Off-Diagonal Contribution to the Second-Order Optical Nonlinearities of Λ -Shaped Molecules", *The Journal of Physical Chemistry A* 107, no. 19 (2003): 3942.
- 61 S.R. Marder y col. "Large First Hyperpolarizabilities in Push-Pull Polyenes by Tuning of the Bond Length Alternation and Aromaticity", *Science* 263, no. 5146 (1994): 511.
- 62 (a) S.R. Marder y col. "Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications", *Nature* 388, no. 6645 (1997): 845. (b) E. Aqad y col. "Novel D- π -A Chromophores Based on the Fulvene Accepting Moiety", *Organic Letters* 3, no. 15 (2001): 2329.2332
- 63 K. D. Singer y col. "Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds", *Journal of the Optical Society of America B* 6, no. 7 (1989): 1339.
- 64 (a) R. Andreu y col. "Isophorone- and pyran-containing NLO-chromophores: a comparative study", *Tetrahedron Letters* 51, no. 28 (2010): 3662. (b) R. Andreu y col. "Aromatic/proaromatic donors in 2-dicyanomethylenethiazole merocyanines: from neutral to strongly zwitterionic nonlinear optical chromophores", *Chemistry: A European Journal* 17, no. 3 (2011): 826.
- 65 R. Andreu y col. "Decreased optical nonlinearities upon CF₃ substitution on tricyanofuran acceptors", *Organic Letters* 10, no. 21 (2008): 4963.
- 66 A. J. Kay y col. "Synthesis and linear/nonlinear optical properties of a new class of 'RHS' NLO chromophore" *Journal of Materials Chemistry* 14, no. 8 (2004): 1321.

- 67 (a) M. Barzoukas y col. "Very large quadratic nonlinearities in solution of two push-pull polyene series: Effect of the conjugation length and of the end groups", *Chemical Physics* 133, no. 2 (1989): 323. (b) S. Alías y col. "Synthesis, characterization and optical properties of merocyanines derived from malononitrile dimer", *Tetrahedron Letters* 48, no. 37 (2007): 6539.
- 68 S. Alías y col. "Iminium Salts of ω -Dithiafulvenylpolyenals: An Easy Entry to the Corresponding Aldehydes and Doubly Proaromatic Nonlinear Optic-phores", *The Journal of Organic Chemistry* 73, no. 15 (2008): 5890.
- 69 R. Andreu y col. "4H-Pyran-4-ylidenes: Strong Proaromatic Donors for Organic Nonlinear Optical Chromophores", *The Journal of Organic Chemistry* 74, no. 17 (2009): 6647.
- 70 R. Andreu y col. "New one- and two-dimensional 4H-pyranylidene NLO-phores", *Tetrahedron Letters* 50, no. 24 (2009): 2920.
- 71 R. Andreu y col. "Linear and V-Shaped Nonlinear Optical Chromophores with Multiple 4H-Pyran-4-ylidene Moieties", *The Journal of Organic Chemistry* 75, no. 5 (2010): 1684.
- 72 (a) J. Stumpe, Th. Fischer, y H. Menzel, "Langmuir-Blodgett Films of Photochromic Polyglutamates. 9. Relation between Photochemical Modification and Thermotropic Properties", *Macromolecules* 29, no. 8 (1996): 2831. (b) Th. Geue, A. Ziegler, y J. Stumpe, "Light-Induced Orientation Phenomena in Langmuir-Blodgett Multilayers", *Macromolecules* 30, no. 19 (1997): 5729. (c) F. Lagugné Labarthe y col. "Spectroscopic and Optical Characterization of a Series of Azobenzene-Containing Side-Chain Liquid Crystalline Polymers", *Macromolecules* 33, no. 18 (2000): 6815. (d) S. Freiberg y col. "Investigation of thermochromism in a series of side-chain, liquid-crystalline, azobenzene-containing polymers", *Canadian Journal of Chemistry* 82, no. 1 (2004): 1.
- 73 A. M. Kelley, "A multimode vibronic treatment of absorption, resonance Raman, and hyper-Rayleigh scattering of excitonically coupled molecular dimers", *The Journal of Chemical Physics* 119, no. 6 (2003): 3320.
- 74 Almeria Natansohn y P. Rochon, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers", *Chemical Reviews* 102, no. 11 (2002): 4139.

- 75 C. Sánchez y col. "Biphotonic holographic recording in a liquid crystalline cyanoazobenzene side-chain polymethacrylate. Polarization, intensity, and relief gratings", *Journal of Applied Physics* 89, no. 10 (2001): 5299
- 76 (a) H.L. Hampsch y col. "Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing", *Journal of Applied Physics* 67, no. 2 (1990): 1037. (b) H. Wang, R. C. Jarnagin, y E. T. Samulski, "Electric Field Poling Effects on the Molecular Reorientational Dynamics of Side-Chain Nonlinear Optical Polymers", *Macromolecules* 27, no. 17 (1994): 4705. (c) T. Weyrauch en "*Relaxation Phenomena. Liquid Crystals, magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*" (2003) Ed. Springer, Berlin.
- 77 M. Makowska-Janusik y col. "Molecular Dynamics Simulations of Electric Field Poled Nonlinear Optical Chromophores Incorporated in a Polymer Matrix", *The Journal of Physical Chemistry B* 108, no. 2 (2004): 588.
- 78 (a) Z. Sekkat y col. "Room-Temperature Photoinduced Poling and Thermal Poling of a Rigid Main-Chain Polymer with Polar Azo Dyes in the Side Chain", *Chemistry of Materials* 7, no. 1 (1995): 142. (b) Z. Sekkat y col. "Correlation between polymer architecture and sub-glass-transition-temperature light-induced molecular movement in azo-polyimide polymers: influence on linear and second- and third-order nonlinear optical processes", *Journal of the Optical Society of America B* 15, no. 1 (1998): 401.
- 79 D. J. Williams, en "*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*" Vol 1 (1987), Ed. Academic Press: Orlando.
- 80 (a) M. Eich y col. "Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer", *Journal of Applied Physics* 66, no. 6 (1989): 2559. (b) V Rodriguez, F Lagugné-Labarthe, y C Sourisseau, "Orientation distribution functions based upon both $\langle P1 \rangle$, $\langle P3 \rangle$ order parameters and upon the four $\langle P1 \rangle$ up to $\langle P4 \rangle$ values: application to an electrically poled nonlinear optical azopolymer film", *Applied Spectroscopy* 59, no. 3 (2005): 322.
- 81 (a) M. Amano y col. "Second Order Nonlinear Optical Properties of Polymers Containing Mesogenic Side Chains", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* 182 (1990): 81. (b) D. Gonin y col. "Side chain liquid crystalline polymers: Electric

- field effects and nonlinear properties”, *Macromolecular Symposia* 96, no. 1 (1995): 185. (c) F. Kajzar y C. Noël, “Molecular design and properties of side chain liquid crystal polymers for applications in optoelectronics”, *Advanced Materials for Optics and Electronics* 8, no. 5 (1998): 247.
- 82 (a) X. Meng y col. “Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 10. Cooperative Motion of Polar Side Groups in Amorphous Polymers”, *Macromolecules* 29, no. 3 (1996): 946. (b) T. Fischer et al., “Interdependence of Photoorientation and Thermotropic Self-Organization in Photochromic Liquid Crystalline Polymers”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 298 (1997): 213.
- 83 J. C. Kim y col. “Control of Three-Dimensional Refractive Indices by Both Drawing and Poling of Functionalized Phenoxy Side-Chain Polymers”, *Macromolecules* 29, no. 22 (1996): 7177.
- 84 X. T. Tao y col. “Phase-matched second-harmonic generation in poled polymers by the use of birefringence”, *Journal of the Optical Society of America B* 12, no. 9 (1995): 1581.
- 85 K. Ichimura, M. Han, y S. Morino, “Photochemistry Determined by Light Propagation. Part 1 Three-dimensional Photomanipulation of Self-organized Azobenzenes in Liquid-Crystalline Polymers” *Chemistry Letters* 28, no. 1 (1999): 85.
- 86 (a) A. W. Harper y col. “Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of chromophore-chromophore electrostatic interactions”, *Journal of the Optical Society of America B* 15, no. 1 (1998): 329. (b) Reyes-Esqueda y col. “Effect of chromophore-chromophore electrostatic interactions in the NLO response of functionalized organic-inorganic sol-gel materials”, *Optics Communications* 198, no. 1-3 (2001): 207.
- 87 (a) Z. Sekkat y M. Dumont, “Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility”, *Synthetic Metals* 54, no. 1-3 (1993): 373. (b) C. W. To y K. Y. Wong, “Comparative studies of molecular reorientations in thermal-assisted and photoassisted electric-field poled nonlinear optical polymers”, *Journal of Applied Physics* 100, no. 7 (2006): 073505(1).

- 88 E. Ishow y col. "A molecular photostirrer for poling non-linear optical chromophores in a polymer matrix", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 4, no. 6 (2002): S197.
- 89 (a) B. C. Olbricht y col. "Laser-Assisted Poling of Binary Chromophore Materials†", *The Journal of Physical Chemistry C* 112, no. 21 (2008): 7983.(b) S. J. Benight y col. "Reduced Dimensionality in Organic Electro-Optic Materials: Theory and Defined Order", *The Journal of Physical Chemistry B* 114, no. 37 (2010): 11949. (c) L. R. Dalton y col. "Organic Thin Films for Photonic Applications" (2010) Ed. ACS Symposium Series, Washington D. C.
- 90 R.M. Tejedor y col. "Photoinduced Chiral Nematic Organization in an Achiral Glassy Nematic Azopolymer", *Advanced Functional Materials* 17, no. 17 (2007): 3486.
- 91 (a) J. G. Meier, R. Ruhmann, y J. Stumpe, "Planar and Homeotropic Alignment of LC Polymers by the Combination of Photoorientation and Self-Organization", *Macromolecules* 33, no. 3 (2000): 843. (b) M. Han y K. Ichimura, "In-Plane and Tilt Reorientation of p-Methoxyazobenzene Side Chains Tethered to Liquid Crystalline Polymethacrylates by Irradiation with 365 nm Light", *Macromolecules* 34, no. 1 (2001): 90. (c) E. Uchida y col. "Control of Thermally Enhanced Photoinduced Reorientation of Polymethacrylate Films with 4-Methoxyazobenzene Side Groups by Irradiating with 365 and 633 nm Light and Annealing", *Macromolecules* 37, no. 14 (2004): 5282.
- 92 H. W. Guan y C. H. Wang, "Dipolar interaction assisted effects on second harmonic generation", *The Journal of Chemical Physics* 98, no. 4 (1993): 3463.
- 93 A. Vembris, M. Rutkis y E. Laizane, "Effect of Corona Poling and Thermo Cycling Sequence on NLO properties of the Guest-Host System", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 485, (2008): 873.
- 94 M. A. Mortazavi y col. "Second-harmonic generation and absorption studies of polymer?dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures", *Journal of the Optical Society of America B* 6, no. 4 (1989): 733.
- 95 R. H. Page y col. "Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films", *Journal of the Optical Society of America B* 7, no. 7 (1990): 1239.
- 96 D. J. Williams en "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" (1985) Ed. ACS symposium series, Washington.