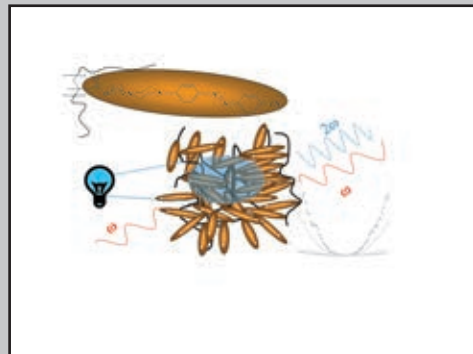


Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no lineal en azopolímeros cristal líquido



Raquel Alicante Santiago

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

Colección de Estudios de Física

Vol. 93

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. 93

Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no
lineal en azopolímeros cristal líquido

Raquel Alicante Santiago



Prensas Universitarias
Universidad Zaragoza

ALICANTE SANTIAGO, Raquel

Modificaciones fotoinducidas de la respuesta no lineal en azopolímeros cristal líquido / Raquel Alicante Santiago. — Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2011

280 p. (pag. var.) : il. ; 25 cm. — (Colección de Estudios de Física ; 93)

ISBN 978-84-15274-29-2

1. Cristales líquidos—Tesis doctorales. 2. Óptica física—Tesis doctorales

544.25:535(043.2)

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

© Raquel Alicante Santiago

© De la presente edición, Prensas Universitarias de Zaragoza

1.ª edición, 2011

Prensas Universitarias de Zaragoza. Edificio de Ciencias Geológicas, c/ Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza, España. Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063

puz@unizar.es <http://puz.unizar.es>

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

D.L.: Z- 2520/2011

A J.

Índice

PRÓLOGO	V
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1. ÓPTICA NO LINEAL	1
1.1.1. Introducción a los fenómenos ópticos no lineales	1
1.1.2. Origen microscópico de la susceptibilidad no lineal	2
1.1.3. La polarización no lineal	5
1.1.4. Generación de Segundo Armónico (GSA)	7
1.1.4.1. Tensor susceptibilidad no lineal en medios anisótropos	7
1.1.4.2. GSA en una lámina. Franjas de Maker	12
1.1.4.3. GSA en moléculas (EFISH).....	18
1.1.5. Relación entre las no linealidades microscópicas y macroscópicas.....	21
1.2. MATERIALES PARA ONL	24
1.2.1. Introducción.....	24
1.2.2. Materiales orgánicos para GSA. Cromóforos dador- π -aceptor	25
1.2.2.1. Influencia del disolvente	28
1.2.3. Polímeros cristal líquido con azobenceno	29
1.2.3.1. Cristales líquidos	29
1.2.3.2. Polímeros	30
1.2.3.3. Polímeros con propiedades ONL	31
1.2.3.4. Polímeros cristal líquido con propiedades ONL	32
1.2.3.5. Azobenceno	35
CAPÍTULO II: MÉTODOS EXPERIMENTALES	41
2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	41
2.1.1. Síntesis de los materiales y caracterización básica	41
2.1.2. Preparación de las películas y medida del espesor	42
2.2. MEDIDAS ÓPTICAS	43
2.2.1. Espectroscopía de absorción óptica (UV-Vis NIR).....	44
2.2.1.1. Fundamento teórico	44
2.2.1.2. Montaje experimental	45
2.2.2. Medida de los índices de refracción	46
2.2.2.1. Fundamento teórico	46
2.2.2.2. Montaje experimental	47
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA NO LINEAL	50

2.3.1. Generación de Segundo Armónico inducida por campo eléctrico (EFISH)	50
2.3.1.1. Montaje experimental	50
2.3.1.2. Tratamiento de datos.....	54
2.3.2. Películas delgadas: Generación de Segundo Armónico en películas delgadas orientadas mediante descarga en corona.....	61
2.3.2.1. Montaje experimental	61
2.3.2.2. Tratamiento de datos.....	64
2.4. GRABACIÓN DE REDES NO LINEALES	76
2.4.1. Grabación de redes de difracción	77
2.4.2. Grabación de redes no lineales	79
2.4.2.1 Montaje experimental	79
CAPÍTULO III: RESPUESTA ONL MOLECULAR	81
3.1. ESTUDIO DE CROMÓFOROS ONL CON GRUPOS AZO.	82
3.2. CARACTERIZACIÓN DE CROMÓFOROS MUY EFICIENTES.	86
3.2.1. Merocianinas con aceptor proaromático dicianotiazol	88
3.2.2. Merocianinas con grupo dador proaromático 1,3-ditio1-2-ilideno	92
3.2.2.1. Con tricianofurano como aceptor.....	92
3.2.2.2. Con feniloxazolona como aceptor.	94
3.2.3. Merocianinas con dadores proaromáticos derivados del grupo pirano	95
3.2.3.1. Como dador de electrones.....	96
3.2.3.2. Como espaciador	98
3.2.3.3. Como dador y espaciador.	100
3.2.4. Merocianinas con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano.....	102
3.2.5. Merocianinas con espaciadores con tiofeno (efecto del alargamiento de la cadena por ambos lados)	104
3.3. CONCLUSIONES.....	109
CAPÍTULO IV: PELÍCULAS DELGADAS DE AZOPOLÍMEROS CON PIPERACINA111
4.1. HOMOPOLÍMEROS.....	111
4.1.1. Estudio óptico.....	113
4.1.1.1. Caracterización de las películas recién preparadas.	113
4.1.1.2. Tratamiento térmico. Estudio óptico del efecto termotrópico.....	119
4.1.1.3. Tratamiento óptico. Efecto de la irradiación UV-azul	127
4.1.2. Respuesta no lineal	134
4.1.2.1. Películas recién preparadas	134
4.1.2.2. Películas tratadas con luz azul	144
4.2. COPOLÍMEROS	158

4.2.1 Estudio óptico.....	158
4.2.1.1. Copol-PZ-CN_L.....	158
4.2.1.2. Copol-PZ-CN_H.....	161
4.2.2. Respuesta no lineal.....	162
4.2.2.1. Copol-PZ-CN_L.....	162
4.2.2.2. Copol-PZ-CN_H.....	165
4.3. CONCLUSIONES.....	167
CAPÍTULO V: PELÍCULAS DE AZOPOLÍMEROS POCO POLARES DOPADOS.....	171
5. 1. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MATRIZ/CROMÓFORO EMPLEADOS.....	172
5.2. ESTUDIO ÓPTICO.....	175
5.2.1. Películas de azopolímero.....	175
5.2.2. Películas azopolímero/cromóforo.....	178
5.3. RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL.....	180
5.3.1. Poling térmico.....	180
5.3.2. Poling fotoasistido.....	184
5.4. CONCLUSIONES.....	191
CAPÍTULO VI: GRABACIÓN DE REDES ONL.....	193
6.1. PROCEDIMIENTOS DE GRABACIÓN.....	194
6.2. RESULTADOS.....	196
6.2.1. Grabación de las redes.....	196
6.2.2. Grabación de redes no lineales.....	198
6.2.2.1. Redes con elevado relieve en PC2-70 y Copol-PZ-CN_L.....	200
6.2.2.2. Efecto del relieve en la eficiencia de la red.....	201
6.3 CONCLUSIONES.....	202
CONCLUSIONES FINALES.....	203
APÉNDICE A: EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DE UNA LÁMINA NO LINEAL.....	A.1

APÉNDICE B: EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DE LA CELDA DE EFISHB.1

APÉNDICE C: PARÁMETROS DE ORDENC.1

APÉNDICE D: UNIDADES DE LOS PARÁMETROS ONLD.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 un 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. Fenómenos típicamente no lineales, como la conversión de frecuencias o la modulación óptica 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 y estables respuestas no lineales, 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 encontrarlos como dobladores o triplicadores de frecuencia o como osciladores paramétricos 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 puso de manifiesto la necesidad de trasladar de forma eficiente esas elevadas respuestas a escala macroscópica. Es evidente, por tanto, 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 dispersando en ellos las moléculas no lineales (sistemas *matriz-huésped*) o uniéndolas químicamente a la cadena, frecuentemente como grupos laterales. 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, que orienta los dipolos moleculares. Lamentablemente, muchas de las moléculas no lineales más eficientes tienen valores elevados de momento dipolar, lo que favorece las interacciones moleculares que dan lugar a estructuras centrosimétricas y que se traducen en una respuesta no lineal macroscópica muy por debajo de la esperada. En los últimos años, uno de los objetivos del diseño de sistemas poliméricos tipo matriz-huésped para aplicaciones electroópticas ha sido la disminución de 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 incluir una mayor concentración de cromóforo sin que haya separación de fases y ofrecen mayor estabilidad del orden inducido, en particular si se trata con polímeros de alta T_g cuando los procesos de orientación se realizan 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 copolimetacrilatos que presentan mesofases nemáticas y esmétricas. 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 aplicada a este proceso conduce a la obtención de redes no lineales que combinan una eficiente generación de segundo armónico en configuración de película delgada junto con el filtrado espacial de la luz de 2ω .

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 segundo orden 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 que 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 (por 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 los fundamentos teóricos en los 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 con el campo 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:

$$(C. I.) E. 2 \quad \vec{P} = \varepsilon_0 (\tilde{\chi}^{(1)} \vec{E} + \tilde{\chi}^{(2)} \vec{E}^2 + \tilde{\chi}^{(3)} \vec{E}^3 + \dots)$$

Hasta la aparición del láser esos valores del campo eran inaccesibles por lo que su descubrimiento se asocia al nacimiento de la óptica no lineal. Al incidir sobre un material 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 $P(E)$.

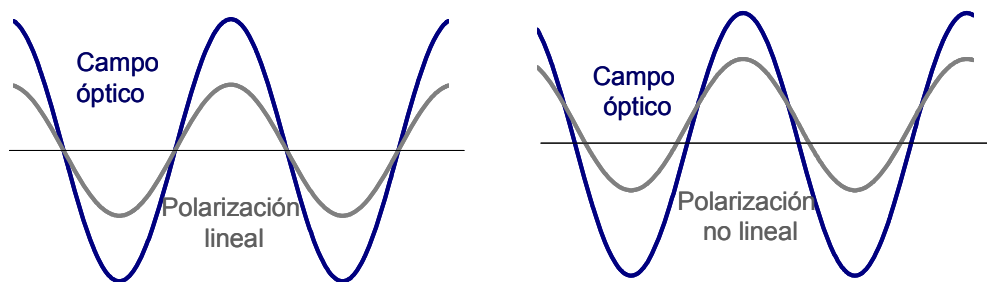


Figura 1. 1. Representación de la respuesta inducida lineal y no lineal con el campo.

1.1.2. Origen microscópico de la susceptibilidad no lineal

Como una aproximación al origen microscópico de la susceptibilidad no lineal suele partirse 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

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

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

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

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

del núcleo y del electrón, y en el caso de que varíe de forma armónica con el tiempo, 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:

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

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

$$(C. I.) E. 4 \quad E = E_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} (E_0 e^{i\omega t} + cc) \quad cc = \text{expresión compleja conjugada.}$$

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 x aumenta y es máximo cuando $\omega = \omega_0$, lo que corresponde a una situación de resonancia.

Teniendo en cuenta que el momento dipolar eléctrico es el producto de la carga e por la distancia que las separa x , y que la polarización macroscópica P es el momento dipolar por unidad de volumen, su expresión será:

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

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 la solución x , se admite que puede expresarse como²:

$$x = x_1 + x_2 + \dots = a_1 E + a_2 E^2 + \dots,$$

Sustituyendo en la ecuación (C. I.) E. 8. pueden agruparse los términos en la misma potencia de E . Si tomamos los lineales, encontramos el 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 sustituyendo $x_2 = a_2 E^2$. La solución es suma de dos términos, uno que oscila a frecuencia 2ω (segundo armónico) y otro independiente del tiempo⁴.

(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 próximas resonancia. La resonancia se produciría cuando cualquiera de las frecuencias incidentes 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 expresión (C. I.) E. 2, toma una forma sencilla:

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

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

(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

$$P^{(0)} = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)} E_0^2$$

(C. I.) E. 15

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

(C. I.) E. 16

$$P^{(2\omega)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos 2\omega t$$

(C. I.) E. 17

$$P^{(3\omega)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos 3\omega t$$

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, en el que ante la excitación del campo oscilante a frecuencia ω , el material responde con una perturbación estacionaria. 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 $P_L^{(\omega)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos \omega t$, 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.

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

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.

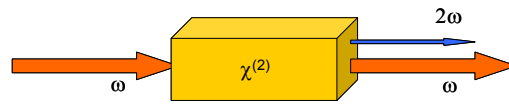


Figura 1. 2. Representación esquemática de la generación de segundo armónico

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 3kW de un láser de rubí 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.

$$(C. I.) E. 18 \quad P_i^L = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (m=1, \text{ lineal})$$

Con el fin de simplificar la escritura, en cuanto a la notación, tomamos el convenio II (ver Apéndice C) aunque los valores experimentales se expresarán en el I, más habitual en la literatura.

$$P_i^{NL} = P_i^{(2\omega)} = (1/2) \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (m=2, \text{ caso cuadrático})$$

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.

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

Este tensor es simétrico respecto de la permutación de j y k puesto que es irrelevante el orden de las componentes de los campos. Aplicando esta condición de simetría respecto de la permutación de índices, anteriormente mencionada, $\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$, se cumple que:

$$\chi_{xyz} = \chi_{xzy} \quad \chi_{yxz} = \chi_{yzx} \quad \chi_{zxy} = \chi_{zyx} \text{ etc...}$$

Quedando el tensor reducido a las siguientes 18 componentes⁴:

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

Normalmente, en las expresiones contraídas de la polarización, se incluyen las frecuencias en el argumento del tensor susceptibilidad, de manera que la primera sea 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 normalmente se definen como: $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$. Es habitual además, 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

Por lo que:

$$d_{xxx}=d_{111}=d_{11} \quad d_{xyz}=d_{123}=d_{132}=d_{14}$$

$$d_{xyy}=d_{122}=d_{12} \quad d_{xzx}=d_{131}=d_{113}=d_{15}$$

$$d_{xzz}=d_{133}=d_{13} \quad d_{xxy}=d_{112}=d_{121}=d_{16}$$

Esto daría lugar a la siguiente expresión:

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

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 sin que se disipe en el medio, el valor de los coeficientes es el mismo para cualquier permutación de sus tres coordenadas cartesianas.

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

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

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. Cualquier sólido cristalino pertenece a uno de los 32 grupos puntuales que se agrupan en 7 sistemas cristalinos. Si aplicamos una de sus operaciones de simetría propias del cristal a su tensor susceptibilidad éste también debe permanecer invariante.

Por ejemplo, consideremos la operación 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 $P^{(2)} = \chi^{(2)} E E$ 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 isótropos 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:

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

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

Supongamos primero que el campo tiene únicamente componente en x :

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

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

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

$$\begin{array}{ccc} P_x = 2d_{16} E_x E_y & \xrightarrow[2]{} & -P_x = 2d_{16} (-E_x)(-E_y) \\ P_y = 2d_{26} E_x E_y & & -P_y = 2d_{26} (-E_x)(-E_y) \\ P_z = d_{31} E_x^2 + d_{32} E_y^2 + 2d_{36} E_x E_y & & P_z = d_{31} (-E_x)^2 + d_{32} (-E_y)^2 + \\ & & + 2d_{36} (-E_x)(-E_y) \end{array}$$

De aquí, se deduce que:

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

Análogamente 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 $\vec{E} = (0, E_y, E_z)$, entonces:

$$d_{34}=0, d_{14}\neq 0 \text{ y } d_{24}\neq 0$$

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: un cristal de cuarzo, y películas delgadas de polímeros con orientación uniaxial y biaxial. Los tensores correspondientes a cada caso se mostrarán en el tratamiento de datos 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 se induce una polarización no lineal, 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). El cálculo de la intensidad a la salida de la lámina, por lo tanto, requiere tener en cuenta la suma de las ondas armónicas generadas en puntos distintos del material. Al hacerlo, se obtiene una amplitud oscilante en función del recorrido en el material¹. Esto es debido a que, en general, la velocidad de la luz de excitación (ω) en el medio no es igual que la del segundo armónico, por lo que las ondas generadas por cada elemento dy no están en fase con las demás.

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. A partir de esa longitud la intensidad va disminuyendo, como se observa en el caso b) de la Figura 1. 3.

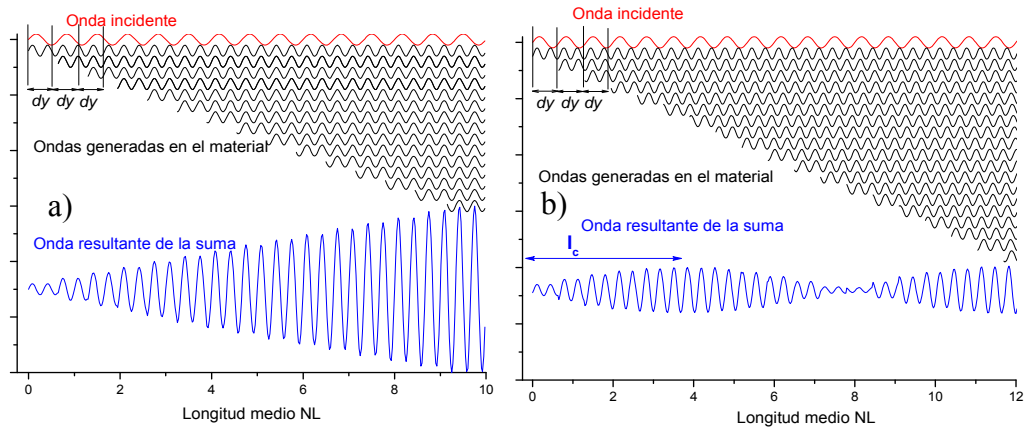


Figura 1. 3. Propagación de las ondas dentro del material. Representación esquemática del ajuste de fases de varias ondas. En el caso a) las fases de las diferentes ondas están ajustadas y en el b) no lo están.

Cuando las velocidades mencionadas son iguales, la suma de las ondas (ahora en fase) se traduce en un incremento de la amplitud resultante con el espacio recorrido (Figura 1. 3. a). Esto se conoce como condición de ajuste de fases, o Phase Matching.

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 denominadas franjas de Maker. P. D. Maker y col. en 1962⁸, encontraron que para un cristal de cuarzo la intensidad del segundo armónico ($I^{2\omega}$) 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:

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

donde t_ω'' es el coeficiente de transmisión aire/muestra de la onda incidente, y $T_{2\omega}''$ el factor de transmisión muestra/aire de la luz armónica, ambos 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 determinará para cada caso práctico.

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:

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

Siendo l_c , la longitud de coherencia.

Generación de segundo armónico en materiales birrefringentes

En la obtención de la (C. I.) E. 24 no se contempla la existencia de dispersión y birrefringencia apreciables en el material. Warren N. Herman y L. Michael Hayden (HH)¹⁰ demostraron que en sistemas con anisotropía elevada y/o moderadamente dispersivos, la utilización del modelo JK en el análisis de las franjas de Maker conducía a valores erróneos de los coeficientes no lineales. Las principales diferencias en ambos tratamientos radican en la manera de considerar las ondas reflejadas en las distintas superficies al fijar las condiciones de contorno y en la suposición, hecha en algunos puntos del desarrollo en el modelo de JK, de que el material no lineal tenía el mismo índice de refracción a la frecuencia fundamental ω que a 2ω ($n^\omega(\theta) \cong n^{2\omega}(\theta)$).

Eso implica que $\theta_\omega' \cong \theta_{2\omega}'$, es decir, que la excitación y la onda armónica generada se propagarían en la misma dirección dentro del material, algo que no ocurre.

La expresión de la potencia de segundo armónico generada deducida en el trabajo de Hermann y Hayden es:

(C. I.) E. 26

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

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

Vemos que esencialmente es función de los mismos parámetros que la expresión de JK, pero se observan algunas diferencias. Por una parte, los t son los coeficientes de Fresnel, (ver apéndice A), y aparece de forma explícita el ángulo de walk-off¹¹ γ . El término de “walk-off” hace referencia a que la dirección de propagación de la energía (dada por el vector de Poynting \vec{S}) en un medio anisótropo se desvía en general de la dirección del vector de onda (k), formando un ángulo γ . Ese ángulo es asimismo el existente entre la dirección del campo E y desplazamiento eléctrico D. 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.

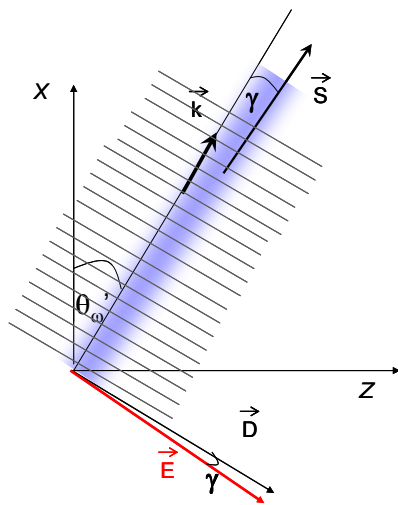


Figura 1. 4. Representación del ángulo de walk-off. Las líneas grises indican el frente de ondas, y la zona azul la región con intensidad óptica significativa. La magnitud del ángulo está sobredimensionada en la Figura 1. 4. La consecuencia directa es que la eficiencia de la propagación de las ondas se ve limitada⁴.

En el proceso de ajuste de las expresiones anteriores es necesario conocer 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 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 $n_x=n_y$.

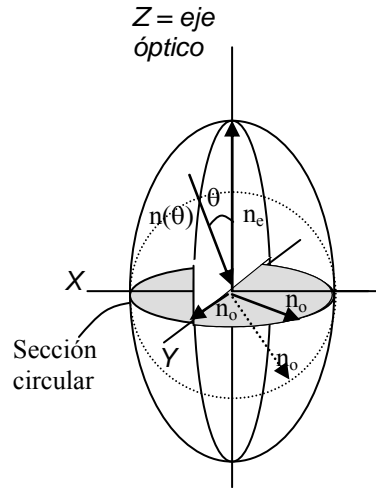


Figura 1. 5. Elipsoide de revolución, muestra uniaxial

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. Los índices de refracción correspondientes vienen dados por los semiejes de la elipse definida al cortar el elipsoide con un plano perpendicular a la dirección de propagación. Una de las ondas, denominada 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. 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.

En el caso de sistemas 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 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 a nivel microscópico se realiza a partir de medidas en disolución, cuyo carácter isotrópico resultaría en la cancelación de la respuesta no lineal macroscópica por muy eficiente que fuera la 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 campo. 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.

Si particularizamos la expresión (C. I.) E. 28 para la situación correspondiente a un experimento de EFISH:

$$(C. I.) E. 29 \quad p_i^{2\omega} = \beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega + \gamma_{ijkl}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_j^\omega E_k^\omega E_l^0$$

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 . Así, el parámetro al que se accede mediante las medidas de EFISH, es la susceptibilidad macroscópica Γ_{ZZZZ} , que relaciona la polarización de la disolución con los campos mencionados.

$$(C. I.) E. 30 \quad P_I^{2\omega} = \Gamma_{IJKL}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_J^\omega E_K^\omega E_L^0$$

En la configuración habitual de un experimento de EFISH el campo eléctrico estático y el de excitación láser se encuentran polarizados según el eje Z, luego⁴:

$$(C. I.) E. 31 \quad P_Z^{2\omega} = \Gamma_{ZZZZ}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_Z^\omega E_Z^\omega E_Z^0$$

La relación entre Γ_{ZZZZ} y las hiperpolarizabilidades microscópicas se expresa¹⁴, como veremos en el apartado 1.1.5:

$$(C. I.) E. 32 \quad \Gamma_{ZZZZ} = Nf\gamma^0$$

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:

$$(C. I.) E. 33 \quad \gamma^0 = \frac{\mu_0 \beta_z}{5kT} + \langle \gamma \rangle$$

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 con una notable 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. Se trata de una función oscilante con la distancia recorrida por la luz en el líquido que corresponde con el registro habitual de las franjas de Maker (ver Figura 2.10).

$$(C. I.) E. 34 \quad I_{2\omega} = 2I_M^L \text{sen}^2\left(\frac{\pi l}{2l_c}\right)$$

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 suele utilizar un modelo a dos niveles^{4, 18} para describir la dependencia de β con la frecuencia de excitación. Se basa en considerar que sólo hay un estado excitado que contribuye de forma relevante 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 , y a la presencia de sustituyentes dadores y aceptores de electrones en posiciones opuestas. 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 determinadas por el estado fundamental y por el primer 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:

$$(C. I.) E. 35 \quad \beta(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_z(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{3}{2h^2 c^2} \frac{(\mu_{01})^2 \Delta\mu}{(\omega_1^2 - 4\omega^2)} \frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)}$$

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.

$\hbar\omega$: 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 se puede expresar en función de λ , que es la expresión que utilizaremos en el tratamiento de datos en el Capítulo II.

$$(C. I.) E. 36 \quad \beta(0) = \beta(2\omega) \left[1 - 4 \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right]$$

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.

Una vez conocida la hiperpolarizabilidad de una molécula, es posible calcular la respuesta de un sistema macroscópico del que forma parte. En el caso de un cristal, en el que las posiciones y orientaciones están bien definidas, se aplican los criterios de aditividad ya mencionados. En el caso de una disolución o polímero orientados con campo eléctrico hay que tener en cuenta la distribución de orientaciones moleculares a la hora de evaluar la respuesta macroscópica.

El conjunto de moléculas en una película de polímero puede ser tratado como un gas rígido orientado, de forma que las relaciones entre hiperpolarizabilidades de las moléculas y los coeficientes no lineales macroscópicos están bien definidas. Esta relación fue desarrollada por Meredith y col (1982-1984) y Williams y Singer y col. en (1987)¹⁶.

La susceptibilidad $\chi_{IJK}^{(2)}$ se relaciona con los coeficientes microscópicos de la siguiente manera:

$$(C. I.) E. 37 \quad \chi_{IJK}^{(2)} = Nf(0)f(\omega)^2 f(2\omega)b_{IJK}$$

donde N es el número de moléculas no lineales, f engloba los diversos factores de campo local y b_{IJK} 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. Para medios de elevada simetría se emplea el factor de corrección de Lorentz²:

$$(C. I.) E. 38 \quad f(\omega) = \frac{(n^\omega)^2 + 2}{3} \text{ y } f(2\omega) = \frac{(n^{2\omega})^2 + 2}{3}$$

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. Además, los campos externos y los campos asociados con los dipolos vecinos pueden inducir orientación en los dipolos permanentes, lo cual supone una corrección adicional en el factor f . Así, los factores de campo local adscritos a este proceso son conocidos como de Onsager, y tienen la siguiente forma³:

$$(C. I.) E. 39 \quad f(0) = \frac{\epsilon_0 \left((n^\omega)^2 + 2 \right)}{(n^\omega)^2 + 2\epsilon_0}$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica estática.

Por lo que respecta al tensor b_{IJK} tiene las características del tensor β_{ijk} pero está expresado en el sistema de referencia de la película. Describe la contribución de una única molécula a los coeficientes no lineales macroscópicos, y se relaciona con β_{ijk} de la siguiente manera:

$$(C. I.) E. 40 \quad b_{IJK} = \sum_{ijk} (\cos \theta_{Ii} \cos \theta_{Jj} \cos \theta_{Kk}) \beta_{ijk}$$

θ_{Ii} es el ángulo entre el eje del sistema macroscópico "I" y el molecular "i" y $\cos \theta_{Ii}$, el producto escalar de los vectores unitarios I e i , 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 predominante del tensor de segundo orden (β_{zzz}) es paralela al momento

dipolar μ , como sucede en nuestro caso. Al considerar además sistemas poliméricos orientados con campo eléctrico, los cromóforos dipolares tienden a alinearse en la dirección del campo aplicado, Z . En esta situación, el único ángulo relevante es θ , entre el eje molecular y el Z macroscópico. A la hora de evaluar b_{IJK} hay que considerar que se tiene una distribución de orientaciones de las moléculas en torno al eje polar Z , de forma que hay que calcular los promedios orientacionales $\langle \cos\theta \rangle$. En estas condiciones, tal y como se muestra en el tratamiento de datos en el Capítulo II de esta tesis, sólo hay dos componentes del tensor b no nulas:

$$(C. I.) E. 41 \quad \langle b_{ZZZ} \rangle = \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz}$$

$$(C. I.) E. 42 \quad \langle b_{ZXX} \rangle = \frac{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}{2} \beta_{zzz}$$

Por lo que los elementos del tensor de susceptibilidad relevantes serán:

$$(C. I.) E. 43 \quad \chi_{ZZZ} = Nf \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz}$$

$$(C. I.) E. 44 \quad \chi_{ZXX} = Nf \frac{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}{2} \beta_{zzz}$$

Siendo $f = f(0)f(\omega)^2 f(2\omega)$

El cálculo de los promedios orientacionales mencionados se hace considerando una función de distribución orientacional, $F(\theta) = \exp(-U(\theta)/kT)$ siendo $U(\theta)$ la energía de la molécula en presencia del campo. Como se detalla en el Apéndice C, se puede así deducir la expresión de los coeficientes no lineales d_{ij} para un medio inicialmente isótropo, en función de la hiperpolarizabilidad microscópica, en el límite para campos pequeños y bajos momentos dipolares⁴:

$$(C. I.) E. 45 \quad d_{33} = 1/2 \chi_{ZZZ}^{(2)} = Nf \frac{\mu_0 \beta_Z}{10kT} E^0$$

$$(C. I.) E. 46 \quad d_{31} = 1/2 \chi_{ZXX}^{(2)} = Nf \frac{\mu_0 \beta_Z}{30kT} E^0$$

siendo k la constante de Boltzmann, $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ esu, T la temperatura y E_0 la amplitud del campo orientador.

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 tienen que cumplir 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 amplió 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 para ONL.

Una característica adicional 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, la p-nitroanilina¹⁸, que corresponde a ese esquema.

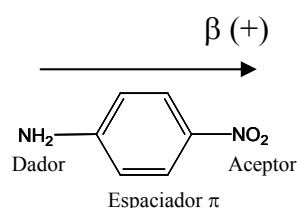


Figura 1. 6. Estructura de la p-nitroanilina

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 Chemla¹⁹, 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:

$$(C. I.) E. 47 \quad \beta \propto \frac{\Delta\mu_{01} \mu_{01}^2}{E^2} \propto \frac{\Delta\mu_{01} f_{01}}{E^3}$$

$\Delta\mu_{01}$ 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 $f_{01} \propto \mu_{01}^2 E$. f_{01} se relaciona 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 óptima respuesta no lineal. Se investigaron 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, se obtienen mayores valores para β , pero la transición de TC se desplaza al rojo (desplazamiento batocrómico) disminuyendo el rango de transparencia. Por otra parte, en general, un aumento de la longitud de cadena conjugada, hasta cierto valor de saturación, conlleva un aumento de β .²⁰

A partir de los años 90, se incorporaron nuevos criterios a las estrategias para controlar las propiedades ONL moleculares. Así, Marder y col.²¹ sugirieron que el uso de compuestos con un estado fundamental de carácter aromático (y un estado excitado fundamentalmente quinoide) no era adecuado para optimizar β , resaltando la importancia del grado de polarización del estado fundamental de la molécula, y relacionándolo directamente con β . Desde el punto de vista del diseño molecular resulta útil describir los estados fundamental y primer excitado como una combinación de dos estructuras extremas resonantes: la neutra (Figura 1.7 a) y la de separación de cargas o zwitteriónica (Figura 1.7 b). La contribución relativa de estas dos formas en el estado fundamental determina su grado de polarización.

Se introdujo como medida de este grado de polarización un parámetro estructural 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.

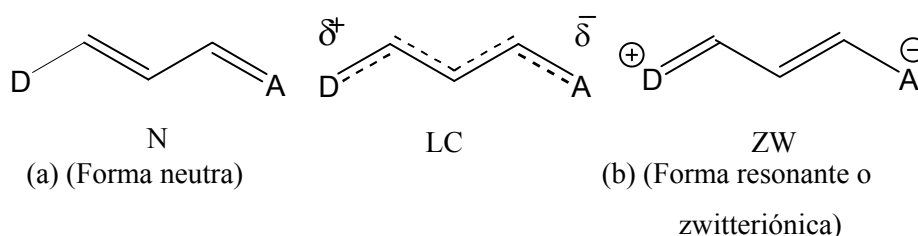


Figura 1. 7. Representación de las formas resonantes de las moléculas dador- π -aceptor.

Entre ambas formas resonantes quedaría una forma intermedia, que se corresponde con el llamado límite de cianina (LC), en la que las dos formas extremas contribuyen por igual.

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. La relación de BLA con la hiperpolarizabilidad β se muestra en la Figura 1. 8.

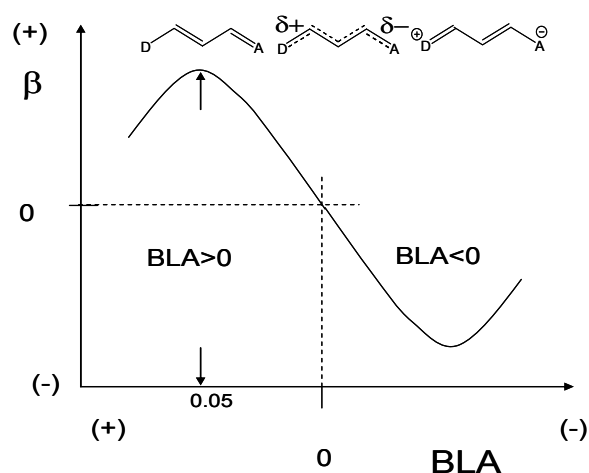


Figura 1. 8. Curva de Marder que representa la no linealidad frente al parámetro BLA.

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.

Como estrategia de diseño molecular se propuso la incorporación de fragmentos proaromáticos tanto en los grupos dadores como aceptores, de forma que las moléculas ganan aromaticidad en la transferencia de carga, estabilizando la forma zwitteriónica, y elevando así el valor de β . Numerosos estudios han permitido comprobar, cómo se puede optimizar el valor de β , tanto en positivo como en negativo, variando los valores de BLA mediante modificaciones de los sustituyentes dador y aceptor y del puente π conjugado^{21a),22,23,24}.

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 polaridad²⁵. 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 interacciones²⁶, 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 de 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 solvatochromismo positivo se caracterizan por un mayor β al aumentar la polaridad del disolvente. Por otra parte, para aquellas moléculas que muestran solvatochromismo 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, le corresponderá una zona u otra en la curva de Marder.

1.2.3. Polímeros cristal líquido con azobenceno.

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 director²⁷.

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.

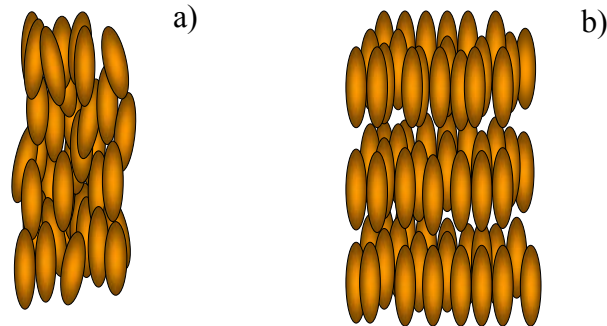


Figura 1. 9. Representación esquemática de una mesofase: a) Nemática (N) y b) Esméctica A (SmA)

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, y 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 ²⁸. 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 congelarse 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 temperatura²⁹.

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

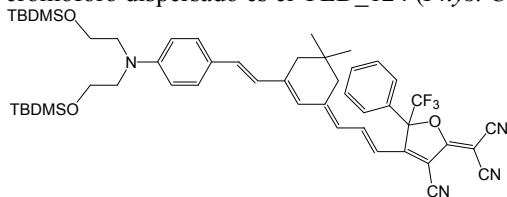
orientación polar de los cromóforos tiende a relajarse con el tiempo y con la temperatura. Por otra parte, cuanto mayor es la polaridad de las moléculas, éstas tienden a ser menos solubles en la cadena polimérica, por lo que no se pueden alcanzar elevadas concentraciones de cromóforo, ya que se producen 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. Dalton³⁰. 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} ($r_{33} = (-4d_{33}/n^4)^{31}$) entre 300-500 pm/V (a $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$), 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

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

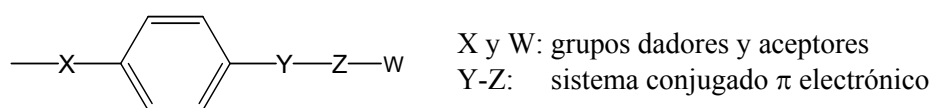


cadena principal del polímero debido a la flexibilidad de este espaciador, permitiendo así la formación de la mesofase.

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 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. Algunas de las estructuras investigadas se representan de forma esquemática en la Figura 1. 10³¹.



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

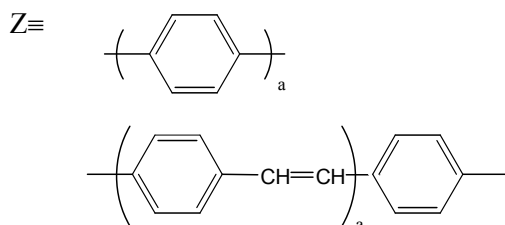


Figura 1. 10. Estructuras mesógenas tipo dador- π -aceptor.

El interés en explorar la respuesta ONL de polímeros cristal líquido se ha debido en parte, a que se esperaba que el orden axial propio de los sistemas con fases nemáticas o esmécticas podría contribuir a favorecer el orden polar. Sin embargo, los resultados obtenidos han sido muy diversos, y en algunos casos, hasta contradictorios. Por poner tan sólo unos ejemplos, Worboys y col.³² prepararon una serie de copoliacrilatos que contenían Disperse Red 1 como cadena lateral, en diferente concentración, dando lugar a materiales amorfos o con propiedades cristal líquido en función de la misma. El Disperse Red 1 (DR1) que se muestra en la Figura 1. 11 es un azocromóforo no lineal típico que suele utilizarse como estándar para las medidas de EFISH a 1.9 μm . En su trabajo, encontraron mayor intensidad y estabilidad de los parámetros no lineales en el caso de cristales líquidos.

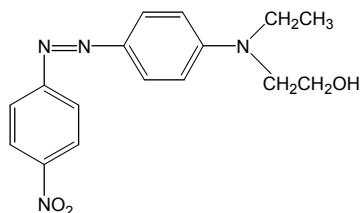


Figura 1. 11. Disperse Red 1.

En un estudio posterior Koide y col.³³ 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 isótropos, confirmando que se consigue una mayor anisotropía en la respuesta no lineal en el caso de cristales líquidos (ver Apéndice C). Este hecho fue observado por bastantes autores, tal y como se recoge en la revisión de Dubois y col.³¹ Sin embargo, otros autores afirman que es imposible conseguir orientaciones polares eficientes en el caso de PCLs con fases esmécticas^{34, 35}. Esto estaría relacionado con que el orden axial adquirido por un cristal líquido favorece las interacciones intermoleculares entre cromóforos, lo cual, puede disminuir la intensidad de la respuesta no lineal.

En cualquier caso, estas interacciones también suelen conllevar 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 generada.

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

Los cromóforos de los PCLs de cadena lateral cuyas propiedades ONL estudiamos en esta tesis, tienen como sistema π conjugado el grupo azobenceno. Los azopolímeros han mostrado ser excelentes materiales para ONL³⁶. Incorporando el sistema azo, se dispone de la ventaja adicional de poder utilizar la influencia de la luz sobre los cromóforos, como veremos más adelante.

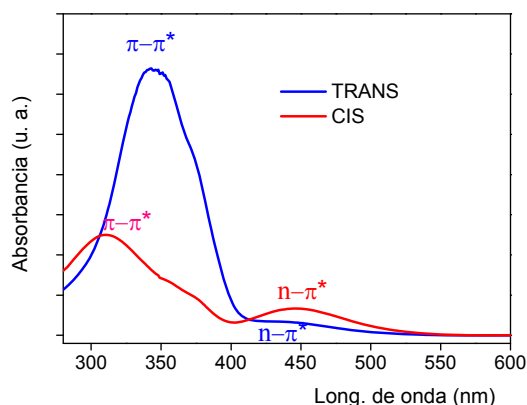


Figura 1. 12. Espectro de absorción de un polimetacrilato de metilo con cadena lateral que contiene 4 ciano-4-alcoxi-azobenceno.

El interés en el grupo azobenceno deriva fundamentalmente de la isomerización *trans-cis-trans*³⁷ (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, muy poco intensa y situada en la región del visible, se asocia 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. La otra banda, de mayor intensidad se asigna a la transición $\pi-\pi^*$, y se sitúa en el UV cercano. Cuando se produce la isomerización, se observa la banda $\pi-\pi^*$ desplazada a mayores energías y con menor intensidad respecto a la de los *trans*, 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.

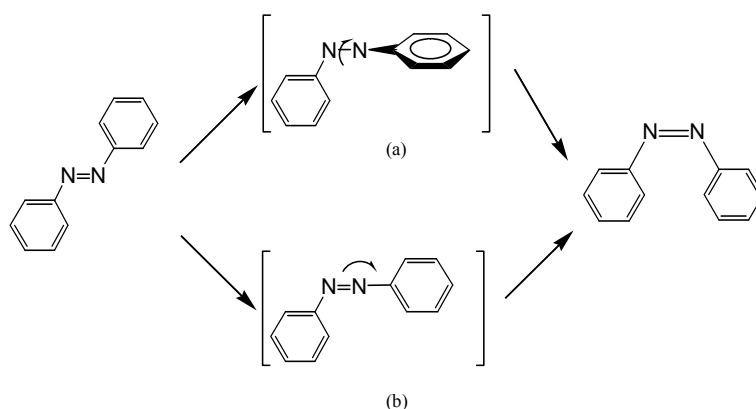


Figura 1. 13. Mecanismos de rotación (a) inversión (b) para la fotoisomerización *trans-cis* de azobenceno.

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 col³⁸, establecieron una clasificación de compuestos azobenzoicos atendiendo a la disposición de las bandas de transición $\pi\text{-}\pi^*$ y $\text{n-}\pi^*$, en tres grupos: tipo azobenceno, tipo aminoazobenceno, y tipo pseudoestilbeno.

Los compuestos tipo *azobenceno*, muestran un espectro de absorción como el de la Figura 1. 12, en el que la transición $\text{n-}\pi^*$ se muestra a menor energía que la $\pi\text{-}\pi^*$, 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 *pseudoestilbenos* la banda $\pi\text{-}\pi^*$ 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* disminuye³⁹.

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 UV-azul. 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 de la polarización de la luz como se puede ver en la Figura 1. 14⁴⁰.

Si se dispone de una distribución isotrópica de isómeros *trans*, absorberán preferentemente aquellos con una orientación próxima a la de la polarización. Tras pasar por el estado *cis*, volverán a *trans* con una orientación distinta a la inicial. Un *trans* que “cae” en dirección perpendicular a la polarización de la luz queda en esa situación.

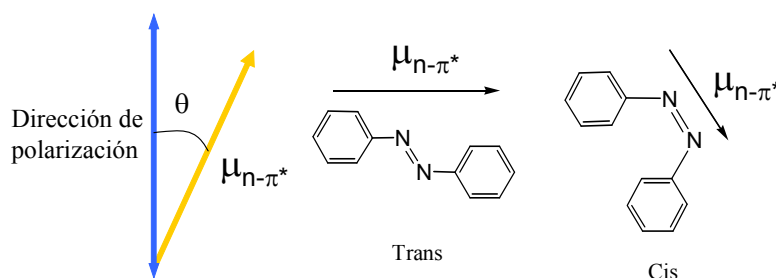


Figura 1. 14. Dirección del dipolo μ correspondiente a la transición electrónica $n-\pi^*$ para los isómeros *trans* y *cis*.

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.

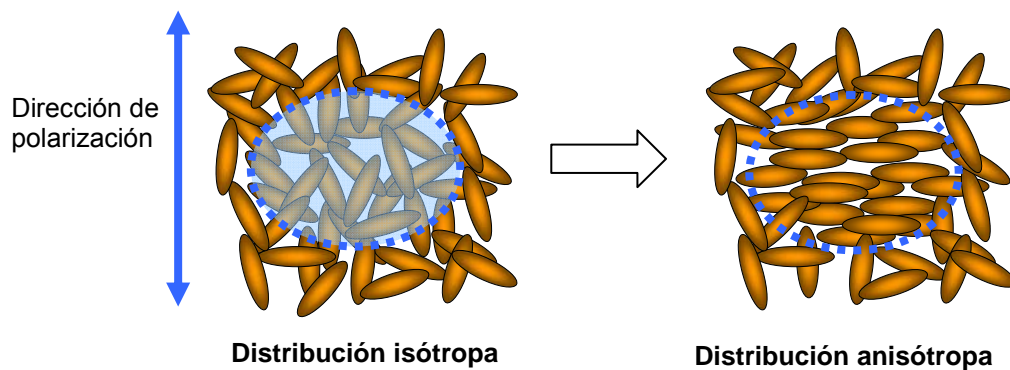


Figura 1. 15. Orden fotoinducido en compuestos con unidades azobenceno.

Se han encontrado mayores valores de la anisotropía fotoinducida y mayor estabilidad de la misma en sistemas mesógenos con unidades azobenceno que en amorfos. Este comportamiento se ha atribuido a los efectos cooperativos propios de los compuestos cristalinos⁴¹.

La utilización de cromóforos ONL que contienen grupos azobenceno en su estructura es de gran utilidad, dado que se puede sustituir el calentamiento 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 aumenta su movilidad a temperaturas inferiores a T_g . Este método fue aplicado primero, en sistemas PMMA/DR1 tanto disperso como unido covalentemente a la cadena principal⁴², pero se ha extendido a diferentes sistemas que contienen azobenceno^{39a), 39b)}.

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, y 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, encontramos 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 los centros de las moléculas. 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.

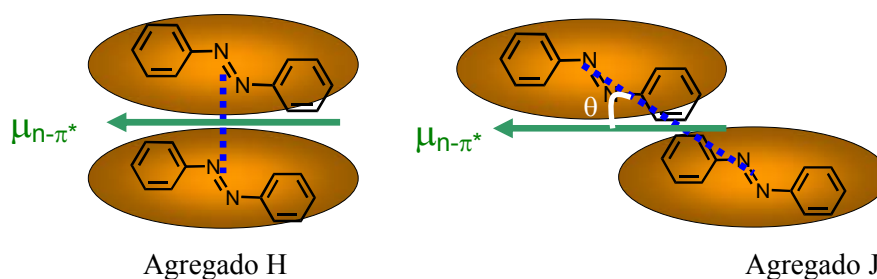


Figura 1. 16. Representación de los dos tipos de agregados H y J de azobenceno.

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 θ ⁴³. Este fenómeno se puede describir mediante el modelo de excitón molecular descrito por Mc Rae Kasha's⁴⁴, o por el modelo de dipolo extendido elaborado por Kuhn y col⁴⁵. 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 de forma más evidente 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. Se considera que 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 oscilador⁴⁶, el espectro de absorción da información sobre la presencia de dichos agregados pero no permite un análisis cuantitativo de la arquitectura supramolecular⁴⁷. Con todo, Menzel y col.⁴⁸ 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.

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 monómeros y 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 (ver Figura 4. 1), 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°C⁴⁹.

2.1.2. Preparación de las películas y medida del espesor

Las películas de polímero se obtienen mediante evaporación libre (casting) disolviendo una pequeña cantidad de polímero, (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 que 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 $\approx 100\text{Å}$ de espesor de ITO (Óxido de Estaño e Indio), 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 los 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 dador- π -aceptor.



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 hasta 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 la aguja 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, a escala molecular y 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

Mediante la espectroscopía de absorción óptica se estudian transiciones entre estados electrónicos que involucran a los electrones externos de un sistema. En el caso de los compuestos orgánicos, la absorción de la radiación UV y visible está restringida a determinados grupos funcionales, con electrones de valencia de baja energía de excitación.

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 .

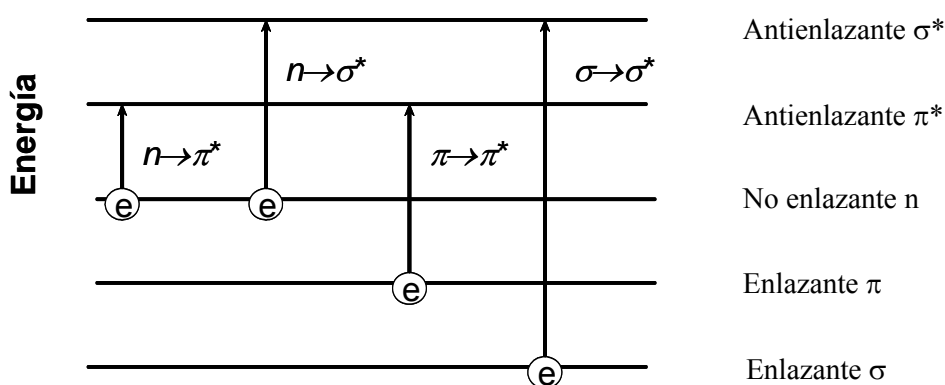


Figura 2. 2. Transiciones electrónicas para electrones π , σ y n .

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 . 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 $I_t = I_0 10^{-DO}$, siendo DO 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 absortividad 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 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 el que atraviesa la muestra, y se comparan las respectivas intensidades 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 IR cercano con un detector de PbS.

El rango de longitudes de onda que se ha empleado cuando se trata de películas de polímero abarca 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.

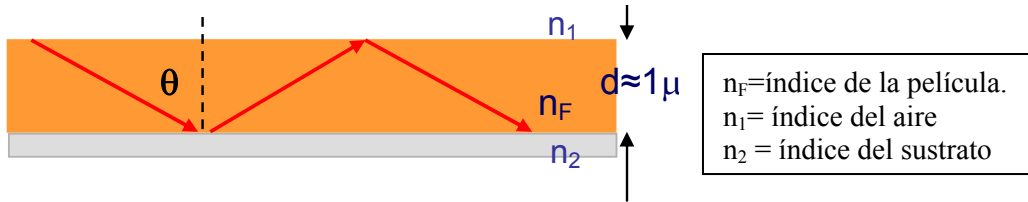
Se realizaron medidas con luz no polarizada y linealmente polarizada. Para las medidas con luz linealmente polarizada se colocó un prisma de Glan-Thomson en el haz de la muestra. Por otra parte, la incorporación de un soporte giratorio en torno a un eje vertical permitió realizar medidas para incidencia 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.

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 la propagación de luz en una guía de onda plana (película de polímero).

Dadas la longitud de onda de la luz incidente, el espesor y el índice de la película, la luz sólo es guiada para ciertos valores del ángulo θ (modos de propagación).

Los modos de propagación se clasificarían en TE (transversal eléctrico) y TM (transversal magnético), dependiendo de si la luz incidente guiada está polarizada perpendicular o paralelamente al plano de la incidencia. Conocidos los ángulos para los que tiene lugar el guiado para las dos polarizaciones de la luz, pueden deducirse los valores de los índices de refracción: n_{TE} para la luz polarizada en dirección paralela al plano de la película y n_{TM} perpendicular a la misma. 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 de los modos guiados

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 mordaza 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.

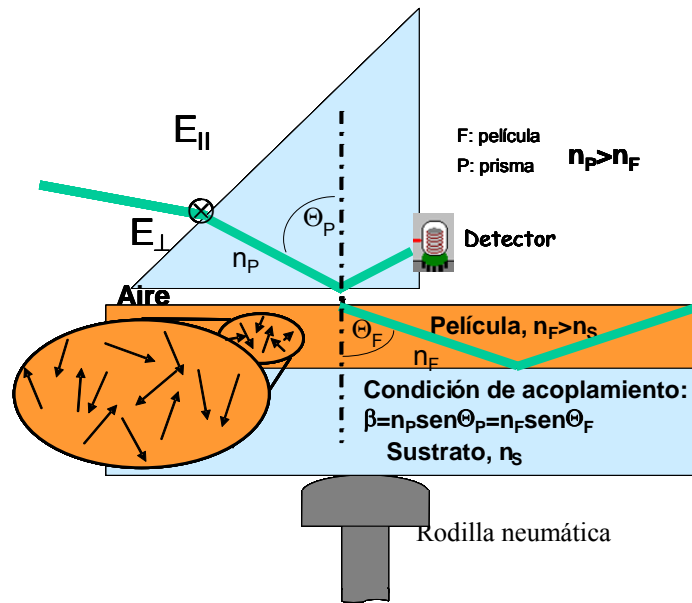


Figura 2. 4. Esquema del sistema experimental de acoplamiento de la luz en la película mediante el prisma para la medida de índices de refracción.

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.

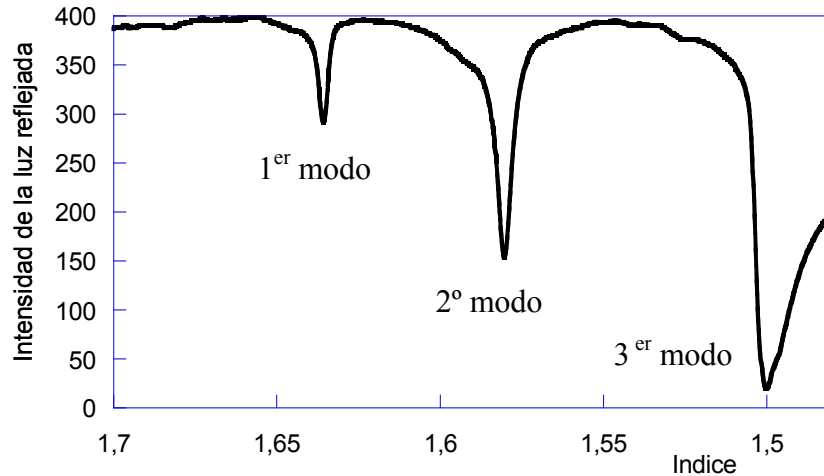


Figura 2. 5. Picos de caída de intensidad de la luz detectada en los ángulos para los que se cumple la condición de acoplamiento.

En cuanto los modos son encontrados, el equipo calcula el índice y el espesor mediante un algoritmo⁵⁰. 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 $\Delta n = n_{TM} - n_{TE}$.

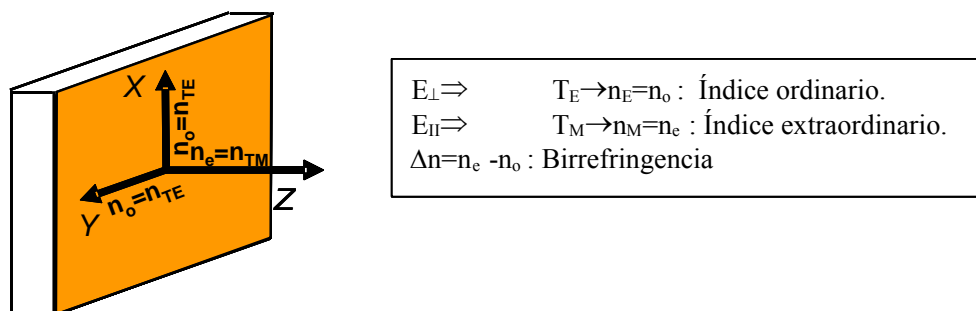


Figura 2. 6. Definición en los ejes de la película, de los índices ordinario y extraordinario.

Por lo tanto, n_o es el índice para cualquier dirección en el 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 que pueden ser guiados 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 a 633 nm. 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 elevado número de cromóforos. Se trata de una caracterización fundamental puesto que las propiedades moleculares son responsables de la respuesta no lineal macroscópica cuando los cromóforos ONL son incorporados 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. La base teórica de estas medidas se encuentra explicada 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 $\vec{\beta}(-2\omega, \omega, \omega)$. 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, a partir de cuya intensidad e interfranja se deduce $\vec{\mu}_0 \vec{\beta}$.

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

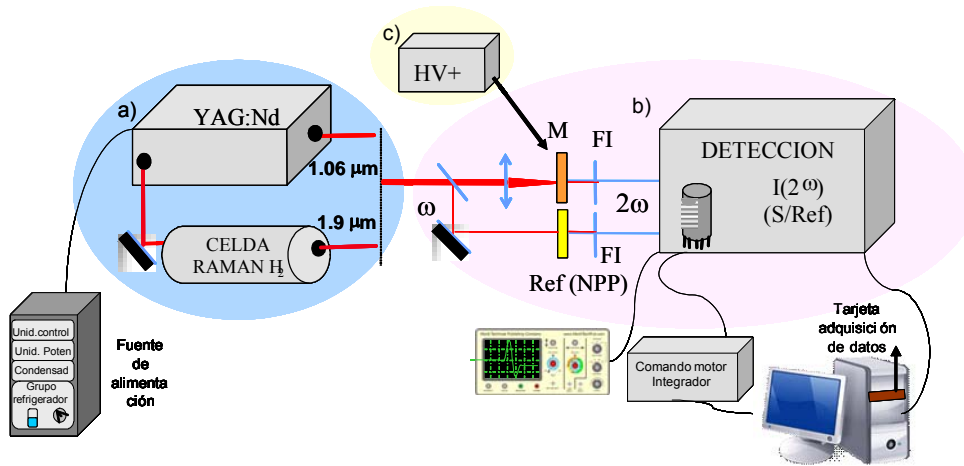


Figura 2. 7. Esquema del equipo de medida de Generación de Segundo Armónico.

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 2mJ/pulso. La frecuencia de repetición de las lámparas de bombeo es de 10 Hz.

Para obtener luz de 1,9 μm , se dirige el haz del Nd-YAG de forma que atraviese una celda Raman, que consiste en un tubo de unos 50 cm 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 $\Delta\omega = 4160$ cm^{-1} el corrimiento Stokes del H_2 . La primera línea Stokes cuando se bombea con 1,06 μm por tanto será 1,91 μm .

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 dirige aproximadamente el 10% de la intensidad de luz 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° : paralela al plano de incidencia, que en nuestro caso es horizontal y S° : perpendicular). Para las medidas de EFISH, la luz de excitación tiene que estar verticalmente polarizada, dado que para P° la señal es mucho menos intensa. Se centra la luz mediante una lente focalizadora en la celda que contiene la disolución que queremos medir. La luz procedente de la muestra atraviesa los apropiados filtros interferenciales (532 o 953 nm FWHM:20 nm) 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 sigue el mismo camino óptico que la luz de excitación de 1.06 ó 1.91 μm .

El segundo armónico generado tanto por la muestra como por la referencia es detectado mediante fotomultiplicadores (Hamamatsu R2949 y R406) cuya señal es integrada y posteriormente procesada mediante una tarjeta de adquisición (Keithley DAS 1600), incorporada al ordenador.

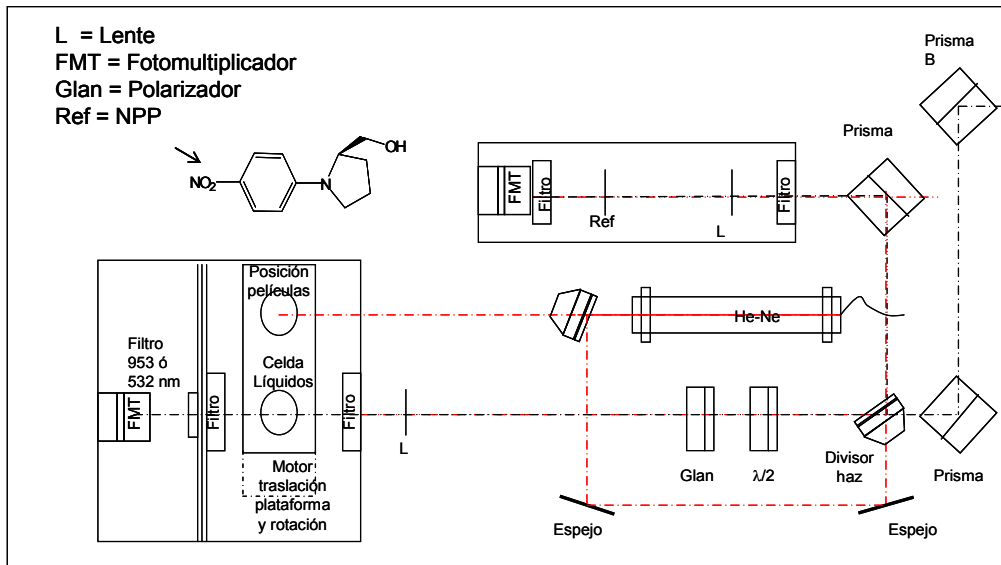


Figura 2. 8. Esquema del espectrómetro Sopra empleado.

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 traslada en dirección perpendicular al haz incidente.

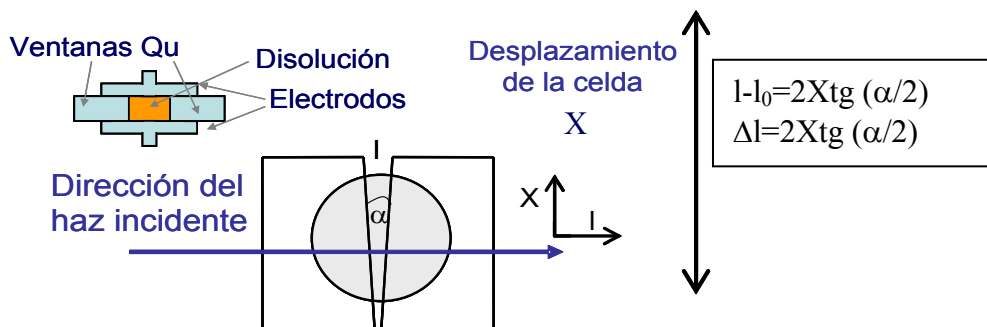


Figura 2. 9. Esquema de la celda de medida de líquidos.

Para determinar la hiperpolarizabilidad molecular de un compuesto en disolución es necesario conocer la del disolvente, ya que se trata de una medida relativa. Por ello, en el protocolo experimental que seguimos 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 la medida de tres disoluciones aunque no es extraño que se haga necesaria la medida de varias 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 mediante una fuente de alto voltaje pulsada es de unos 5-7 kV. Los dos electrodos están separados unos 2 mm, y están 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 determinación experimental del producto $\mu\beta_z$ de una molécula se lleva a cabo en varias 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 (x) para obtener la longitud de coherencia $l_c(X)$ y $I^{2\omega}(X)$.

En el experimento se registran 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. 15 de esta memoria:

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

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.

En la Figura 2. 10 se muestra un registro típico de las franjas de Maker en EFISH. Se identifican la amplitud máxima de las franjas como $2I_M$ y la interfranja como δ .

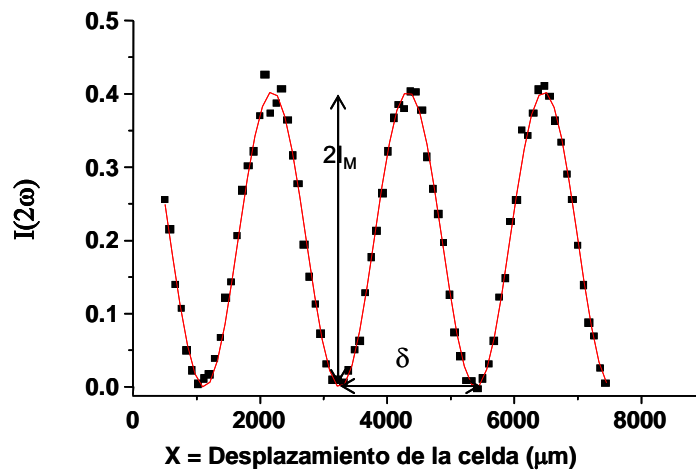


Figura 2. 10. Registro de las franjas de Maker obtenidas para una disolución.

La curva (C. II) E. 1 puede ajustarse a los puntos experimentales. En la práctica, la escribimos de otra forma:

$$(C. II) E. 3 \quad I^{2\omega} = 2A \left[1 - \cos\left(\frac{X}{B} + D\right) \right] \text{ con } A, B \text{ y } D \text{ como parámetros de ajuste.}$$

A corresponde 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: $\delta=2\pi B$, y D relacionado con l_0 , representa la fase inicial.

La longitud de coherencia, l_c , corresponde al recorrido en el líquido a lo largo del cual la I^{2o} 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 α 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. Veamos a continuación cómo obtener el coeficiente no lineal a partir de los parámetros de los ajustes.

Partiremos de la ecuación B.16 del Apéndice B:

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

Como se ha comentado 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:

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

Puede verse que podemos calcular $\Gamma_L(x)$ a partir de los parámetros de ajuste, y de los valores de K recogidos en la tabla B. 1. Para obtener $\mu\beta_z$, hay que deducir una expresión que relacione el parámetro macroscópico $\Gamma_L(x)$ con las hiperpolarizabilidades.

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

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

Así, podemos escribir 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 del disolvente y del 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 (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. 48 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 las expresiones (C. II) E. 6 y (C. II) E. 13 se puede determinar $\mu_0\beta_z$ a partir de la amplitud del registro de la intensidad de segundo armónico inducido por campo eléctrico.

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 para calcular $\beta(0)$ 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 (1.06 μm , 1.9 μm).

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:

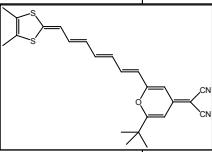
FECHA:		18/12/2009		CELDA DE DAVID					
$\lambda =$	1,907	micras		nwg=	1,44	G g E-14=	2,90		
tg(alfa/2)=	0,04925802			n2wg=	1,45				
DISOLVENTE:		CH2Cl2		MOLECULA					
nwl=	1,41		$\Gamma(0)E-14=$	8,00	SERIE	ELL79			
n2wl=	1,41		lc (mic)=	136	P.MOL=	420,6			
$\epsilon(0)=$	9,08		K E-14=	114,87	ABS(mic)=	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 950 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 1977⁵¹:

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

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

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

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.

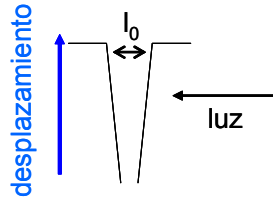


Figura 2. 12. Detalle del desplazamiento de la celda de cuarzo de EFISH que contiene la disolución.

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 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 $2Xtg\frac{\alpha}{2} \cong Xtg\alpha$ (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.

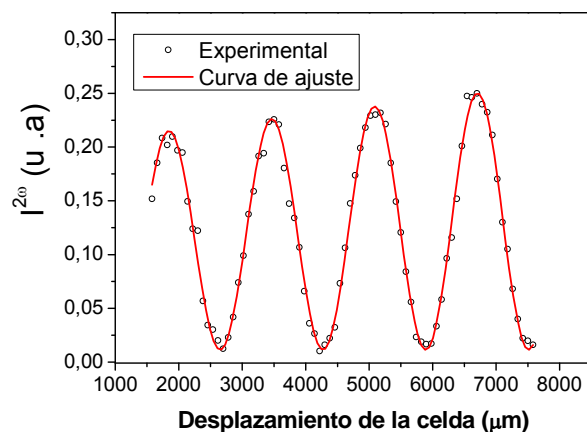


Figura 2. 13. Franjas de Maker ajustadas a la ecuación (C. II) E. 17 para una disolución que presenta absorción a 954 nm.

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. 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.

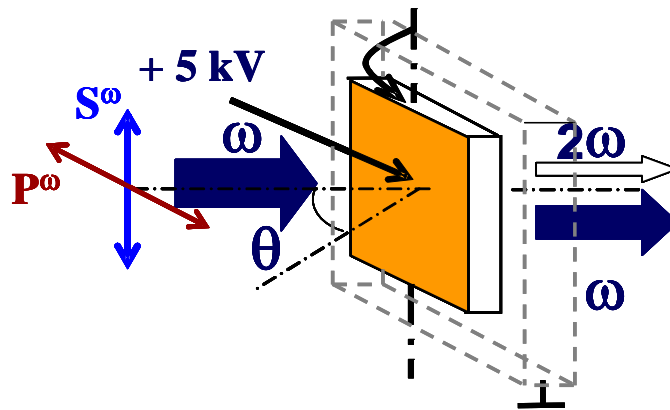


Figura 2. 14. Portamuestras de medida de las franjas de Maker de las películas orientadas.

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 orientaciones diferentes de la película, como se explicará en el Capítulo IV.

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

El poling térmico consiste en orientar la muestra aplicando un campo eléctrico a alta temperatura, y después enfriar en presencia de campo para “congelar” la orientación. En nuestro montaje se utiliza una descarga en corona que se produce cuando se aplica una tensión elevada entre 2 conductores, siendo al menos uno de ellos de forma abrupta. Eso se traduce en un campo eléctrico en la punta muy intenso, que produce la ionización del aire circundante. 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 al extremo de la aguja de 1 mm aproximadamente de diámetro, fue entre 5000-7000 V (ver Figura 2. 15). 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 temperatura⁵². Un enfriamiento demasiado rápido se traduciría en la relajación del orden establecido a altas temperaturas.

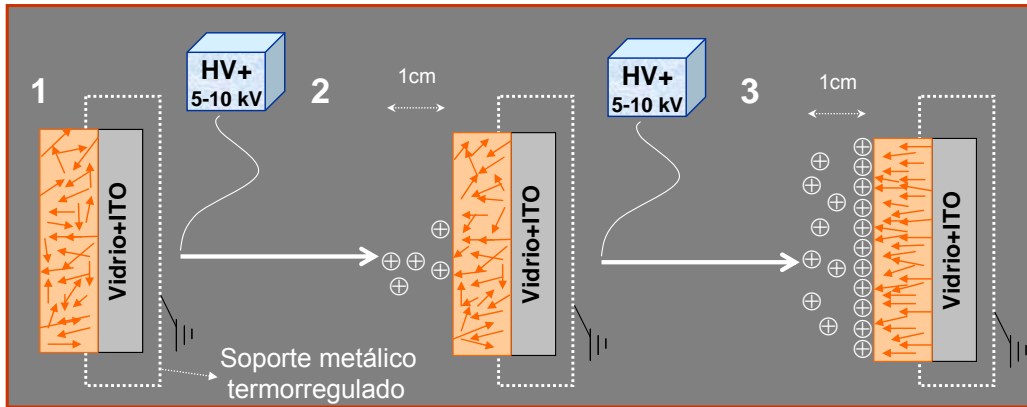


Figura 2. 15. Esquema de la orientación de los cromóforos (flechas en el dibujo) mediante descarga en corona aplicada durante el poling térmico.

2.3.2.2. Tratamiento de datos.

Las medidas de las franjas de Maker 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 polarización de la luz de segundo armónico que se genera dependerá en general, de la simetría del sistema y de la luz de excitación. 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). En ambos casos, la polarización no lineal es paralela al plano de incidencia que llamaremos $P^{2\omega}$. Por lo tanto, la notación para las configuraciones de medida será $P^\omega P^{2\omega}$ y $S^\omega P^{2\omega}$.

Como se puede observar, la forma de las franjas difiere de la obtenida para el caso de disoluciones, donde 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 un factor de proyección $p(\theta)$, principal responsable de la forma de la 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, para las películas, al girar entre -50° y $+50^\circ$ no se llega a ver el primer máximo.

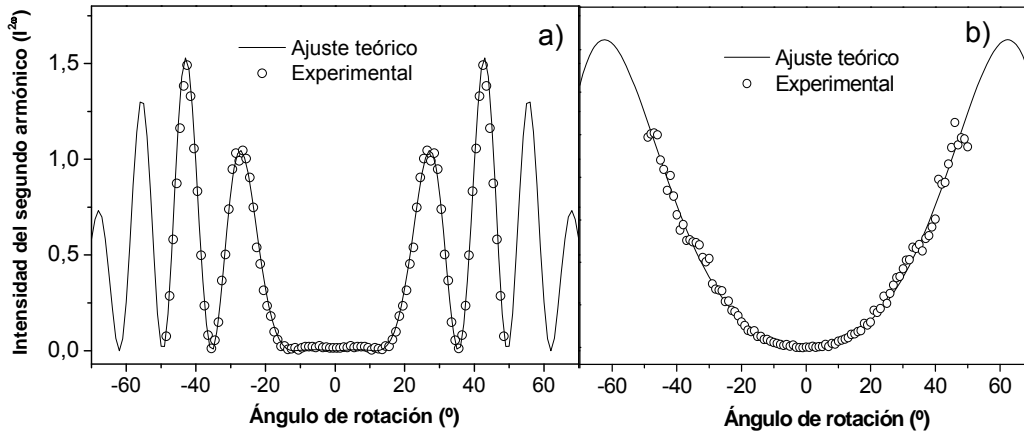


Figura 2. 16. Franjas de Maker para un cristal de Qu (a) y para una película delgada de uno de los polímeros del estudio (b)

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, en el caso del cuarzo, y en general, en sistemas con valores bajos de anisotropía, y la de Herman y Hayden en las películas con birrefringencia elevada.

En esta tesis se ha analizado la respuesta no lineal de materiales con diferente simetría: El ya mencionado 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 clase 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)).

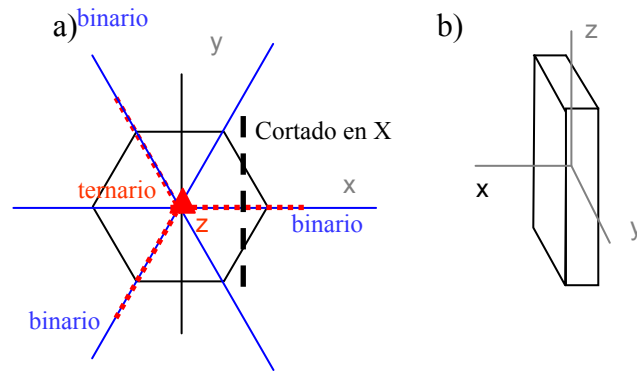


Figura 2. 17. Cristal de cuarzo cortado en X. Elementos de simetría.

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.

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

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, que para el cuarzo de referencia.

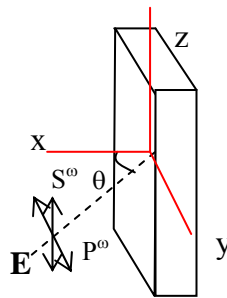
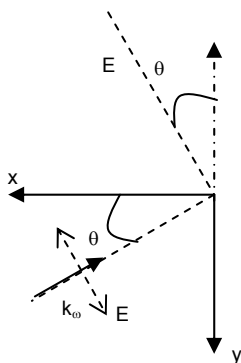


Figura 2. 18. Configuración de medida de las franjas de Maker del cristal de cuarzo.

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:

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



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 $n_o^{2\omega}$.

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.

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 A.71 del Apéndice A 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:

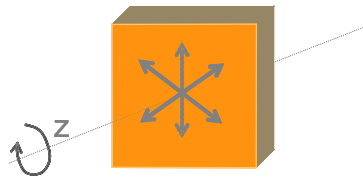
$$n^{2\omega}(\theta'_\omega) = n^\omega \left(\frac{1}{\frac{\text{sen}^2 \theta}{(n_e^{2\omega})^2} + \frac{(n^\omega)^2 - \text{sen}^2 \theta}{(n_o^{2\omega})^2}} \right)^{1/2}$$

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_∞ es el perpendicular a su superficie. En este caso el tensor d_{IL} sería:

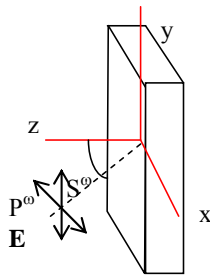


$$d_{IL} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

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 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 (XZ) S^{ω} :

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

La intensidad generada por la película en esta configuración sólo depende de d_{31} , parámetro que puede obtenerse del ajuste de la expresión A.71 a los datos experimentales (conocidos los índices de refracción y espesor de la muestra)

2.- Si la polarización de la luz incidente es paralela al plano de incidencia P^{ω} .

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

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

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

$$P_y = 0$$

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

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:

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

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

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

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

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. El índice para la onda armónica ligada queda definido en el apéndice A.

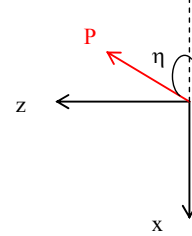


Figura 2. 22. Ángulo η para luz de excitación P^ω en las películas uniaxiales

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

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

En este caso la intensidad de segundo armónico generada depende de d_{31} y d_{33} . Utilizando el valor de d_{31} obtenido de la medida de $S^{\omega}P^{2\omega}$, puede deducirse el d_{33} del ajuste de la expresión a los datos medidos en $P^{\omega}P^{2\omega}$.

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 la Figura 2. 23 se representa esta situación de forma esquemática.

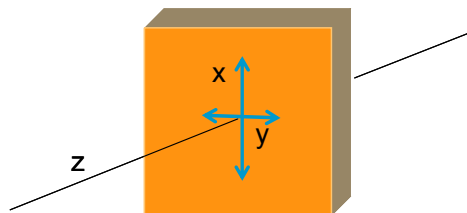


Figura 2. 23. Esquema de los ejes para una película orientada mediante irradiación con luz polarizada y poling térmico.

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 manera⁵³:

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

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:

Luz azul-UV

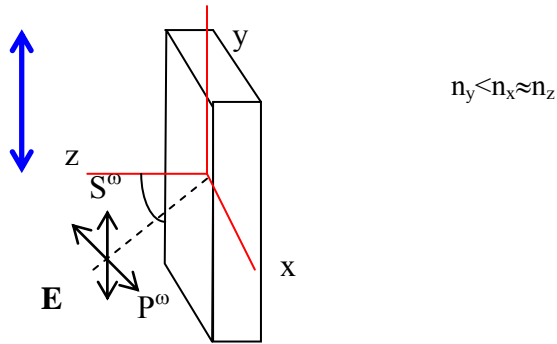


Figura 2. 24. Esquema de la incidencia de luz de excitación en la película orientada biaxialmente. Se marca también la dirección de irradiación.

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

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

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

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:

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

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:

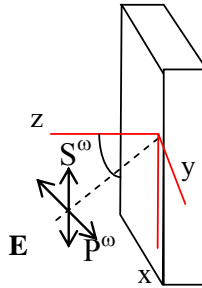


Figura 2. 25. Esquema de la incidencia de luz de excitación en la película orientada biaxialmente en la orientación perpendicular a la irradiación.

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_x^{ω} (perpendicular al eje óptico z) y para la armónica será n_z^{ω} (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:

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

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

2.4. Grabación de redes no lineales

Se denomina red ONL a un sistema en el que la susceptibilidad no lineal presenta una modulación espacial periódica. Los dispositivos basados en estas redes son de especial interés porque son capaces de generar haces difractados de segundo armónico que pueden ser separados espacialmente de la luz de excitación⁵⁴. Los materiales orgánicos mesoestructurados con propiedades ópticas no lineales tienen potenciales aplicaciones en fotónica, como fuentes láser de diodo compactas, o guías de onda⁵⁵.

En este trabajo, la preparación de las redes ONL se basa en conferir propiedades ONL a una red de difracción previamente grabada con luz. En primer lugar, vamos a describir brevemente la grabación de las redes para centrarnos, a continuación, en la orientación polar de las mismas.

2.4.1. 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 linealmente polarizada de 406 nm y de 488 nm. Si la superposición de los dos haces tiene lugar sobre un material fotodireccionable, como es el caso de los polímeros con unidades de azobenceno, se modificará el índice de refracción selectivamente en la película, ya que las zonas en las que incide la luz se orientarán como hemos visto, por el llamado efecto Weigert, y las zonas oscuras no.

En la siguiente Figura se muestra el esquema de la grabación de una red de difracción:

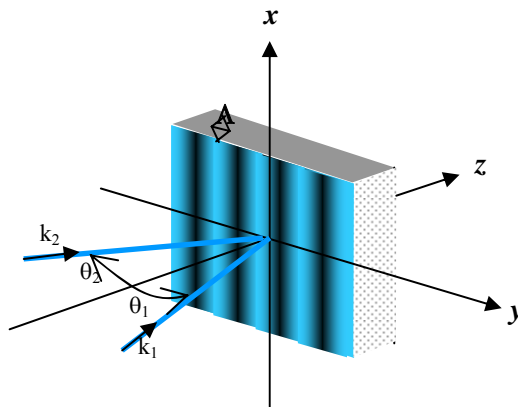


Figura 2. 26. Esquema de la interferencia de los haces sobre la película para la grabación de redes de difracción.

Al incidir con un haz en la zona grabada, se observarán además del directo que atraviesa directamente la muestra, los máximos de difracción que dependerán del patrón grabado.

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:

$$(C. II) E. 19 \quad \Lambda = \frac{\lambda_g}{\text{sen}\theta_1 + \text{sen}\theta_2}$$

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_m , el valor del ángulo del máximo de difracción de orden m que se genera, viene dado por la expresión:

$$(C. II) E. 20 \quad \text{sen}\theta_m = \frac{m\lambda}{\Lambda} + \text{sen}\theta_m$$

Para caracterizar la red, generalmente se calcula la eficiencia de difracción como la fracción de la potencia de luz incidente que aparece en cada orden de difracción.

Además de la grabación de redes basadas en una modulación periódica del índice de refracción, descrita anteriormente, 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 haces⁵⁶. 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. El relieve de estas redes puede aumentar debido a un calentamiento de la película en el rango de temperaturas de la mesofase.

La formación de 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 presenta 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 fotoinducida⁵⁷.

Entre las teorías desarrolladas para entender el proceso de formación de estos relieves superficiales, se puede citar la 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 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 irradiadas⁵⁸. Por otra parte, también hay estudios en PCLs similares a los que vamos a tratar en esta tesis, en los que utilizando un láser pulsado 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 polímero²⁷.

2.4.2. 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. Por otra parte, uno de los problemas para conseguir la máxima eficiencia de los efectos no lineales en material masivo viene dado por el desfase entre la onda fundamental y los armónicos, causado por la dispersión. En el caso particular de la GSA, es muy difícil alcanzar la condición de “phase matching” (en la que la eficiencia del fenómeno es máxima), haciendo uso únicamente de la anisotropía del material. Un modo alternativo de conseguir eficiencias altas 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 mismo⁵⁹. Como hemos visto antes, se puede elegir el período de modulación de la red ajustando los ángulos de incidencia de la luz azul de grabación de la red ((C. II) E. 19).

2.4.2.1 Montaje experimental

El montaje experimental que se ha empleado para la grabación de redes de relieve con luz de 406 nm es el que se muestra en la Figura 2. 27.

Como se puede ver, la luz de un láser diodo de 406 nm y potencia máxima de 20 mW, se divide en dos haces, que mediante dos espejos, se superponen en 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. Para hacer el seguimiento del proceso, se coloca un detector en uno de los primeros máximos de difracción.

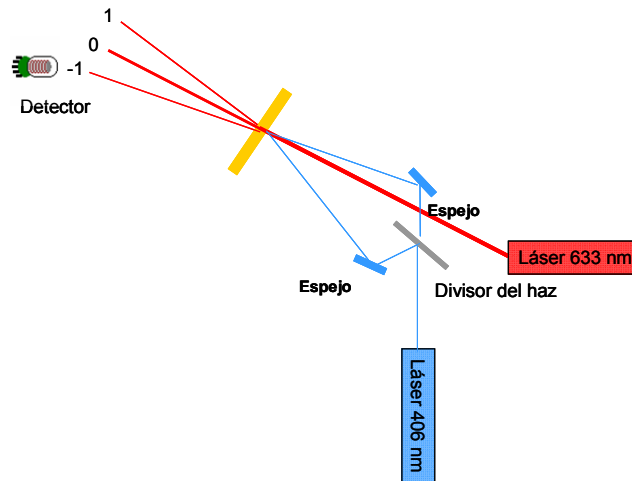


Figura 2. 27. Esquema del montaje experimental para la grabación de redes lineales.

La inducción de las propiedades ONL en la red se puede alcanzar mediante la aplicación de un campo eléctrico simultáneamente a la grabación de la red, en lo que sería un proceso de poling fotoasistido. Por otra parte, otro método efectivo consiste en someter a la red a un poling térmico a posteriori.

La caracterización de la eficiencia de la red no lineal se realizará incidiendo con un ángulo de aproximadamente 40° sobre la misma, con un láser de $1.06 \mu\text{m}$ polarizado horizontal (P^o). Se detectará la intensidad de la luz generada de segundo armónico a 532 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. Para caracterizar la eficiencia de la red no lineal se calcula la relación de intensidades entre el primer máximo difractado y el orden cero de la luz armónica.

Capítulo III

Respuesta ONL molecular

A lo largo de este trabajo de tesis se ha llevado a cabo una labor exhaustiva de caracterización de 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 Dalton³⁰, 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^{30, 60}.

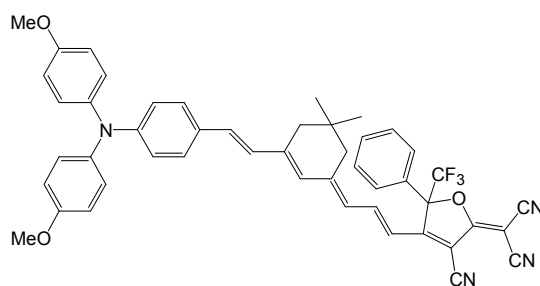


Figura 3. 1. Estructura química de uno de los más eficientes cromóforos sintetizado por Dalton y col. (B3 en *Chem. Mater.*, 2007, 19(5))⁶¹.

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 varios compuestos 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. Todas ellas excepto la que contiene el grupo diciano, presentan fases esmécticas.

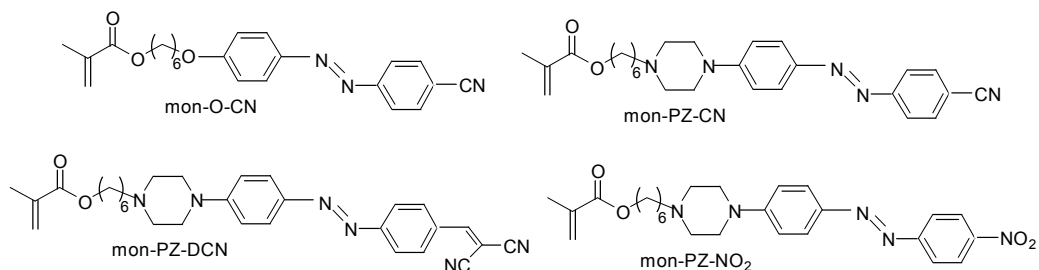


Figura 3. 2. Estructuras químicas de los azocromóforos del estudio.

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 CH_2Cl_2 se recogen en la Tabla 3. 1 .

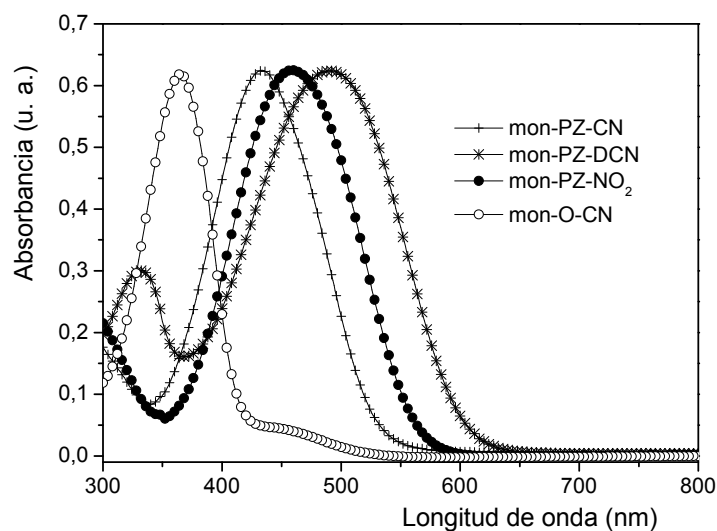


Figura 3. 3. Espectros de absorción en disolución de CH_2Cl_2 de los monómeros azo del estudio.

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 .

Tabla 3. 1. Longitudes de onda máximas de absorción e hiperpolarizabilidades no lineales en disolución de CH₂Cl₂ para los monómeros del estudio⁶².

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 ((C. I.) E. 36). Tal y como se observa en la Tabla 3. 1, se obtuvieron resultados muy parecidos partiendo de los valores experimentales obtenidos 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 los estudios publicados para una serie de azocromóforos dador- π -aceptor que contienen dialquilamino como grupo dador y las especiesceptoras que hemos incluido entre otras⁶³. Estos monómeros serán los que se polimerizarán para el estudio de sus propiedades ONL macroscópicas.

Por otra parte, se planteó el estudio de ciertos azocromóforos que fueron diseñados como cristales líquidos “bent-core” en forma de V⁶⁴. Esta geometría es adecuada en principio para maximizar la respuesta macroscópica⁶⁵, ya que promueve la formación de capas polares esmécticas que dan lugar a fases no centrosimétricas.

Los compuestos sintetizados 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. BC-PZ-CN y BC-PZ-CN tienen estructuras en 2D, en las 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, respectivamente. BC-PZ-CN presenta una mesofase columnar mientras que en el caso de BC-PZ-NO₂, no se observaron fases cristal líquido.

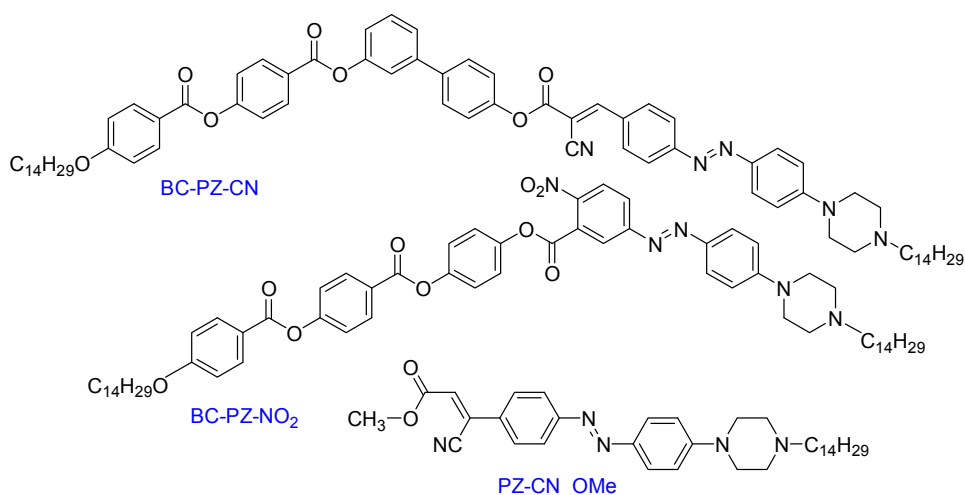


Figura 3. 4. Estructura química de los azocompuestos 2D.

Las medidas de EFISH, en este caso, se realizaron a 1.9 nm utilizando diclorometano como disolvente, y los resultados se muestran en la Tabla 3. 2. La incorporación del grupo dador piperacina y de los aceptores ciano y nitro ha dado lugar a valores de $\mu\beta(0)$ típicamente un orden de magnitud mayores que los medidos tradicionalmente en cristales líquidos en forma V⁶⁶. En dicha tabla 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 (apartado 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 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 $\mu\beta$. La mayoría de los compuestos estudiados se denominan merocianinas, 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.

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.

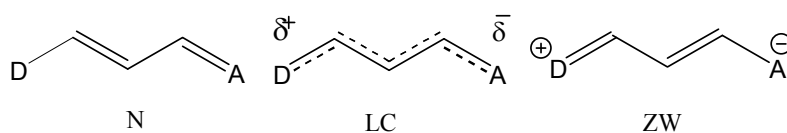


Figura 3. 5. Representación de las formas resonantes modelo de las estructuras tipo merocianina.

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. El parámetro estructural BLA 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 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. 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.

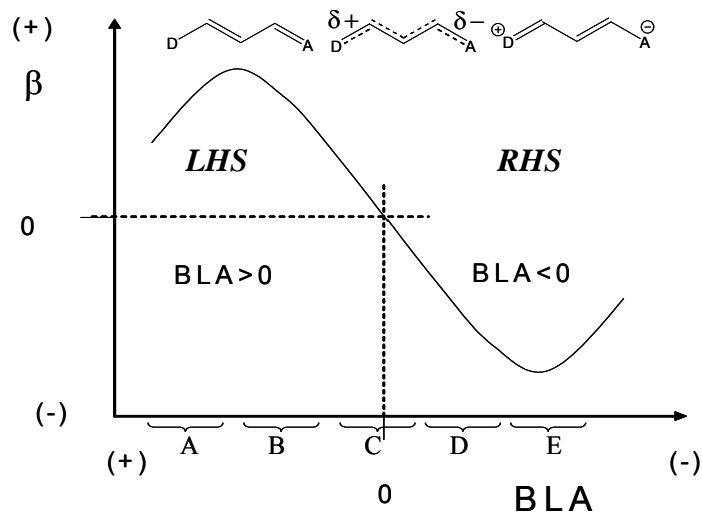


Figura 3. 6. Curva de Marder que relaciona la hiperpolarizabilidad con el parámetro BLA.

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. Además de los compuestos D- π -A esencialmente unidimensionales (1D), se han estudiado moléculas en forma de V (2D) de tipo D- π -A- π -D, con el grupo aceptor en el vértice de la V.

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 $\mu\beta(0) = 450 \times 10^{-48}$ esu⁶⁷ en CH₂Cl₂. 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-ditiol-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). Los sistemas que presentan un estado fundamental con una contribución importante ZW han sido mucho menos estudiados. Sin embargo, el lado derecho de dicha curva ofrece también muchas posibilidades ya que en él encontramos moléculas

fuertemente polares que pueden dan lugar a valores muy elevados de β aunque negativos.

Para investigar en esta línea se sintetizaron las moléculas que presentamos a continuación. Su característica común es la presencia de tiazol quinoide y un dador proaromático. Se propone, por tanto, la caracterización mediante EFISH de las merocianinas cuya estructura se presenta en la Figura 3. 7 con un tiazol quinoide unido al grupo aceptor diciano y diferentes dadores también proaromáticos⁶⁸.

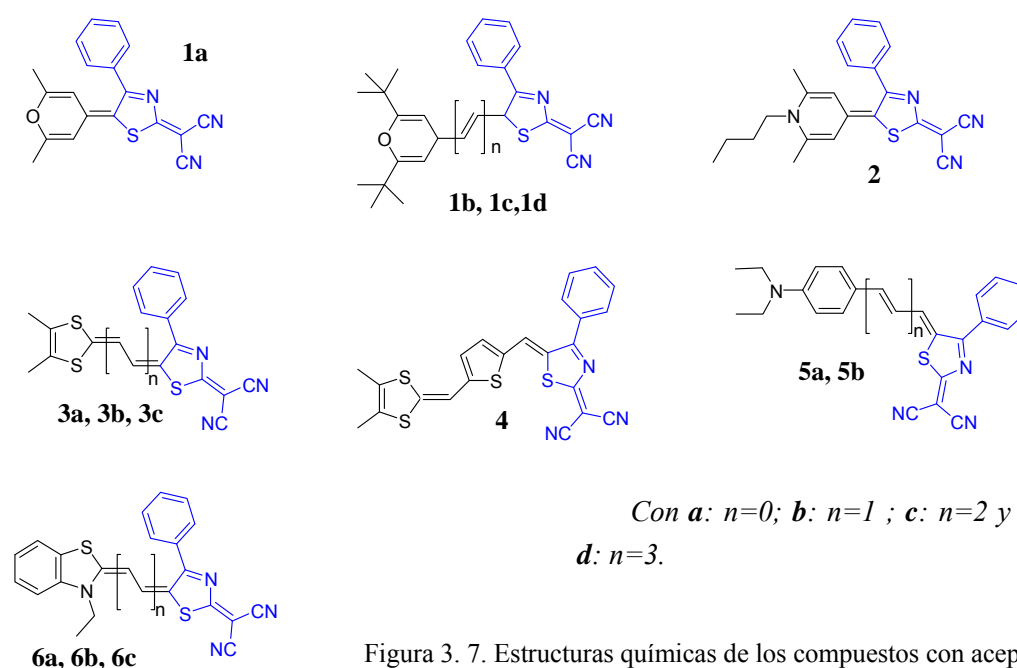


Figura 3. 7. Estructuras químicas de los compuestos con aceptor proaromático dicianotiazol.

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-ditio-2-ilideno. El compuesto **2** se sintetizó para realizar una comparación entre dos dadores: piranilideno y piridilideno. Por otra parte, el compuesto **4** permite 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 un benzotiazol como grupo dador proaromático.

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 II.

	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.

Atendiendo al espectro de absorción en ambos disolventes, todos los compuestos muestran una banda de transferencia de carga intramolecular con λ_{max} en el visible, pero con bandas anchas que se extienden 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 que es compatible con que los estados fundamentales estén 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 las serie **1**, 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. 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.

	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)		$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻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 CH₂Cl₂ y DMSO de los compuestos con aceptor proaromático dicianotiazol.

Por otra parte, los compuestos **5** con dador aromático son predominantemente neutros y se sitúan en LHS de la curva de Marder. 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 en las zona B 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.

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. Eso corresponde a

compuestos con estados fundamentales próximos al LC, como se había comentado en la discusión sobre su solvatocromismo.

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

En este apartado, se recoge el estudio de 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: tricianofurano, feniloxazolonas, isoforonas (con diciano y tiobarbiturico), y piranos (con diciano y tiobarbiturico).

Para presentar los resultados, se han agrupado los compuestos de manera que en cada grupo el aceptor es común, pudiendo variar sus sustituyentes y la longitud y naturaleza de la cadena conjugada.

3.2.2.1. Con tricianofurano como aceptor

En la Figura 3. 8 se muestran las estructuras de los compuestos que presentan ditiol como dador y tricianofurano como aceptor⁶⁹. 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 .

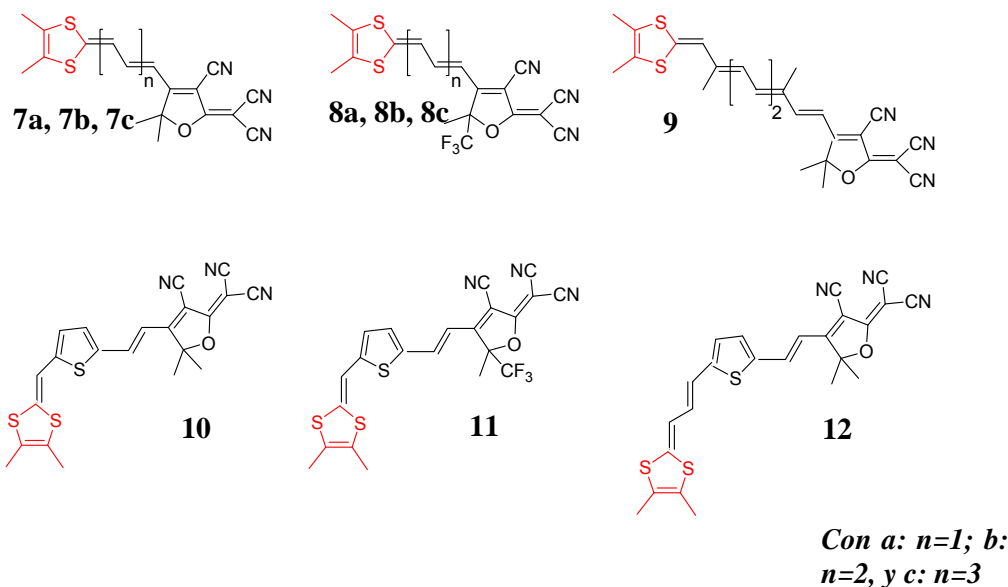


Figura 3. 8. Estructura química de los compuestos con grupo dador ditiol y aceptor tricianofurano.

	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 la absorción de los compuestos **8** está desplazada a menores energías, no se observa una mejora 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 solvatocromismo positivo, mientras que para los **8** éste es prácticamente nulo. Esto apunta a 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**. Dado que la medida de $\mu\beta$ en un disolvente más polar puede contribuir a situar estos compuestos en una zona u otra, se intentó medir el compuesto **8b** en DMSO. Sin embargo, el compuesto 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

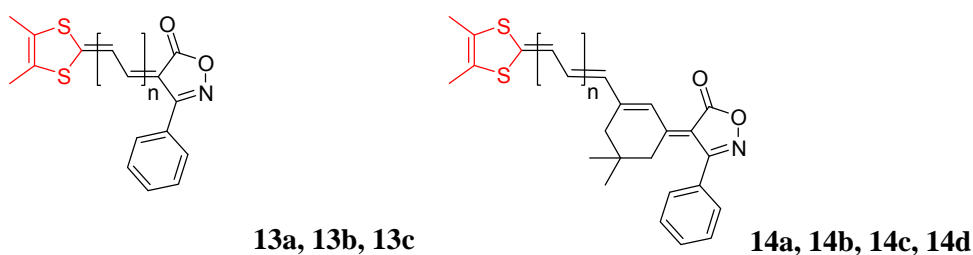
literatura como RHS⁷⁰. Por su parte, el compuesto **9** mostró el mayor $\mu\beta$ conocido para cromóforos basados en 1-3 ditiol⁷¹.

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 un aceptor de electrones más fuerte que el dicianotiazol.

3.2.2.2. 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 isoforona⁷².



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.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
13a	547	520(h),553	250	150
13b	587,621(h)	598(h),637	1100	565
13c	633	646,726(h)	2200	1090
14d	622	632	720	380
14a	582(h),609	590(h),622	2750	1480
14b	606	624	4250	2230
14c	614	626	5540	2840

Tabla 3. 6. Longitudes de onda de los máximos de absorción e hiperpolarizabilidades medidas en disolución de CH₂Cl₂ 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 CH₂Cl₂ 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 conjugada⁷³, como se ve en la Figura 3. 10.

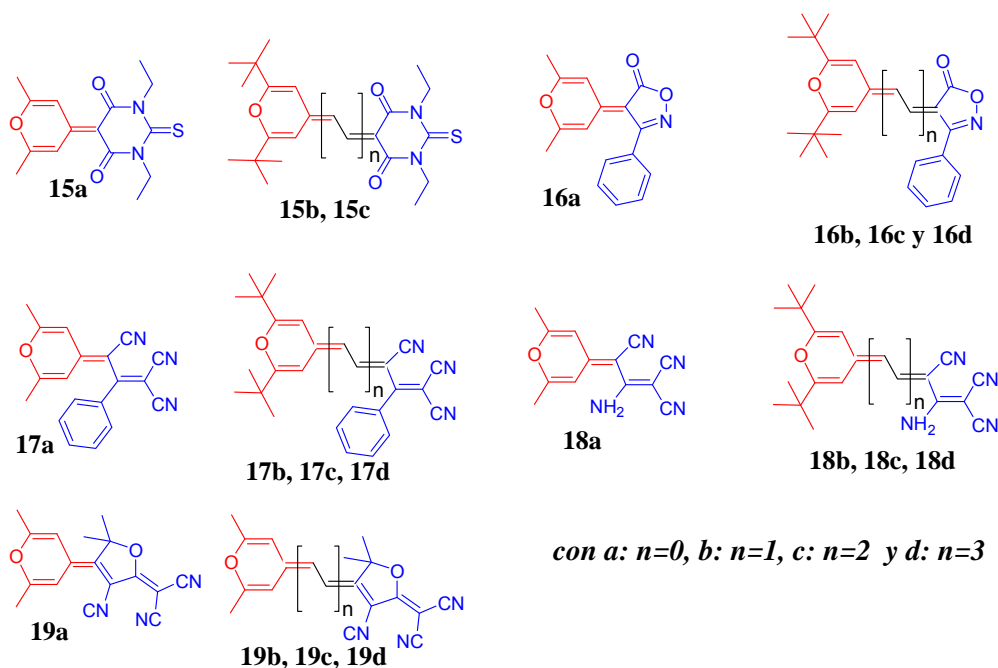


Figura 3. 10. Estructuras químicas de los compuestos con dadores derivados del grupo pirano.

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.

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 señal armónica 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, poniéndose de manifiesto las limitaciones del pirano como dador.

3.2.3.2. Como espaciador

En la siguiente serie de compuestos, el grupo piranilideno al que se une un grupo aceptor 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-transparencia⁷⁴. 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.

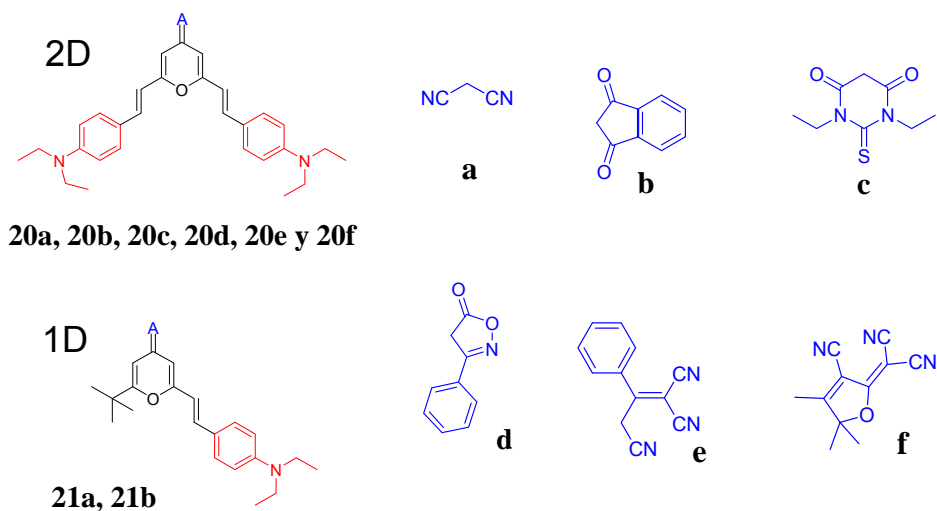


Figura 3. 11. Estructuras químicas de los compuestos con grupo espaciador pirano

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 . En las moléculas 2D puede haber componentes del tensor de segundo orden importantes que no sean paralelas al

momento dipolar μ , por lo que mediante EFISH no se tiene una caracterización completa de la no linealidad molecular.

Los resultados de absorción y los valores de $\mu\beta$ se recogen en la Tabla 3. 8. Todos los compuestos muestran solvatocromismo positivo. 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 tricianofurano 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 tricianofenilo como grupo aceptor 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	<i>990</i>
20b	526	535	1570	<i>1010</i>
20c	530, 598(h)	541, 618(h)	1500	<i>945</i>
20d	533	540	2300	<i>1455</i>
20e	589	598	3000	<i>1700</i>
20f	649	654	2200	<i>1045</i>
21a	478	498	890	625
21b	520	533	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 homólogas 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.

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. También en este grupo se han estudiado estructuras 1D y 2D⁷⁵.

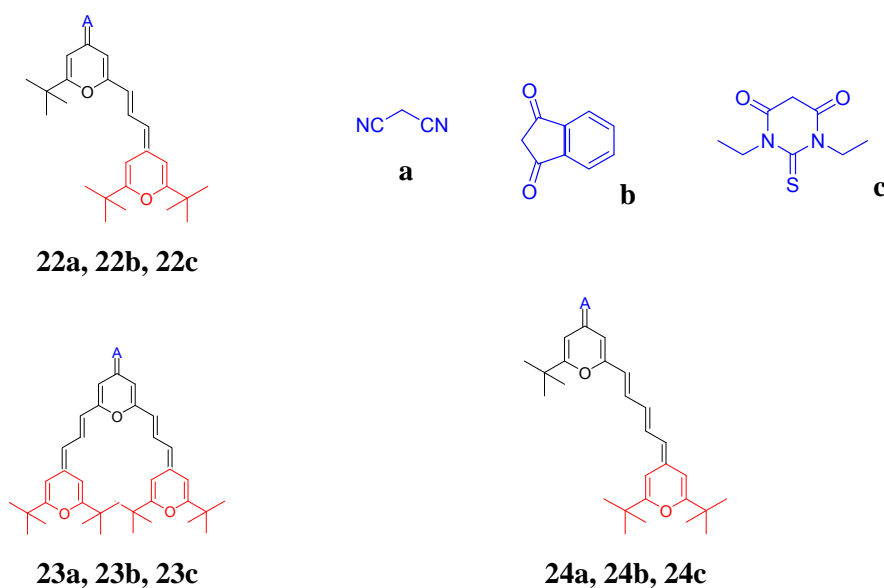


Figura 3. 12. Estructuras químicas de los compuestos con grupo dador y espaciador pirano.

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 relevante, los valores de $\mu\beta(0)$ para los compuestos **22**, serán únicamente aproximados. La geometría de 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. El paso a la estructura 2D no supone una mejora clara de la respuesta ONL. Excepto para el aceptor tiobarbitúrico, donde el cambio de geometría sí que aumenta aproximadamente un 30% el valor $\mu\beta$, en los otros dos casos los resultados son peores.

	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 grupos pirano como dador y aceptor.

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.

La dificultad para racionalizar los resultados obtenidos procede seguramente del carácter bidimensional de la no linealidad de estos compuestos. Los cálculos realizados por el grupo del Prof. Garín, mediante CPHF y TDDFT^{74,75} revelan la importancia de los valores de las componentes β_{zzz} “diagonal” y β_{zzy} “off-diagonal”. Se pone por tanto de manifiesto la conveniencia de realizar otro tipo de medidas que dan acceso a otras componentes del tensor hiperpolarizabilidad.

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: dietilnilina, terbutilpirano y ditiol, y dos aceptores: tiobarbitúrico y diciano^{68a)}. Se han agrupado los compuestos medidos 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.

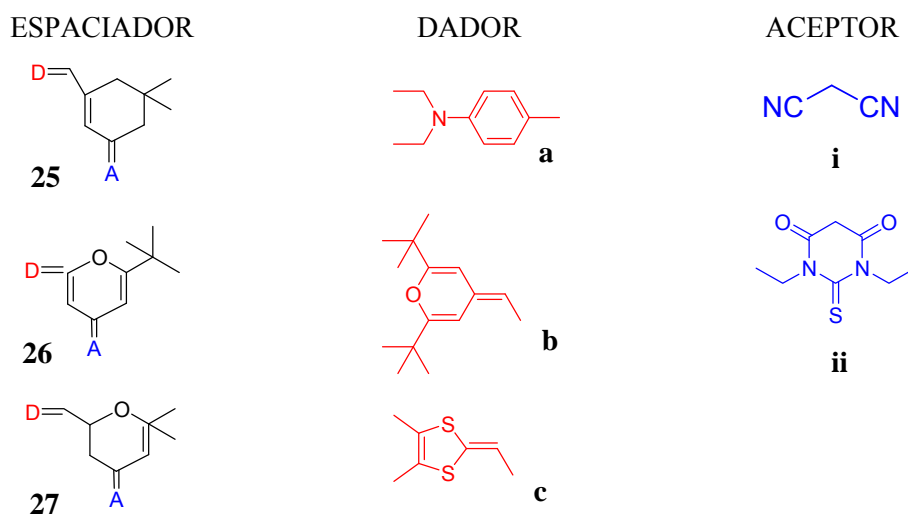


Figura 3. 13. Estructuras de los compuestos con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano.

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.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ 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 CH₂Cl₂ de los compuestos con espaciadores isoforona, pirano y dihidropirano

Todos los compuestos presentan solvatocromismo positivo. Los cromóforos con isoforona (**25**) muestran un desplazamiento a menores energías del máximo de absorción respecto a los que contienen espaciadores derivados del pirano (**26** y **27**) en ambos disolventes. Entre estos últimos el espectro de los cromóforos con dihidropirano (**27**) muestra a su vez un desplazamiento batocrómico respecto al de los compuestos **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, la modificación del espaciador pirano no se tradujo en un aumento relevante de la respuesta no lineal, observándose distinta tendencia en función del aceptor.

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.

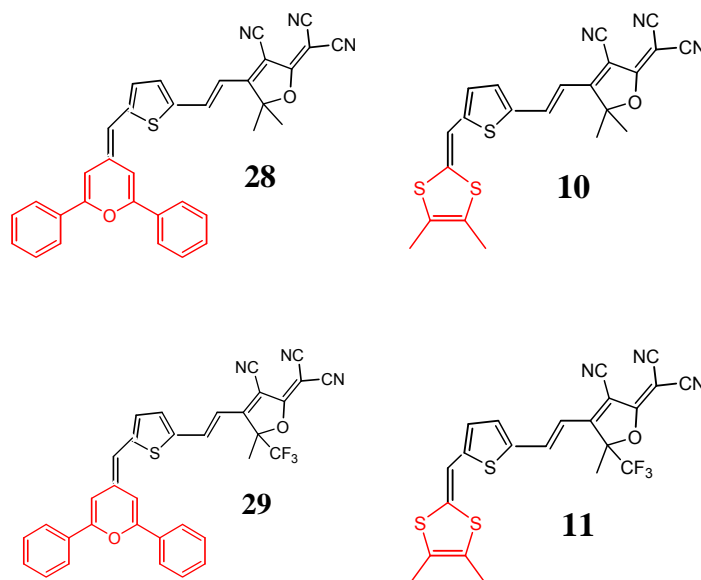


Figura 3. 14. Estructuras químicas de los compuestos con espaciadores tiofeno, diferentes grupos dadores y aceptores e igual longitud de cadena.

Como se puede observar, algunas de estas estructuras (**10** y **11**) formaban parte del estudio presentado en el apartado 3.2.2.

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 3.2.2.1. 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 ONL⁷⁶. En cuanto a los grupos dadores, tendremos, difenilpirano y ditiol por ahora.

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 tricianofurano, **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 solvatochromismo 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**.

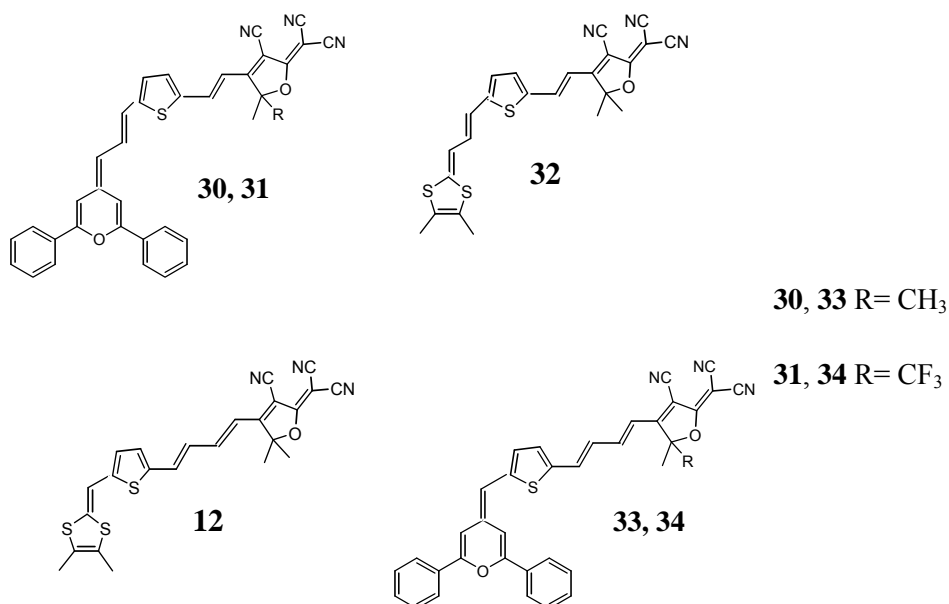


Figura 3. 15. Estructuras químicas de los compuestos con espaciador tiofeno con la cadena poliénica alargada a ambos lados del mismo.

	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	4050
31	845	857-951	35000 ^a	6040
32	719	691	5600	2100
12	716	-	12080	4470
33	734	703	17300 ^a	6000
34	827-903	842-944	37000 ^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 los casos **31** y **34** donde mayor corrección se debe hacer. Por otra parte, la proximidad de la absorción del compuesto a la longitud de onda del segundo armónico (954 nm). tiene como consecuencia una respuesta ONL muy grande, aumentada por resonancia. Habitualmente, esto se corrige utilizando el modelo a 2 niveles y la longitud del máximo de absorción, lo que permite calcular el coeficiente estático $\beta(0)$. Sin embargo, esta corrección no permite obtener valores fiables en casos como el que nos ocupa, en el que a la longitud de onda del segundo armónico el compuesto presenta una absorción muy grande ($\epsilon \approx 6.6 \text{ l mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)

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 tricianofenilo. 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.

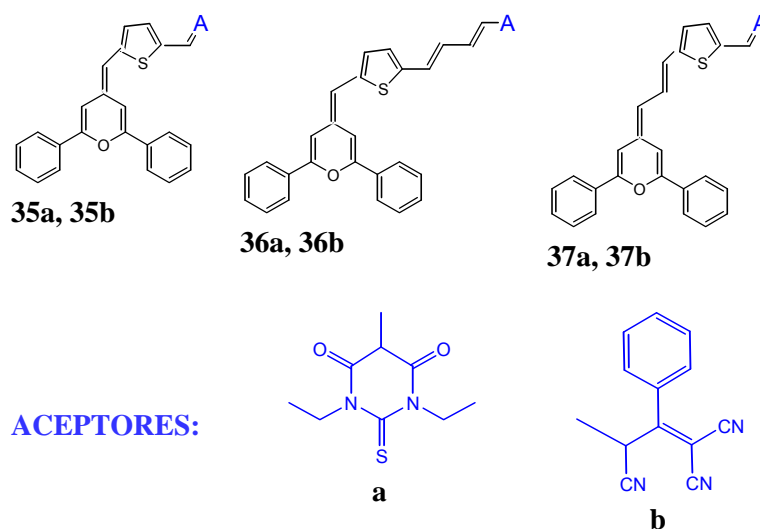


Figura 3. 16. Estructuras químicas con espaciador tiofeno y alargamiento de la cadena poliénica a ambos lados del mismo, que contienen difenilpirano como grupo dador.

	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	λ_{\max} (DMSO)	$\mu\beta$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)	$\mu\beta(0)$ (x10 ⁻⁴⁸ esu)
35a	644	646	1380	670
35b	676	677	2900	1260
36a	688	696	3350	1400
36b	731	726	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.

El solvatocromismo es positivo para todos los compuestos aunque 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.

3.3. Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes del estudio de la respuesta ONL 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 dio como resultado una buena concordancia de los valores de $\mu\beta(0)$ en compuestos que contienen el grupo azobenceno. 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 sustituyentes revelan los beneficios de aumentar la fuerza de los grupos dador y aceptor en este tipo de estructuras. Por otra parte, la formación de estructuras 2D, a través del 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, el alargamiento de la cadena espaciadora 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. Por otra parte, se ha confirmado que, en general, el carácter proaromático, tanto del grupo dador como del aceptor, introducen una considerable mejora en las propiedades.

La incorporación del grupo tiazol ha dado como resultado una serie de merocianinas que se sitúan en la zona RHS de la curva de Marder. El alargamiento de la cadena en estos compuestos los sitúa progresivamente más cerca de la región D alcanzando valores negativos de $\mu\beta$ muy elevados. Por otra parte, la sustitución por diferentes grupos dadores, permite modular la respuesta ONL obteniendo sistemas que se situarían en la región B/C de la curva. En el estudio de la influencia de la morfología del espaciador, se ha visto que la introducción de ciclos en la cadena para mejorar la estabilidad frente a degradaciones termo o fotooxidativas, no supone en general, un incremento de la respuesta, habiendo observado distintas tendencias al utilizar un grupo tiofeno (disminuye $\mu\beta$) o la isoforona que 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. El uso del espaciador dihidropirano, que sería una especie intermedia entre las dos últimas, no ha mejorado la respuesta ONL respecto al 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, el tricianofurano sustituido con trifluorometileno es el que mejores resultados ofrece, aunque en las merocianinas con 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. En el estudio de merocianinas con tiofeno en el espaciador, para los compuestos en los que el espaciador se alarga por el lado del aceptor, se encontró la mayor respuesta ONL positiva. 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 han preparado Policarbonatos de cadena lateral con algunos de estos compuestos, concretamente con el **28** que contiene difenilpirano y tricianofurano.

Capítulo IV

Películas delgadas de azopolímeros con piperacina

En este Capítulo de la memoria se describirán las propiedades ópticas lineales y no lineales de películas delgadas preparadas a partir de varios azopolímeros cristal líquido, con diferentes grupos dadores y diferente contenido en azocromóforo. 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 térmicos como de irradiación con luz, siguiendo la evolución de dichas propiedades para investigar 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 estudiará 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 temporal como térmica de la señal de segundo armónico.

Comenzaremos por presentar 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 de seis metilenos. A lo largo de este trabajo se hará referencia a este material como Pol-PZ-CN. A efectos comparativos de algunos comportamientos, 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 pobre 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 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 como decíamos.

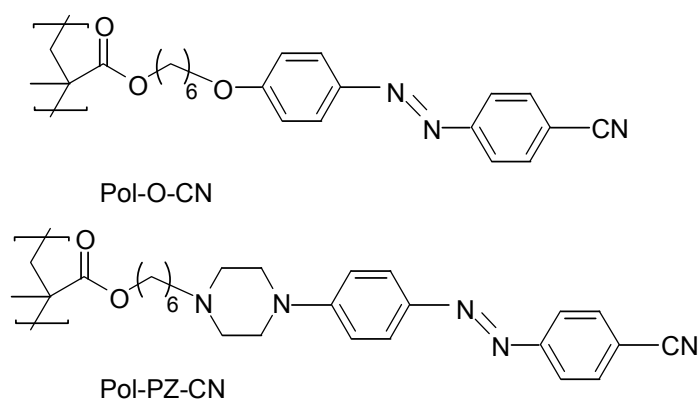


Figura 4. 1. Estructuras químicas de los azopolímeros del estudio

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 permite esperar una 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 el Pol-O-CN sí que llega a dicho estado.

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 termogravimétrica.

^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 amorfo.

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

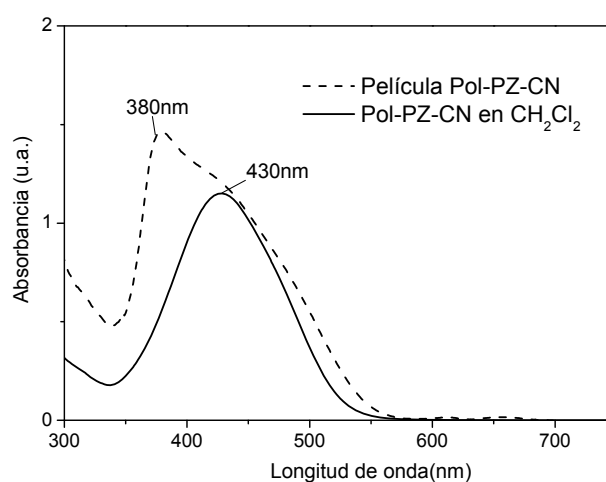


Figura 4. 2. Espectros de absorción del polímero Pol-PZ-CN en disolución de diclorometano y en forma de película recién preparada, en incidencia normal con luz no polarizada.

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 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 máximo en la zona de alta energía) con una presencia importante de agregados tipo H, descritos en el Capítulo I⁴⁸. 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 energías⁷⁷. 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.

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 reproduce bien los datos experimentales. Esto ha sido utilizado por varios autores^{77(d)e)} para analizar cualitativamente la evolución de la banda de absorción cuando las películas son sometidas a diferentes tratamientos que modifican la agregación.

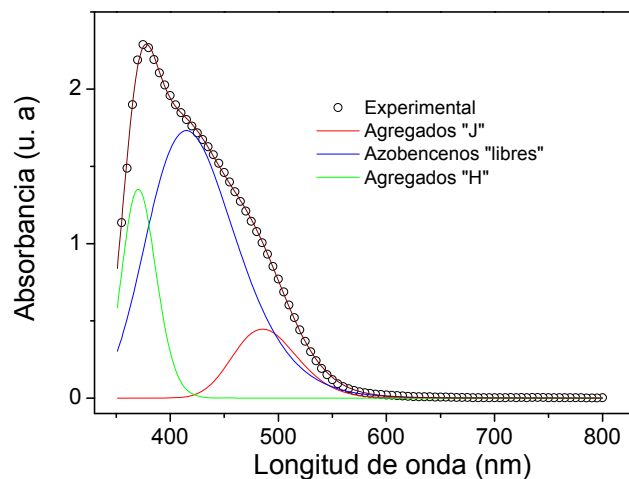


Figura 4. 3. Posible deconvolución del espectro de absorción de una película recién preparada.

En la Figura 4. 4 se presenta el espectro de absorción, a modo comparativo, 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 muestra su máximo de absorción desplazado hacia el azul. Esa absorción es propia de los compuestos tipo azobenceno como se describió en el apartado 1.2.3.5. (ver Figura 1. 12).

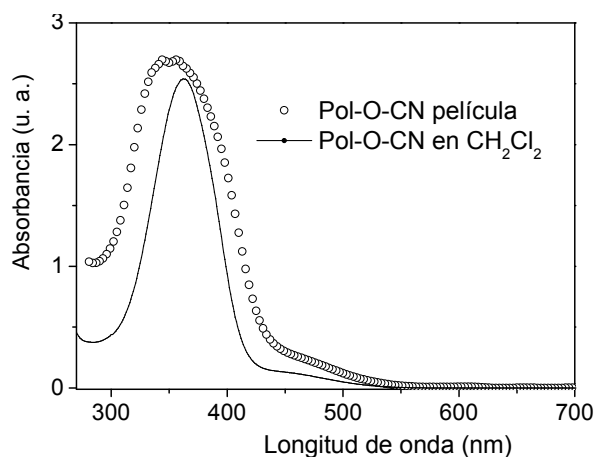


Figura 4. 4. Espectros de absorción del polímero Pol-O-CN en disolución de diclorometano, y en forma de película recién preparada, obtenidos en incidencia normal con luz no polarizada.

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.

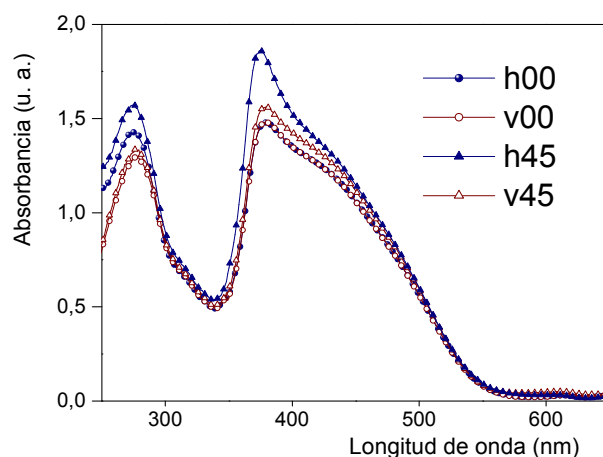


Figura 4. 5. Bandas de absorción para la película Pol-PZ-CN recién preparada. (00: Incidencia normal. 45: Incidencia 45°. v: Polarización del haz incidente vertical. h: Polarización del haz incidente horizontal).

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^{77c)}:

$$DO_{\theta} = DO_0 [(1 - (1/n^2) (\sin^2 \theta))]^{-0.5}$$

donde, n es el índice de refracción del polímero, y DO_0 y DO_{θ} son las densidades ópticas en incidencia normal y para el ángulo de incidencia en cuestión (45° en este caso). Una vez llevada a cabo la corrección, las bandas en incidencia oblicua siguen siendo más intensas que para incidencia normal, lo que sugiere cierta anisotropía fuera de plano en la película de partida. 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.

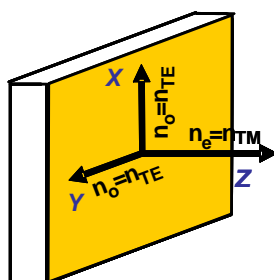


Figura 4. 6. (Figura 2.6) Definición en los ejes de la película de las direcciones de polarización de los modos de transmisión.

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.

Estas medidas confirman que las muestras recién preparadas de Pol-PZ-CN son isotrópicas en el plano de la película, con $n_x = n_y = n_o$, mientras que la componente $n_z = n_e$ 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, cuyos valores se han de incluir en la determinación de los coeficientes no lineales de las películas. A partir de las medidas de índices de refracción a 633, 780 y 1306 nm y utilizando la ecuación de Sellmeier:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B}$$

se han obtenido los valores de n a las longitudes de onda requeridas para ambos polímeros.

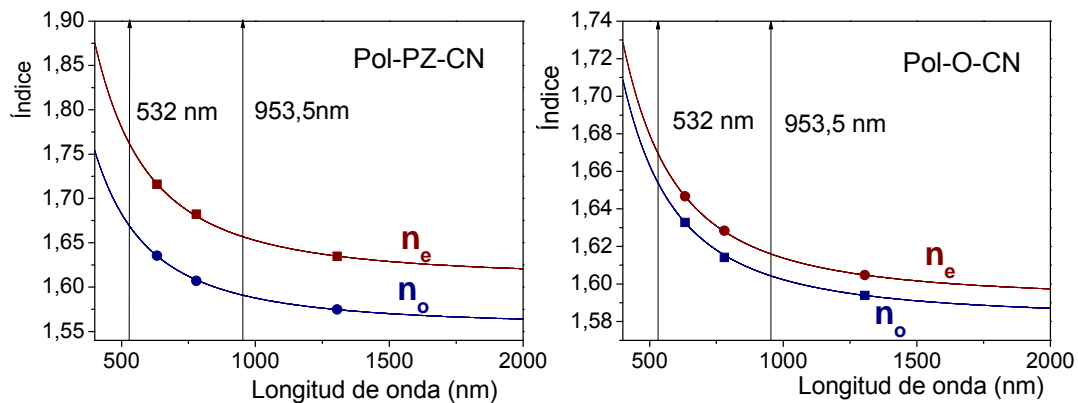


Figura 4. 7. Dispersión de los índices eléctrico y magnético para las películas de Pol-PZ-CN y Pol-O-CN.

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 en general, y las propiedades cristal líquido en particular, tienen un impacto significativo en el grado del orden polar que se establecerá a posteriori mediante el poling térmico. Como ya se ha mencionado, diversos trabajos apuntan a 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 mejor orden polar.

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 (poling eléctrico) 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 la evolución con la temperatura de los espectros de absorción 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.

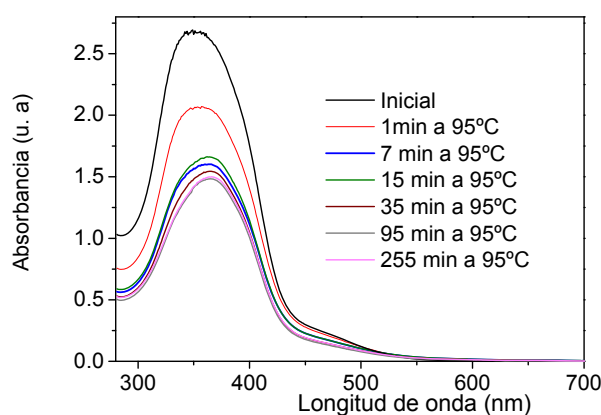


Figura 4. 8. Bandas de absorción para una película de Pol-O-CN bajo tratamientos térmicos, en incidencia normal y con luz no polarizada.

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.

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.

La representación de la evolución de la birrefringencia con el tiempo de calentamiento se expone en la Figura 4. 9a). 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. 9b) 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)

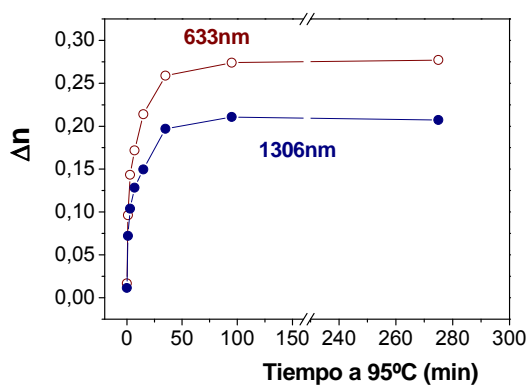


Figura 4. 9a). Evolución con el tiempo de calentamiento de la birrefringencia fuera de plano de la película de Pol-O-CN.

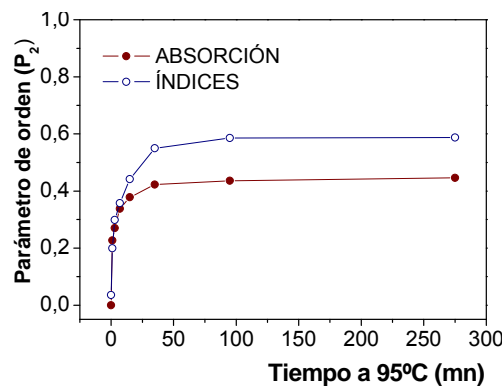


Figura 4. 9b). Evolución con el tiempo de calentamiento del parámetro de orden para la película Pol-O-CN calculado a partir de datos de absorción y de índices de refracción.

A la vista de la Figura 4. 9b), 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 isotrópico, el valor de P_2 obtenido mediante ambos métodos sería de nuevo subestimado.

En el caso de Pol-PZ-CN el tratamiento térmico también conduce a la disminución de la absorción óptica de las películas, tal y como se muestra en la Figura 4. 10.

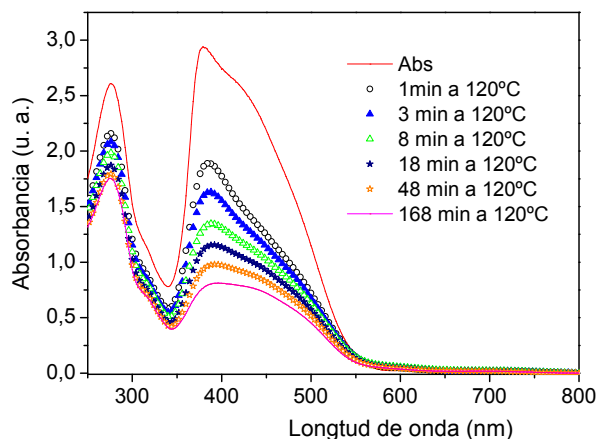


Figura 4. 10. Bandas de absorción en incidencia normal con luz no polarizada, para la película Pol-PZ-CN bajo tratamiento térmico.

El comportamiento de este polímero es similar al de Pol-O-CN en cuanto a que los cromóforos se van colocando de forma perpendicular a la superficie de la película al transcurrir el tiempo de calentamiento. 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 en profundidad 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 esméctica. 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. 11 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.

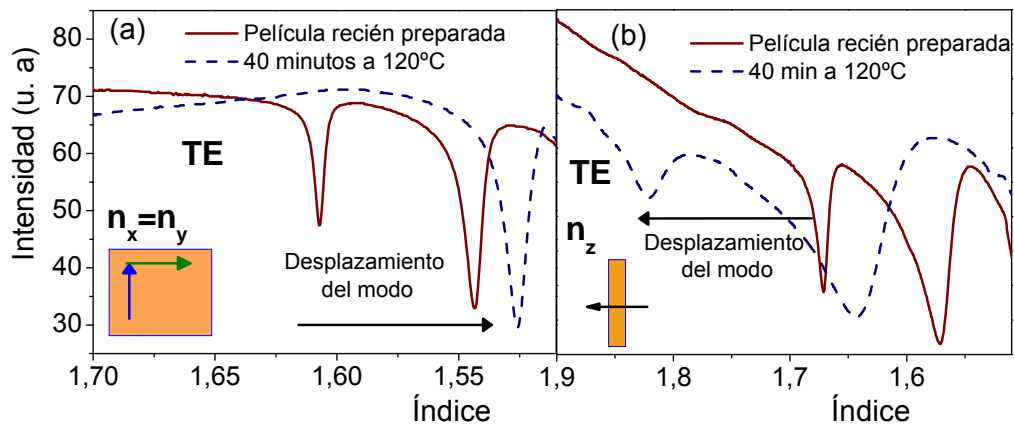


Figura 4. 11. Modos de transmisión de luz eléctrico TE (a) y magnético TM (b) en una película recién preparada y sometida a un calentamiento a 120°C durante 40 minutos.

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.

En la Figura 4. 12 se muestra la evolución de la birrefringencia a 120°C (para 633 y 1306 nm) y 150°C (para 633 nm).

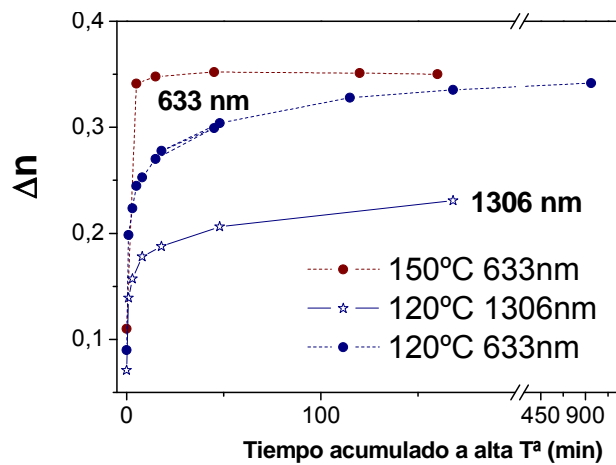


Figura 4. 12. Evolución, con el tiempo de calentamiento, de la birrefringencia fuera de plano de la película de Pol-PZ-CN.

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.

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. 13.

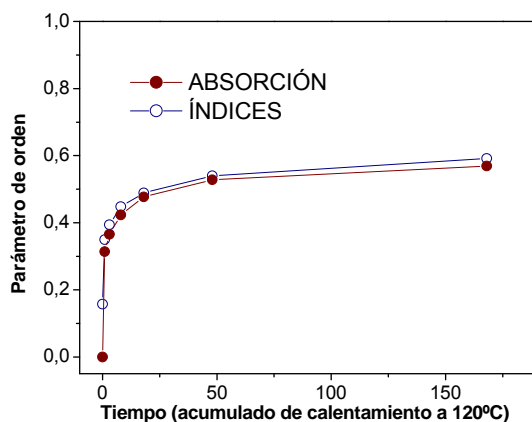


Figura 4. 13. Evolución con el tiempo de calentamiento del parámetro de orden para la película Pol-PZ-CN calculado a partir de datos de absorción y de índices de refracción.

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. El máximo de absorción para esta estimación se ha situado en 390 nm, siendo ésta 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 del material global. En estas películas de Pol-PZ-CN, el envejecimiento con los tratamientos térmicos resulta mucho menos visible manteniéndose razonablemente transparentes durante más tiempo que en el caso del Pol-O-CN.

Para terminar con el estudio de la anisotropía inducida térmicamente señalaremos 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. 10, 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. 14 para una muestra calentada hasta alcanzar $\Delta n \approx 0.35$.

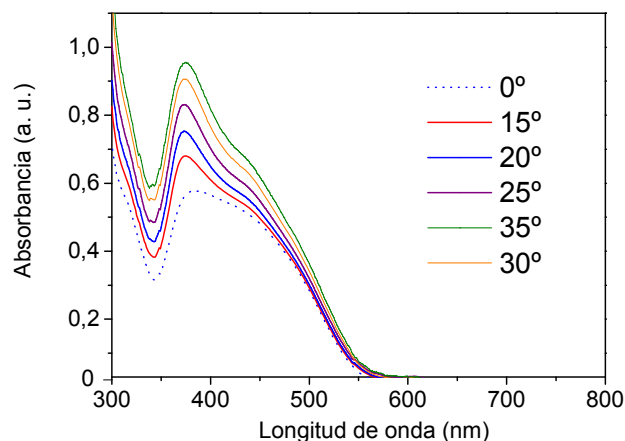


Figura 4. 14. Espectros de absorción, para diferentes ángulos de incidencia, de una película de Pol-PZ-CN calentada hasta inducir Δn máxima fuera de plano.

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 nos centramos ahora en el espectro de absorción medido 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. 15.

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 a que la agregación se potencia a altas temperaturas, colocándose los agregados preferentemente en la dirección perpendicular a la superficie de la película. El peso relativo del área de la banda asignada a los agregados H, es claramente mayor que antes del tratamiento térmico de lo que se deduce que la película está en un

desarrollado estado de agregación. Por otra parte, puede destacarse, que 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 tesis⁷⁸.

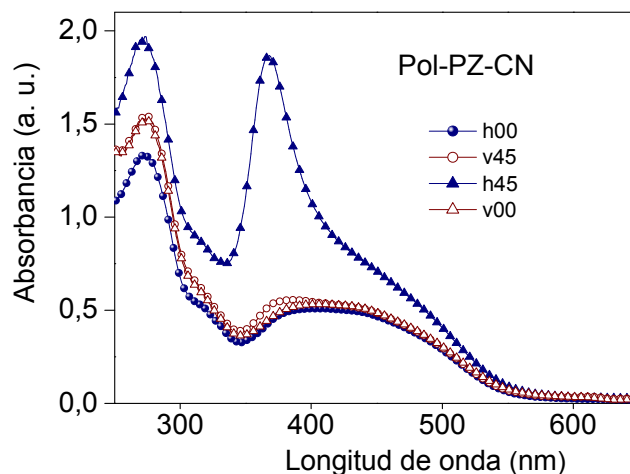


Figura 4. 15. Espectros de absorción de una película de Pol-PZ-CN en incidencia normal y a 45° para dos polarizaciones mutuamente perpendiculares de la luz incidente.

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 la presencia de los mismos se pone de manifiesto en 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 100 nm 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. 16.

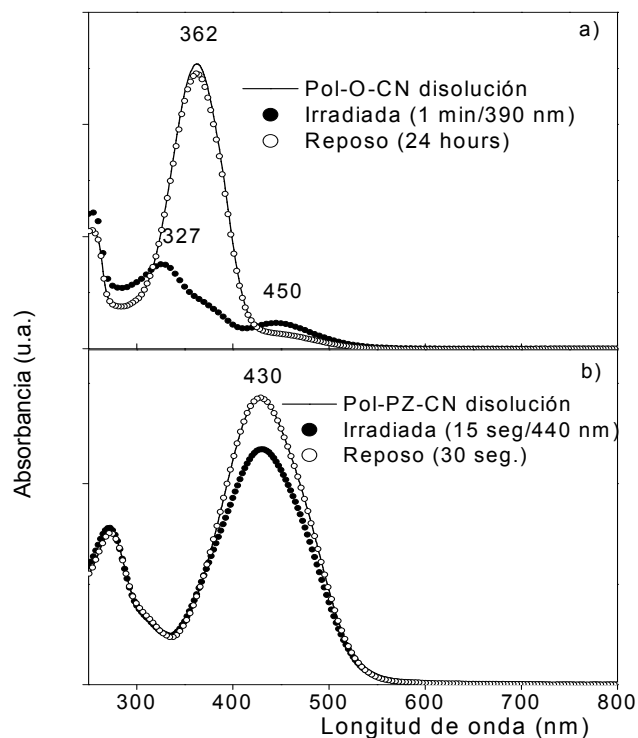


Figura 4. 16. Espectros de absorción para disoluciones Pol-O-CN (a) y Pol-PZ-CN (b), recién preparadas, tras ser irradiadas y tras un tiempo de reposo.

La fotoisomerización de 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 debido 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 identifica 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. 16b), 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 sustituyente dador en el azobenceno, el tiempo de vida medio de los isómeros *cis* disminuye^{38, 79}. Hay que decir que la disminución de absorción que se observa en la

Figura 4. 16 b) podría en realidad ser mayor, dado que la recuperación de la banda es muy rápida y no se han realizado medidas in situ para acortar el intervalo de tiempo entre la irradiación y la medida de los espectros de absorción. Con esta medida, simplemente se quiere poner de manifiesto la rapidez de la evolución característica de los *pseudoestilbenos*.

En lo referente a la irradiación con luz en las películas de Pol-O-CN el comportamiento de la banda de absorción es muy similar al que se da en disolución, y ha sido descrito por varios autores^{27, 80}.

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°, como se muestra en la Figura 4. 17, que se relaciona con la ruptura de agregados. El uso de luz UV para romper agregados de azobencenos ha sido ampliamente descrito en la literatura^{77a),b)} y se basa en que los ciclos de fotoisomerización *E-Z* de los azocromóforos destruyen la fase agregada separando los grupos azo.

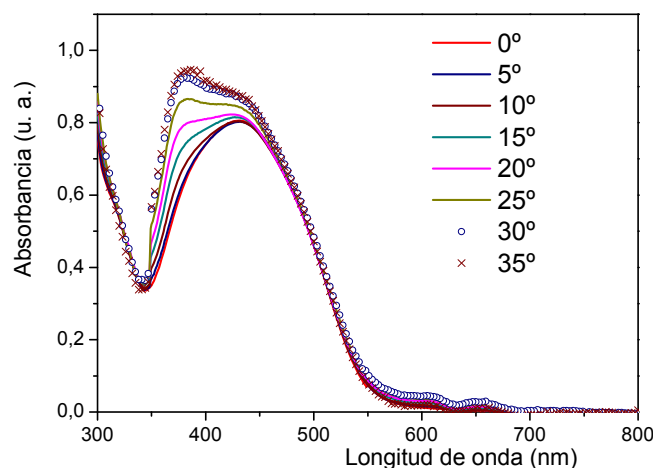


Figura 4. 17. Espectros de absorción para la película de Pol-PZ-CN “annealed” y posteriormente irradiada.

En la Figura se observa que en incidencia normal ha “desaparecido” el pico en 380 nm pero es evidente que aún hay bastante material agregado, que se hace más patente cuanto mayor es el ángulo de incidencia de la luz de medida.

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

El resultado de estas irradiaciones se puede observar en ambas Figura 4. 18 a) y b).

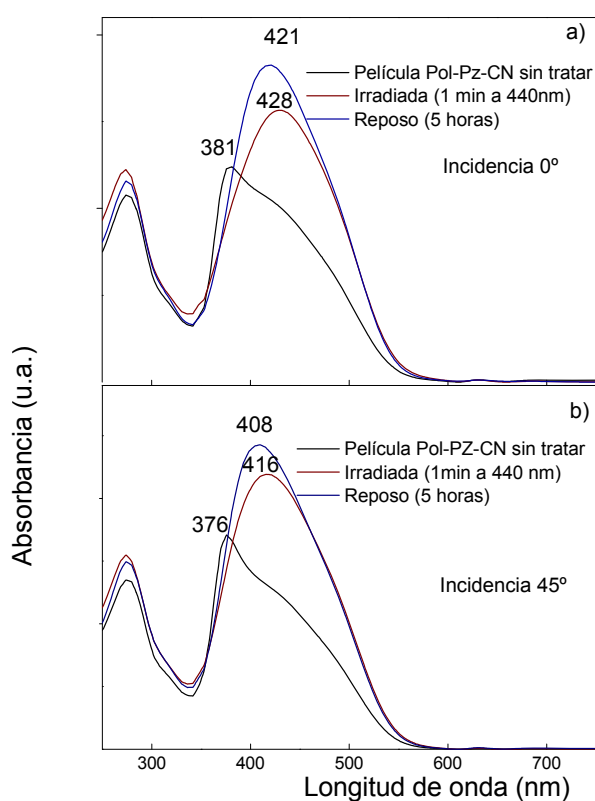


Figura 4. 18. Espectros de absorción para la película de Pol-PZ-CN con luz no polarizada, en incidencia 0° (a) y 45° (b) irradiada y en reposo.

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, sin embargo, con 440 nm el fenómeno es rápido y conduce a resultados muy reproducibles.

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.

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. 19 para luz no polarizada en incidencia normal y oblicua.

Como se puede ver en dicha Figura, 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.

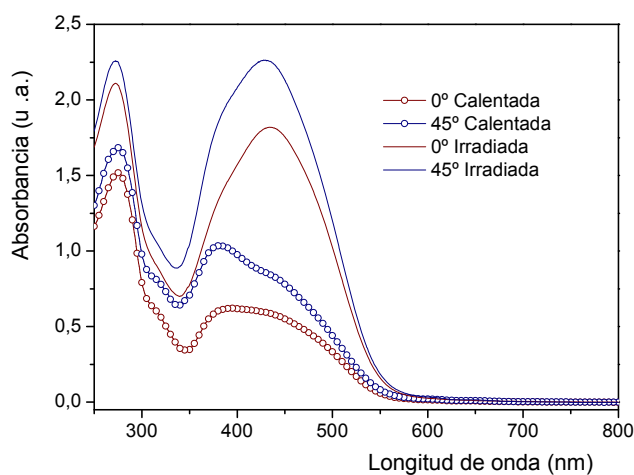


Figura 4. 19. Espectros de absorción en incidencia normal y oblicua para una película de Pol-PZ-CN calentada hasta máxima Δn e irradiada a posteriori.

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 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 de las películas tras 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.

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 ópticamente 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°). Se definen los ejes de la película y la dirección de irradiación de la manera que se expone en la Figura 4. 20.

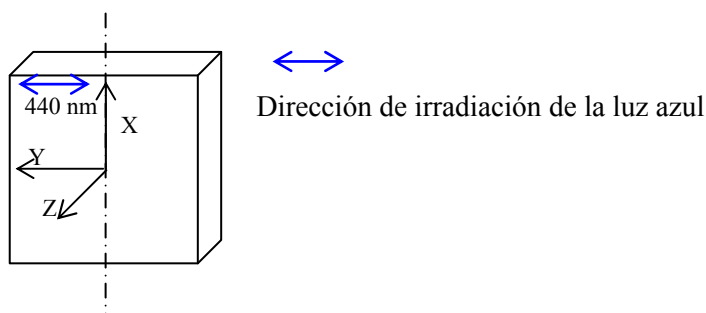


Figura 4. 20. Esquema donde se muestra la dirección de irradiación con luz de 440 nm respecto a los ejes de la película.

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. 21. La dirección de polarización horizontal (h), coincidiría con el eje Y, y la vertical (v) con el eje X de la Figura 4. 20.

Como se puede observar en la Figura 4. 21 se ha conseguido un considerable dichroísmo en el plano mediante este proceso, aunque se sigue observando tendencia homeótropa, ya que la absorción a 45° es mayor que en incidencia normal.

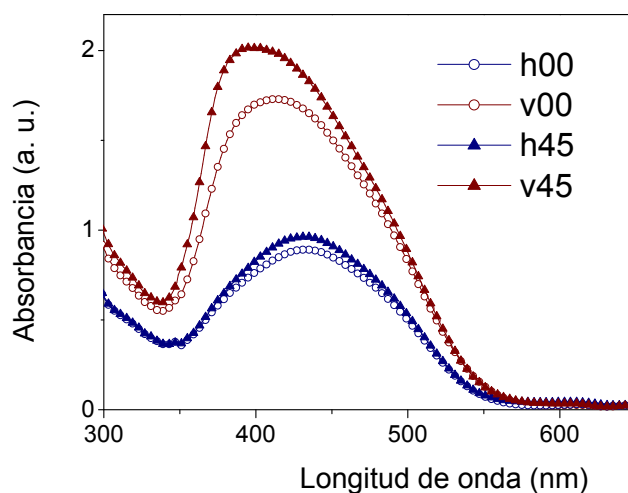


Figura 4. 21. Espectros de absorción de las películas de Pol-PZ-CN irradiadas con luz polarizada horizontal.

La medida de los índices de refracción de las películas irradiadas y en la situación correspondiente a la Figura 4. 21 dio como resultado: $n_x= 1.74$; $n_y= 1.64$; $n_z= 1.72$. Se observa que el índice 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 + 30 seg a 120°C) que conduce a la alta anisotropía en el plano, se muestra en la Figura 4. 22.

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.

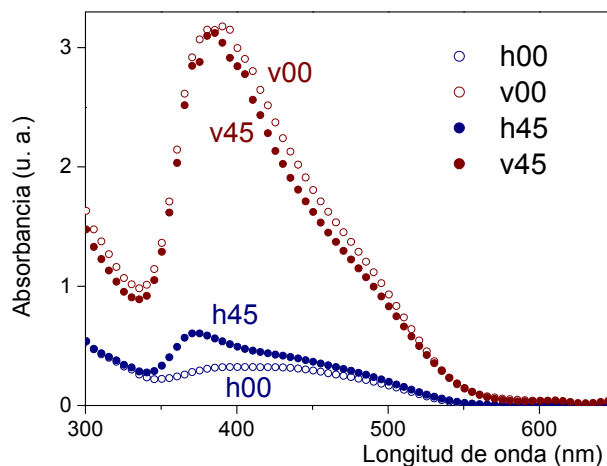


Figura 4. 22. Espectros de absorción de las películas de Pol-PZ-CN con máxima birrefringencia en el plano.

También hay que resaltar que un valor de Δn en el plano suficientemente grande ($n_x > n_z$) es un requisito necesario para que se produzca efecto termotrópico 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, calentando la muestra 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 T_p , entre $10\text{-}15^{\circ}\text{C}$ por debajo de ese nivel, puesto que la película se va a mantener durante al alrededor de 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 previamente irradiadas con luz azul, elevar tanto la temperatura conducía a una disminución de la señal.

En la Figura 4. 23 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.

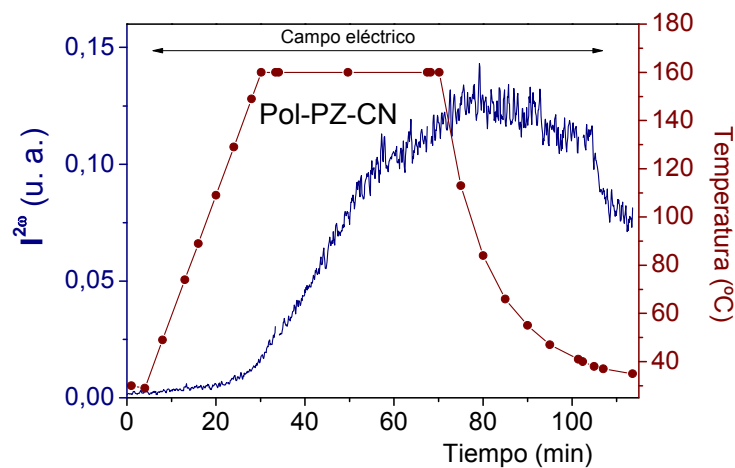


Figura 4. 23. Seguimiento in-situ de la intensidad del segundo armónico generada a durante el poling térmico de una película de Pol-PZ-CN recién preparada. La luz fundamental con polarización P^0 incide con un ángulo de 40° sobre la película.

A modo comparativo se muestra también el perfil de poling para las películas de Pol-O-CN en la Figura 4. 24. Como se puede ver, la pendiente inicial es más abrupta en este caso, la intensidad de la señal del segundo armónico se eleva más rápidamente. Esto tiene relación con la menor incidencia de la agregación en el caso del Pol-O-CN, y se comentará más adelante. 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 relajación⁸¹.

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^ω y S^ω . 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^ω mientras que del ajuste de la curva medida con polarización P^ω , que depende de ambos coeficientes, puede obtenerse el d_{33} , conocido d_{31} .

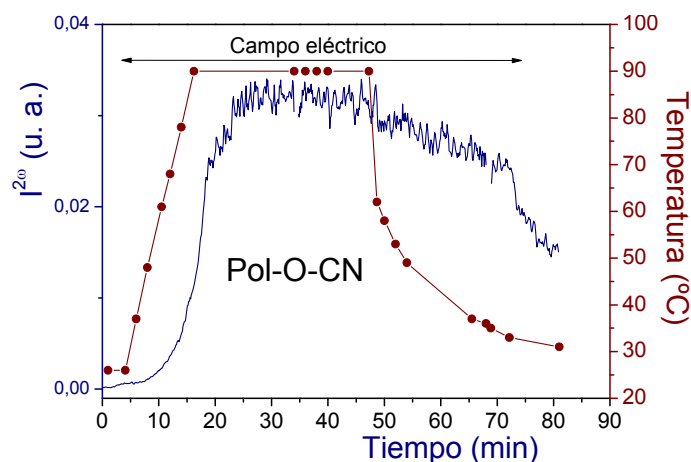


Figura 4. 24. Seguimiento in-situ de la intensidad del segundo armónico generada a 40° de incidencia durante el poling térmico de una película de Pol-O-CN recién preparada.

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.

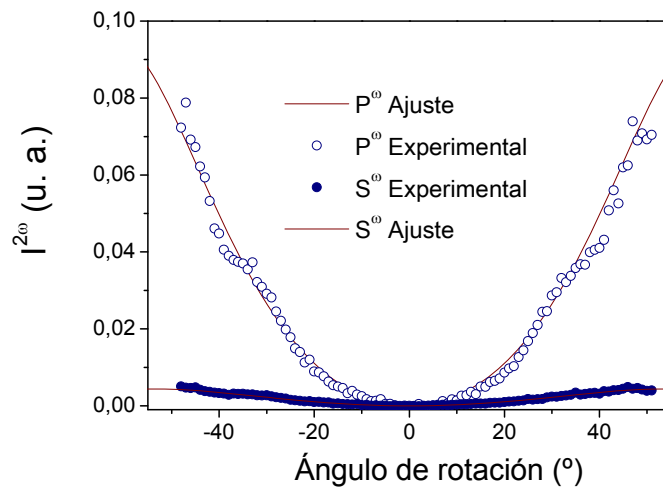


Figura 4. 25. Franjas de Maker obtenidas mediante poling térmico habitual, para polarizaciones P^0 y S^0 de la luz de excitación para la película de Pol-PZ-CN.

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. 26 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 para un ángulo de incidencia de 40° :

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

Este coeficiente es proporcional a la intensidad detectada para excitación P^0 . En la Figura se ha representado el cuadrado del coeficiente normalizado al valor correspondiente al poling reciente (2 horas). En la gráfica han considerado los resultados obtenidos para varias películas.

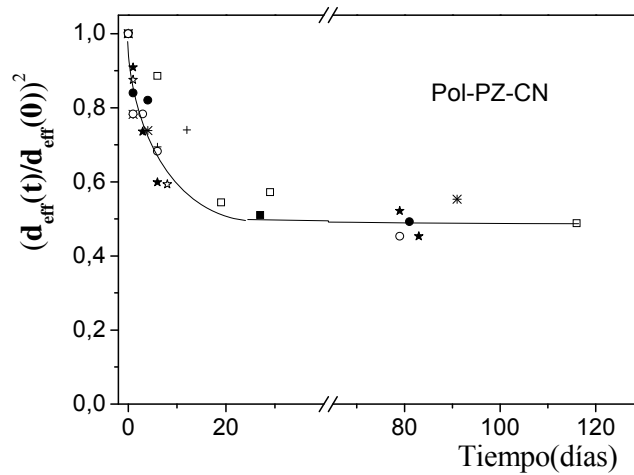


Figura 4. 26. Evolución con el tiempo de la respuesta ONL para varias películas de Pol-PZ-CN normalizado al valor medido aproximadamente 2 horas después de apagar el campo eléctrico.

Como se puede observar, al cabo de 3 semanas se tiende a un valor estable, que permanece esencialmente constante varias semanas después del poling. Por el contrario, en 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 del orden polar inducido de ambos polímeros. Para ello, se mide la señal de segundo armónico 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. 27, 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.

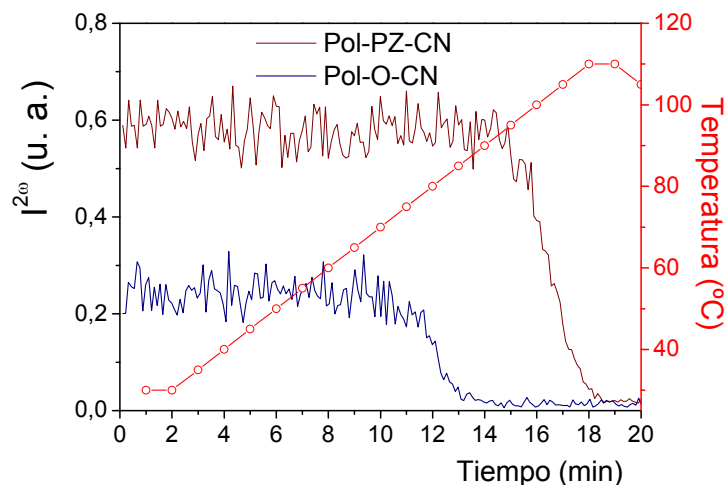


Figura 4. 27. Evolución con la temperatura de la intensidad del segundo armónico para las películas de Pol-O-CN y Pol-PZ-CN.

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. (imprecisión $\pm 15\%$)

Los valores de los coeficientes del Pol-PZ-CN, como se puede extraer de la Tabla, son algo superiores para las películas delgadas que para las de mayor espesor, lo que

puede ser debido a que los cromóforos en la película delgada se encuentran más accesibles para ser orientados por el campo eléctrico, que sería más uniforme en la delgada.

Un primer hecho que puede resaltarse es el cociente d_{33}/d_{31} obtenido, claramente mayor que 3, lo que habitualmente se asocia a un elevado orden polar (mayor que el que se alcanza en polímeros amorfos con condiciones de campo como las usadas en este trabajo). Este resultado, que se atribuye al hecho de que los polímeros sean cristales líquidos, en los que se alcanzan situaciones muy anisótropas, será discutido con más detalle al analizar la respuesta ONL de películas preirradiadas.

A la vista de los coeficientes no lineales, se observa que la respuesta de Pol-PZ-CN es mayor que la de Pol-O-CN. Es un resultado esperado, teniendo en cuenta la respuesta molecular previamente analizada, donde el valor de $\mu\beta$ era claramente inferior para Mon-O-CN que para el cromóforo con piperacina. 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 de los d_{33} obtenidos experimentalmente 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 el modelo de dipolos orientados (gas rígido orientado), tal y como se vio en el Capítulo I.

Calcularemos estos valores mediante la expresión (C. I.) E. 43: $d_{33} = 1/2(N\beta_{zzz}^* \langle \cos^3 \theta \rangle)$ (siendo, β_{zzz}^* la hiperpolarizabilidad microscópica incorporando los factores de campo local y $\langle \cos^3 \theta \rangle$ el promedio orientacional de $\cos^3 \theta$, que está relacionado con los parámetros de orden polar (ver Apéndice C), con θ el ángulo que forman el cromóforo y la dirección de poling).

Podemos comparar la estimación del valor máximo de d_{33} que alcanzarían teóricamente, conociendo el momento dipolar de ambas moléculas (6 D para el cromóforo con grupo dador O, y aproximadamente $9D^{63}$, para el cromóforo con

piperacina). Los factores de campo local definidos en el Capítulo I se estiman en 4.6 y podemos calcular el número de moléculas por unidad de volumen en la película. Tomamos como densidad aproximada de los polímeros 1.1 g/cm^3 , dado que la del PMMA es 1.18 g/cm^3 , y existen datos publicados para un sistema similar PMMA/DANS⁸², de 0.98 g/cm^3 . Con esos valores, se tendrían unos coeficientes d_{33} máximos (suponiendo un orden polar perfecto, es decir, $\langle \cos^3 \theta \rangle = 1$) de 140 y 30 pm/V para Pol-PZ-CN y Pol-O-CN, respectivamente.

En polímeros amorfos orientados con campo, donde toda la anisotropía inducida se asocia al orden polar, es habitual hacer una estimación de éste a partir de medidas de absorción o de índices de refracción, que proporcionan realmente el valor de P_2 , el parámetro de orden axial. En nuestro caso, la anisotropía que se mide en la zona orientada con campo en ambos polímeros es similar ($\Delta n \approx 0,2$), lo que podría asociarse con grados parecidos de orden polar, luego el término $\langle \cos^3 \theta \rangle$ sería equivalente en los dos casos. Por tanto, el cociente que se debería obtener entre los d_{33} de ambos polímeros sería, como en el caso de los valores máximos, mayor que el obtenido experimentalmente.

Esta aparente inconsistencia desaparece 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, sobre todo en el caso del Pol-PZ-CN.

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, el valor que alcanza dicha birrefringencia en las zonas orientadas con campo es de alrededor de 0.2, (cuando la temperatura $T_p = 120 \text{ }^\circ\text{C}$). Varias semanas después, cuando la señal de segundo armónico ha experimentado un descenso considerable (ver Figura 4. 26), 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. 27. Durante este proceso, se mantienen las películas a elevada temperatura el tiempo justo para que la señal armónica se haga cero. Tras dicho proceso, la medida de los índices muestra que la anisotropía óptica no se ha borrado por completo.

Una vez comprobado que no todo el orden inducido al aplicar campo eléctrico a alta temperatura, representado por el valor de Δn en la tabla, es polar, se planteó el problema de hasta qué punto el campo eléctrico afecta a la orientación de los cromóforos. Así, se midió la anisotropía óptica de películas (recién preparadas) sometidas a un proceso de poling, comparando lo que ocurre en la zona central que había 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, bastante menor que la medida en zonas no afectadas por el campo eléctrico. Estas sufren solo el calentamiento por encima de la temperatura de mesofase durante aproximadamente 40 minutos, análogo al de Figura 4. 15, y los valores de birrefringencia alcanzados superan 0.3. Además, presentan una absorción menor que la zona donde el campo eléctrico ha sido muy intenso, como se muestra en la Figura 4. 29.

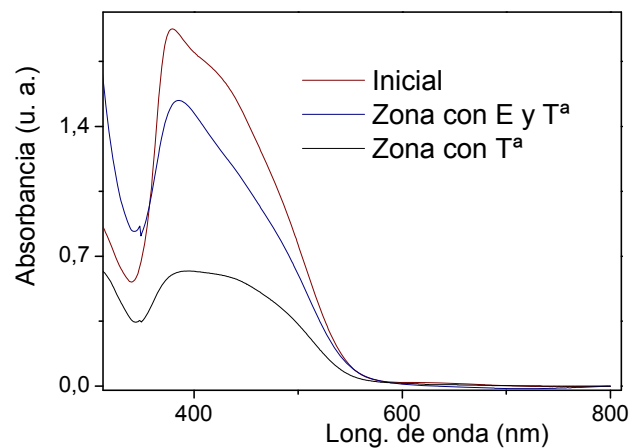


Figura 4. 28. Espectros de absorción para la película recién hecha, sometida a $T^a > T^a_{\text{mesofase}}$ y campo eléctrico más $T^a > T^a_{\text{mesofase}}$.

Por otra parte, se midió la respuesta ONL de películas orientadas mediante poling térmico, pero en las que previamente se había inducido máxima birrefringencia fuera

de plano mediante calentamiento. Se obtuvieron unos coeficientes ONL claramente menores que en el caso de películas recién preparadas.

Estos resultados indican que el campo eléctrico no es capaz de vencer la tendencia de los cromóforos en Pol-PZ-CN a agregarse durante el proceso de poling, aunque sí que la perturba. Existe una competencia entre el campo eléctrico como orientador de los dipolos moleculares y las propias interacciones intermoleculares. Si se aumenta la temperatura del poling, se favorece la formación de agregados no polares, y por tanto no orientables con el campo. La relativamente baja respuesta no lineal de este polímero se asocia por tanto con la agregación, presente ya en las películas recién preparadas y favorecida por la temperatura elevada. La aplicación del campo eléctrico no consigue deshacerlos ni evitar por completo su formación.

En lo que respecta a Pol-O-CN, hemos visto que el valor experimental de d_{33} se acerca más al máximo estimado que para Pol-PZ-CN. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que en el polímero de piperacina el mayor momento dipolar favorece las interacciones cromóforo-cromóforo y, como consecuencia, la formación de agregados no polares, que no contribuyen a la respuesta no lineal. En el caso de Pol-O-CN, el menor momento dipolar de los azocromóforos hace que las interacciones no sean tan fuertes y por tanto tampoco lo sea la tendencia a formar agregados estables, siendo más fácil que el campo eléctrico oriente una proporción mayor de cromóforos.

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.

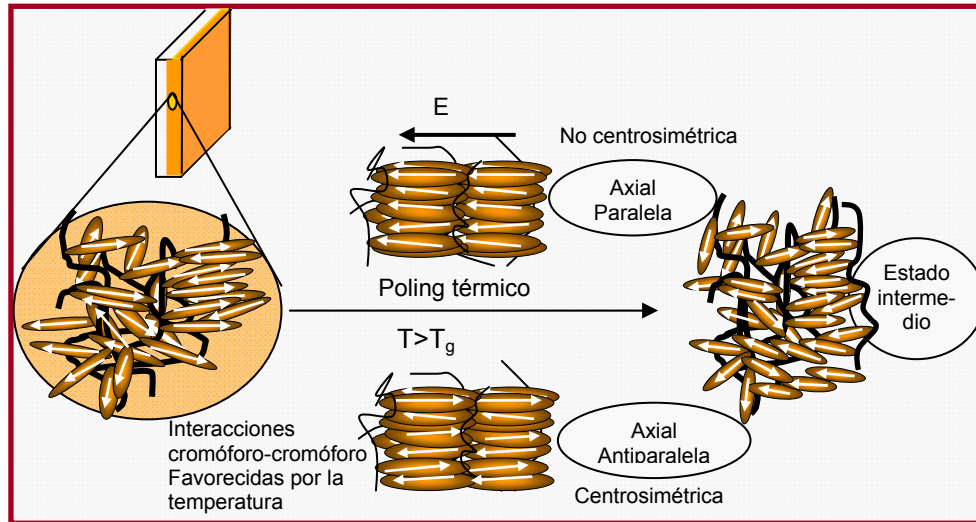


Figura 4. 29. Representación ideal del movimiento de las cadenas laterales de las películas de PCLs durante el proceso de poling térmico.

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 la ordenación polar final que se consigue, 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 posible, 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. 30 se muestra el perfil de poling térmico que presentan las muestras pre-irradiadas de Pol-PZ-CN de espesor $\cong 1.2 \mu\text{m}$.

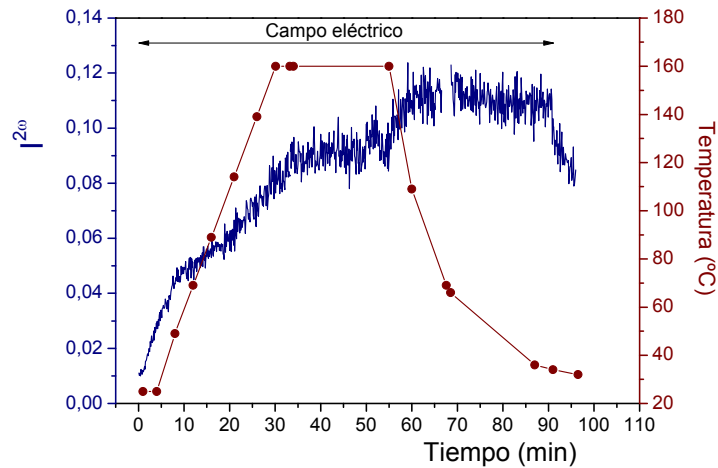


Figura 4. 30. Poling térmico de película de Pol-PZ-CN preirradiada.

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^{28b),83, 42a)}, 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.

La respuesta no lineal de las películas preirradiadas se caracterizó igualmente mediante medidas de GSA. Un ejemplo de las franjas de Maker con pre-irradiación, medidas para dos polarizaciones de la luz de excitación, paralela P^0 , y perpendicular S^0 , se representa en la Figura 4. 31.

Los valores de los coeficientes d_{ij} 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.

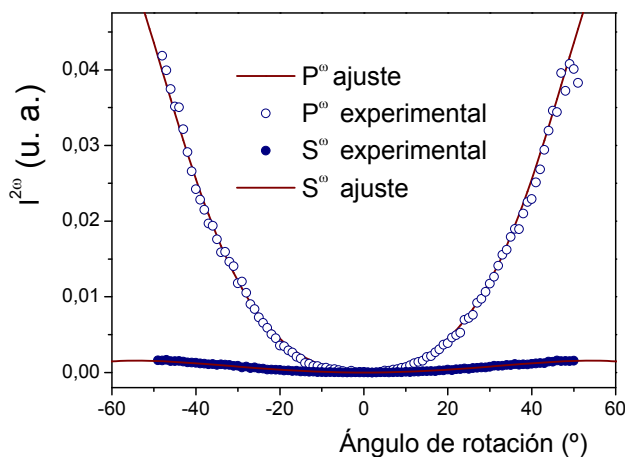


Figura 4. 31. Franjas de Maker para polarización de la luz de excitación P^ω y S^ω en las películas delgadas de Pol-PZ-CN.

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 , 160°C)	1.53	1.73	1.55	1.76	1.0	12
Pol-PZ-CN (0.6 μm , 120°C)	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.

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 a 120°C. 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.

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 centrado en torno a 390 nm, como se muestra en la Figura 4. 32. 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. Parte del aumento observado en la respuesta ONL se asocia a que la desagregación aumenta el número de cromóforos libres, que quedan accesibles para ser orientados con el campo. En cuanto al cociente entre los coeficientes, tendremos en cuenta que, como se explica en el Capítulo I, en un polímero orientado con campo eléctrico, los cromóforos se distribuyen en torno al eje director del campo eléctrico. Para medios inicialmente isotropos, el cociente d_{33}/d_{31} es igual a 3 según el modelo termodinámico expuesto, donde el orden inducido se debe a la orientación usando campos bajos⁸⁴. 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 intensos⁸⁵ o a interacciones entre cromóforos que favorecen estados altamente orientados de forma axial, tal y como según diferentes autores sucede en el caso de PCLs de cadena lateral^{31,86}. 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.

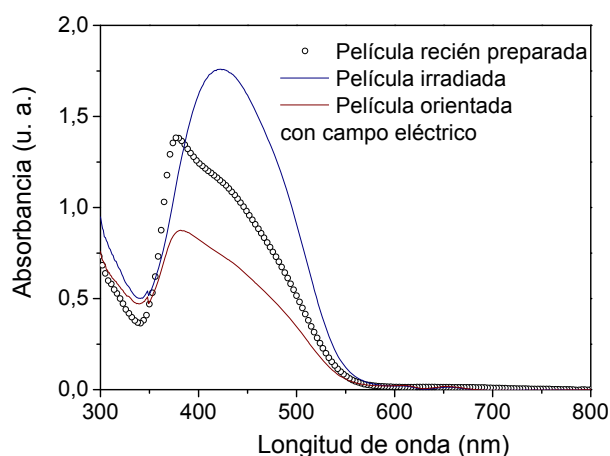


Figura 4. 32. Evolución del espectro de absorción durante el proceso de poling con pre-irradiación.

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 de los azopolímeros lejos de su 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. 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. La luz del láser se lleva hasta el equipo de ONL 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 ($\approx 100 \text{ mW/cm}^2$) por encima de la cual su efecto potenciador sobre la orientación con campo 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^0 .

El proceso de desagregación previa parece influir, según se ve al comparar las Figura 4. 33) y b) en la parte inicial del proceso de orientación. En la Figura b) 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.

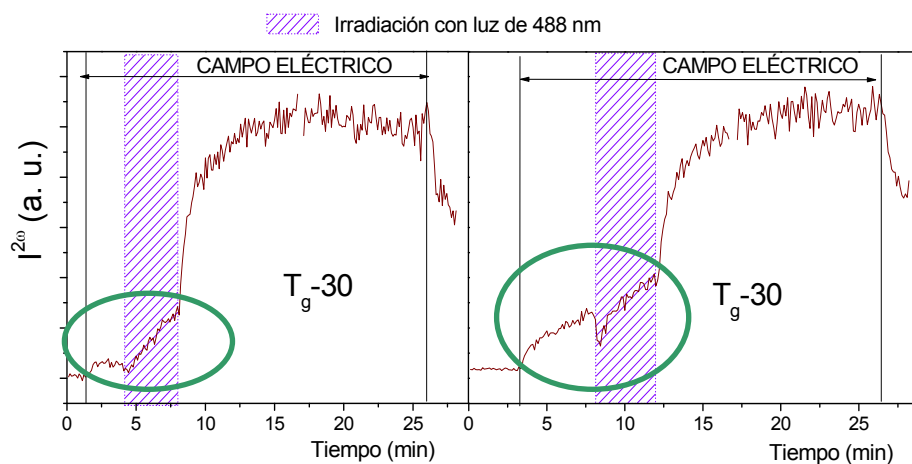


Figura 4. 33. Poling fotoasistido de las películas de Pol-PZ-CN. (a) Película recién preparada (b) Película preirradiada.

En el caso de la película pre-irradiada, la pendiente durante la irradiación, no varía apreciablemente con respecto a la fase anterior de orientación exclusiva con campo eléctrico. Sin embargo, en la película recién preparada se aprecia un aumento claro de dicha pendiente. Esto parece indicar que la movilidad adquirida por el material durante la radiación in situ, es debida a la desagregación. Al detener la irradiación, en ambos casos, se observa un aumento claro 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 aunque la luz aumenta la movilidad molecular de los dipolos no se induce apenas ordenamiento en la cadena polimérica principal por debajo de $T_g^{22c), 42b), 87}$. Por el contrario, en un poling térmico suceden reorganizaciones locales de la cadena, alrededor de los dipolos orientados, dando lugar a una mayor estabilidad del orden polar inducido.

Para intentar optimizar la respuesta NL 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. Se pretende aprovechar la mejora que induce la luz con la estabilidad que aporte el poling a alta temperatura. Los valores de los coeficientes y del cociente d_{33}/d_{31} así obtenidos fueron los más elevados encontrados para Pol-PZ-CN, $d_{33}=17$ pm/V y $d_{31}=1$ pm/V. 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: $d_{33}=12$ pm/V y $d_{31}=0.7$ 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, mediante procesos de irradiación que permiten controlar la disposición de las moléculas en la película. 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, se tiene un material con respuesta ONL biaxial como se esquematiza en la Figura 4. 34. 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. 35.

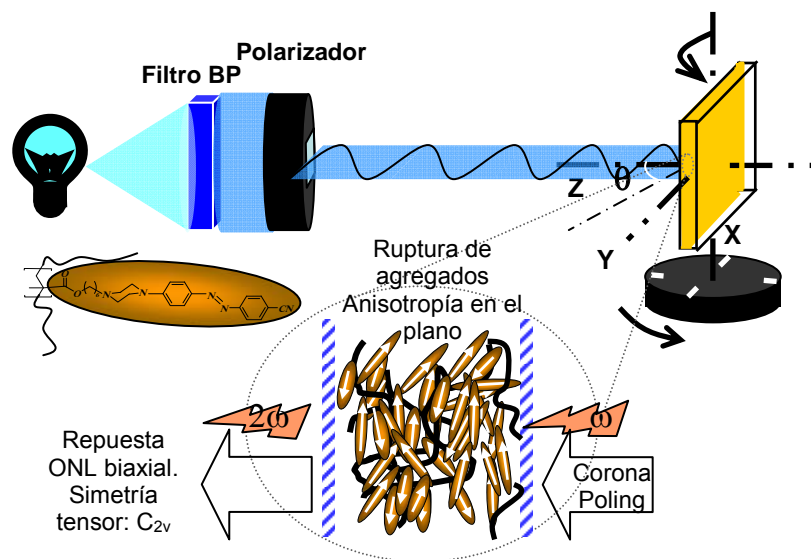


Figura 4. 34. Representación esquemática del proceso de orientación polar en 2 pasos (generación de anisotropía en el plano mediante irradiación y poling térmico)

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 la dirección X , es mayor que el que se mide en la dirección perpendicular a la película, 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.

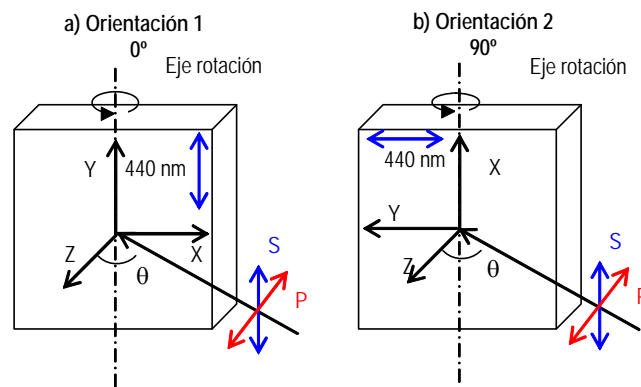


Figura 4. 35. Esquema de las configuraciones de las películas para la pre-irradiación y la medida experimental de las franjas de Maker.

A continuación, se aplica el proceso estándar de orientación con campo a alta temperatura (120 °C) sobre la película irradiada en las condiciones que se acaban de describir. 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. 35, 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. 36.

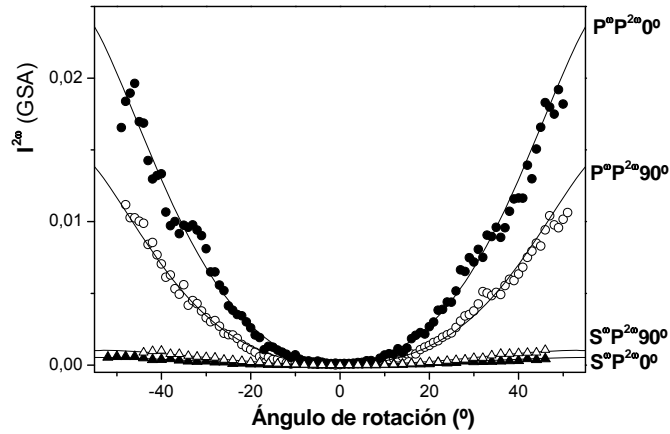


Figura 4. 36. Franjas de Maker para la película de Pol-PZ-CN con anisotropía en el plano, para dos configuraciones 0° y 90° y dos polarizaciones de la luz de excitación P^0 y S^0 .

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. 37 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 homeótropa, (dirección Z en el dibujo) ya que las películas de partida muestran birrefringencia fuera de plano.

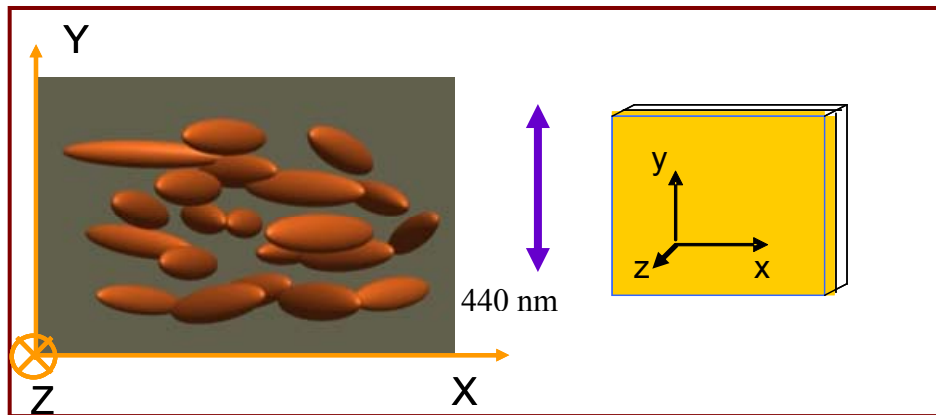
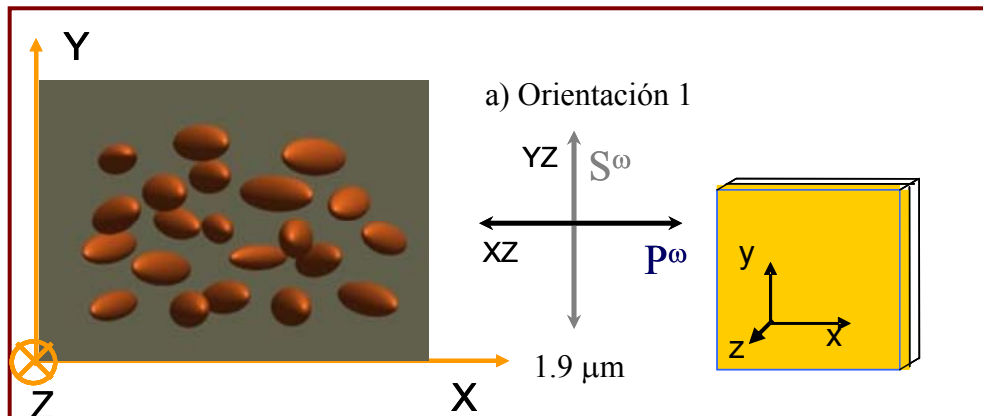


Figura 4. 37. Esquema de la orientación de los cromóforos de las películas irradiadas con luz polarizada.

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. 38 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. 37.



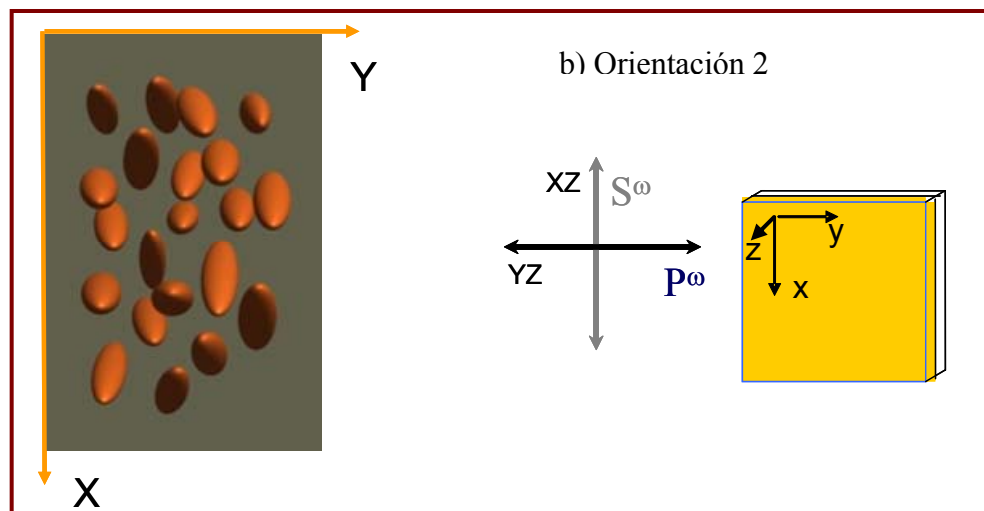


Figura 4. 38. Esquema de la orientación de los cromóforos de las películas irradiadas con luz polarizada y sometidas a Poling térmico. (a) Orientación 1 Figura 4. 35 (b) Orientación 2 Figura 4. 35.

En esta configuración de medida de la Figura 4. 38 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 tracción⁸⁸. En este caso, además, se estudió la GSA en condición de ajuste de fase utilizando la birrefringencia conseguida en el plano en estos sistemas poliméricos⁸⁹. De esta forma se alcanza la mayor eficiencia posible en la conversión de la luz al segundo armónico, lo que aumenta el interés de estos materiales para aplicaciones en guías de onda no lineales. Con todo, no se encuentran por el momento referencias a este fenómeno en polímeros con anisotropía en el plano fotoinducida.

La respuesta no lineal de estas películas se cuantificó a partir de los ajustes de las curvas de la Figura 4. 36, y se obtuvo 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.

	Índices de refracción			d_{ij} (pm/V)		
	n_x	n_y	n_z	d_{31}	d_{24}	d_{33}
Pol-PZ-CN (0.6 μm)						
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 que tiene el alineamiento fotoinducido previo de los azocromóforos sobre tensor susceptibilidad no lineal se pone de manifiesto también mediante irradiación de películas de Pol-PZ-CN con luz no polarizada de 440 nm, con un ángulo de incidencia de 45° con respecto al eje Z de la Figura 4. 35 (Orientación 1).

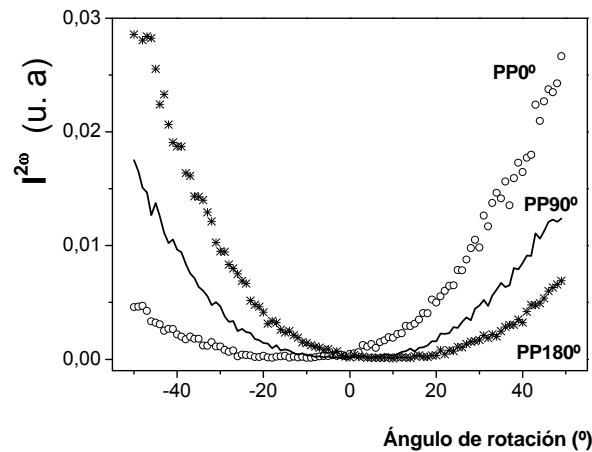


Figura 4. 39. Franjas de Maker para película de Pol-PZ-CN irradiada a 45° con luz no polarizada.

En estas condiciones, los azocromóforos se orientarán preferentemente a lo largo de la dirección de propagación de la luz⁹⁰. Las franjas del segundo armónico que se obtienen han sido medidas con luz P^0 , para tres orientaciones diferentes, rotando la muestra alrededor de su normal, y se presentan en la Figura 4. 39. Como se ve en la Figura, la señal es muy asimétrica para 0° (orientación 1, Figura 4. 35) y 180° , mientras que la señal obtenida a 90° (orientación 2 Figura 4. 35) es prácticamente simétrica. Estos resultados corresponden a un eje polar generado por el efecto del campo eléctrico en la película anisótropa a lo largo de 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 Weigert. En la Figura 4. 40 se representan los perfiles de 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 azul polarizada en vertical los azocromóforos se orientan en dirección perpendicular a esta polarización, es decir, se disponen preferentemente en el plano horizontal. Dado que el plano horizontal en este caso es paralelo a la polarización P^0 de la luz de excitación de $1.9 \mu\text{m}$, las medidas con luz P^0 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 vertical perpendicular a la polarización de la luz de medida.

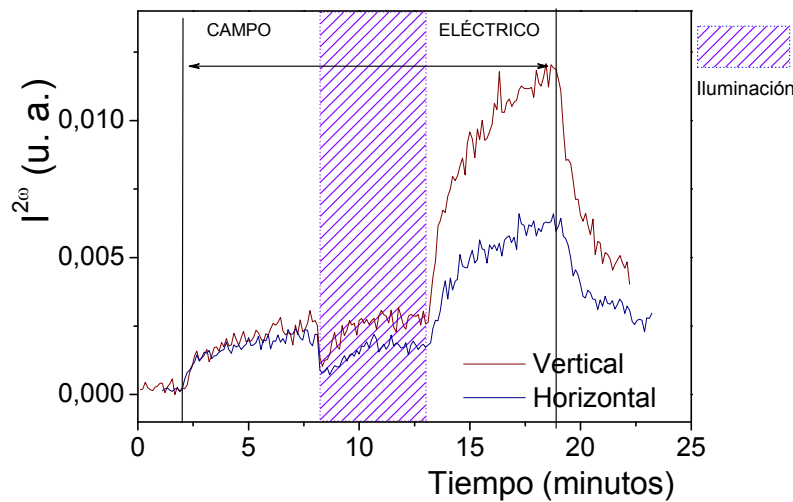


Figura 4. 40. Seguimiento de la intensidad del segundo armónico para poling fotoasistido con luz polarizada horizontal y vertical.

Este proceso induce en las películas una birrefringencia en el plano $\Delta n \leq 0.08$. Se planteó la posibilidad de que un poling térmico a posteriori, podría generar también en 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, a lo que contribuyen tanto el efecto termotrópico como el campo eléctrico, dando lugar de nuevo a una simetría $C_{\infty v}$. 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 .

4.2. Copolímeros

Los problemas que se han encontrado para orientar polarmente de forma eficiente 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 texturas de cristal líquido nemático o esméctico al sobrepasar la T_g, y el de mayor contenido en azo, se descompone antes de llegar a la temperatura de transición al estado isótropo, 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.

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 con azocromóforos tipo *nitroestilbeno*. En la Figura 4. 41 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.

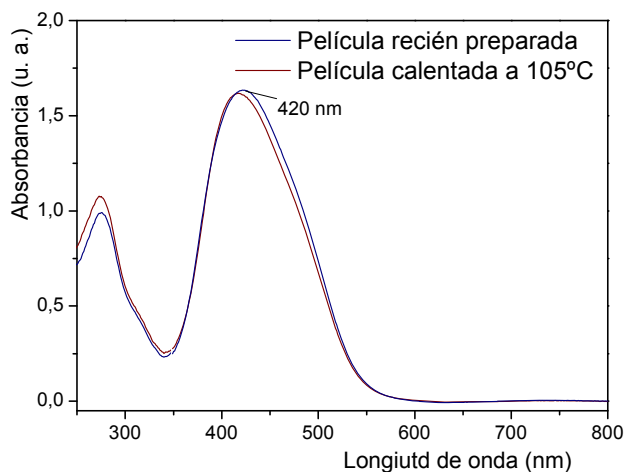


Figura 4. 41. Espectros de absorción de las películas de Copol-PZ-CN_L recién preparada y calentada por encima de la temperatura de transición a la mesofase.

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 como en el homopolímero. La medida de los índices de refracción y espectros de absorción con diferentes polarizaciones y ángulos de incidencia ponen de manifiesto que, en este estado, este polímero no presenta anisotropía.

A partir de la situación de una película (de espesor $\approx 0.6 \mu\text{m}$) calentada a 105°C (inicial en la Figura), se realizó el estudio de los efectos de la irradiación en el espectro de absorción que se muestra en la Figura 4. 42.

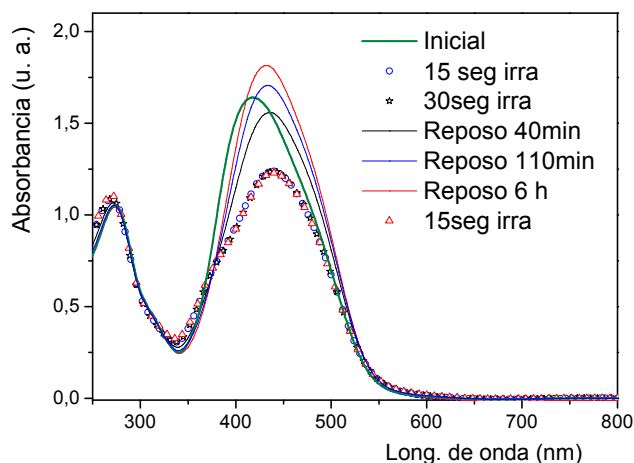


Figura 4. 42. Evolución del espectro de absorción de una película de Copol-PZ-CN_L bajo irradiación.

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 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 tiene puntos en común con el del homopolímero, aunque se observan algunas diferencias. La presencia de las especies agregadas se manifiesta en la banda de absorción de la película calentada en su desplazamiento al azul. Además, el aumento de el área de la banda al irradiar indica desagregación, como sucedía con el homopolímero. Sin embargo, esta presencia es bastante menos significativa, ya que el aumento de dicho área no es tan grande, y no se observa el pico centrado en 390 nm. La medida de los índices de refracción para las películas irradiadas de esta manera, muestra que las películas permanecen prácticamente isotropas.

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 a $T > T_g$, sino que la tendencia al superar la T_g , es hacia un regreso 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. 43. 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.

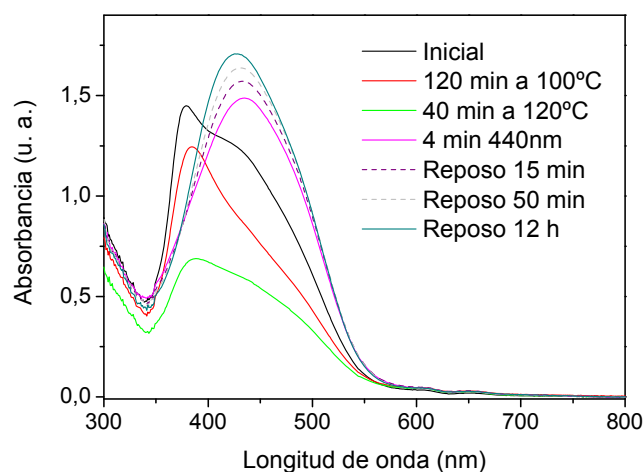


Figura 4. 43. Evolución con el calentamiento y la irradiación con luz azul de la película de Copol-PZ-CN_H de $\approx 0.7 \mu\text{m}$ de espesor.

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 homeótrofa 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 ($\Delta n = 0.09$).

Al ser irradiadas con luz linealmente polarizada, aplicando un proceso similar al descrito para Pol-PZ-CN en el apartado 4.1.1.3., se puede inducir una birrefringencia en el plano $n_x-n_y=0.09$ y fuera de plano $n_z-n_y=0.06$. 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 (Tabla 4. 9).

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. 44. 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.

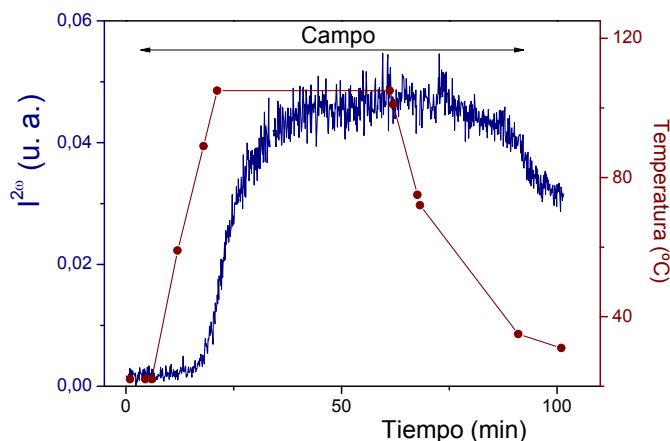


Figura 4. 44. Evolución de la intensidad del segundo armónico generado mediante poling térmico para la película de Copol-PZ-CN_L

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 (633 nm)
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 $d_{31}=1.5$ pm/V. Se puede comprobar que una disminución del contenido de azo respecto al homopolímero, no sólo no se traduce en una disminución de los valores de d_{ij} , sino que se produce un aumento. La anisotropía fuera de plano disminuye con el borrado

de la señal, lo que a su vez 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, una diferencia muy importante con el homopolímero es la menor tendencia termotrópica. Dado que las cadenas laterales no tienden a alinearse de forma antiparalela, tan claramente 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 (d_{33}/d_{31}) elevado propio del mejor orden que ofrece un cristal líquido.

Se ha estudiado la estabilidad térmica del orden polar inducido con campo eléctrico a alta temperatura.

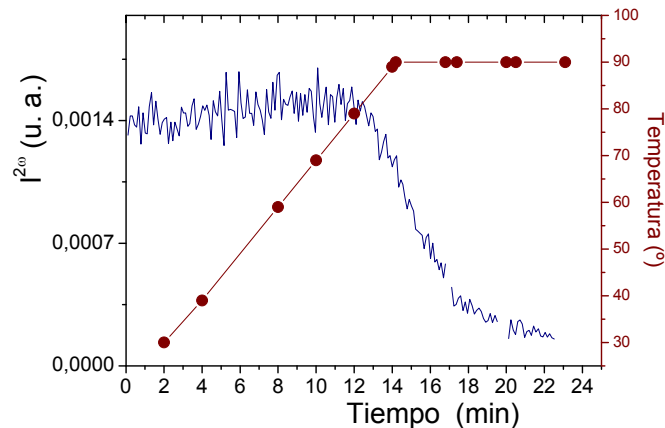


Figura 4. 45. Estabilidad térmica de la señal de segundo armónico generada en una película de Copol-PZ-CN_L.

En la Figura 4. 45 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 que antes de este calentamiento, 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 la respuesta ONL, aunque es mucho menos acusado que en el homopolímero.

Se realizaron polings fotoasistidos a películas de Copol-PZ-CN_L, dando como resultado un incremento de la respuesta no lineal a temperatura ambiente mayor que en el caso del homopolímero Pol-PZ-CN. Los problemas asociados a la baja estabilidad del orden inducido, pueden ser evitados si el proceso fotoasistido se realiza a mayor temperatura.

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 de las propiedades ópticas de películas recién preparadas y tratadas con luz y temperatura. 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. 46, se muestra el espectro de absorción, para la película recién preparada, 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 alejada del campo, sometida a calentamiento.

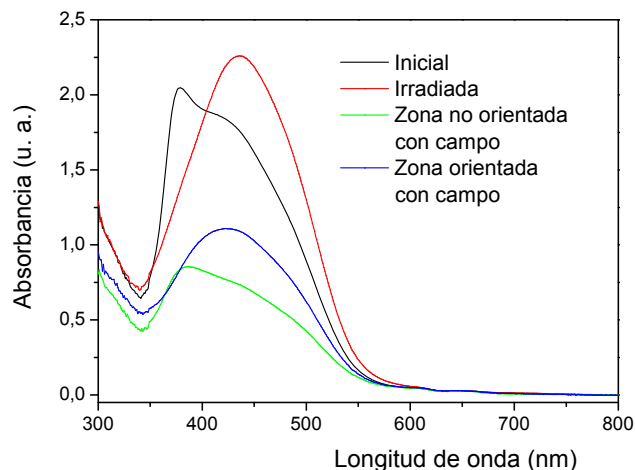


Figura 4. 46. Espectros de absorción de las películas de Copol-PZ-CN_H recién preparadas, preirradiadas y orientadas mediante Poling térmico y únicamente temperatura.

Como se puede ver en dicha Figura, la banda de absorción correspondiente a la zona sobre la que ha actuado el 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.

Se midieron las franjas de Maker con objeto de obtener los coeficientes no lineales. Los resultados de d_{ij} obtenidos para películas delgadas ($0.6 \mu\text{m}$), recién orientadas mediante un poling a 120°C . y a las dos semanas se muestran en la Tabla 4. 11. El error estimado en estas medidas es de $\pm 15\%$.

	d_{ij} (pm/V) Recién orientadas			d_{ij} (pm/V)+2 semanas		
	d_{33}	d_{31}	$\Delta n(633\text{nm})$	d_{33}	d_{31}	$\Delta n \text{ a } 633$
Recién preparada+poling	13	1.6	0.12	9	1.5	0.07
Preirradiada+poling	19	1.6	0.24	17	1.5	0.24

Tabla 4. 11. Valores de los coeficientes no lineales medidos en películas delgadas de Copol-PZ-CN_H. Se dan los valores de muestras recién orientadas y tras dos semanas.

Como se observa en la anterior Tabla, los coeficientes no lineales que alcanzan las películas de este copolímero recién preparadas, mejoran ligeramente 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 hay una parte importante de Δn que 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 pre-irradiación, se traduce también en un aumento del cociente d_{33}/d_{31} respecto a la muestra sin irradiación. Finalmente, es destacable la gran estabilidad que se encuentra en los valores de d_{ij} .

4.3. Conclusiones

El espectro de absorción óptica del homopolímero y copolímeros estudiados, basados en el azocromóforo dador- π -aceptor Mon-PZ-CN, es característico de moléculas tipo azobenceno, debido a la presencia de la piperacina como aceptor relativamente fuerte.

Las películas delgadas preparadas a partir del homopolímero, que presenta una mesofase esméctica, son anisótropas antes de cualquier tratamiento, con una clara tendencia homeótropa. El espectro de absorción, que aparece desplazado hacia mayores energías comparado con la disolución, también pone de manifiesto la presencia de agregados en las películas de partida, orientados preferentemente en dirección normal al plano que contiene la película. Estas especies agregadas, cuya formación y orientación fuera de plano se ve favorecida al elevar la temperatura, absorben menos que los cromóforos aislados.

La irradiación con luz UV-azul separa en cierto grado las especies agregadas, tal y como indica el desplazamiento del espectro de absorción de las películas irradiadas a longitudes de onda mayores y el aumento considerable de su intensidad. Las películas desagregadas evolucionan con el tiempo hacia un estado de mayor agregación,

observándose un paulatino desplazamiento hipsocrómico del espectro de absorción. 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), la redisolución y posterior evaporación conduce a una película que presenta el mismo espectro inicial.

Se ha demostrado que es posible controlar, mediante tratamientos con luz y temperatura, la orientación de los cromóforos en las películas de Pol-PZ-CN, pasando de una distribución homeótropa e isotropa en el plano, a otra con valores de birrefringencia en el plano de hasta $\Delta n_{\text{en el plano}}=0.3$.

En cuanto a las propiedades ONL del homopolímero Pol-PZ-CN, ha sido posible inducir orden polar estable, pero el valor de d_{33} es notablemente menor que el que podría esperarse considerando sólo el valor de $\mu\beta$ que se midió en la disolución del monómero precursor. Esto se atribuye a la notable presencia de agregados, favorecidos por la interacción entre cromóforos que da lugar a entidades apolares, y que no contribuyen por tanto a la respuesta ONL inducida por el campo. Al comparar con otro azopolímero Pol-O-CN, con dador más débil y por tanto con menor momento dipolar, se encuentra que en éste la tendencia a formar agregados “estables” es menor y es posible la orientación polar de un mayor porcentaje de cromóforos. Sin embargo, la agregación probablemente contribuye a elevar la estabilidad temporal del orden polar inducido en Pol-PZ-CN, mucho mejor que la observada en Pol-O-CN.

En cuanto al efecto de la luz en la orientación con campo eléctrico, se ha demostrado que es posible inducir una respuesta no lineal apreciable mediante procesos de poling fotoasistido a temperaturas inferiores a la T_g . No obstante, los valores de los coeficientes obtenidos son menores que con el poling térmico y menos estables, debido a la ausencia de reordenación de las cadenas poliméricas en torno a los cromóforos orientados a baja temperatura.

La preiluminación de las películas con luz UV-azul no polarizada mejora de manera ostensible la respuesta ONL, ya que separa los agregados y genera cromóforos aislados, 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.

Los cocientes d_{33}/d_{31} encontrados para todos los casos son muy superiores a 3. Dado que los campos eléctricos usados no son muy intensos, la elevada anisotropía fuera de plano de este polímero, asociada a su naturaleza de cristal líquido, se relaciona con este hecho.

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, $C_{\infty v}$.

Los copolímeros al azar con distinto contenido de azocromóforo dieron lugar a películas con menos agregación y menor tendencia homeótropa. Eso se traduce en que la respuesta no lineal se acerca más a los resultados predichos mediante el modelo isótropo, particularmente en el polímero con menor contenido de azo, Copol-PZ-CN_L. Los valores del coeficiente d_{33} son comparables al caso del homopolímero, con una estabilidad térmica similar, no siendo necesario la preirradiación. 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 poco 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 GSA⁹¹. 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 principal⁹².

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.⁹³. 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.⁹⁴, 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 Capítulo es estudiar 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 con 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.

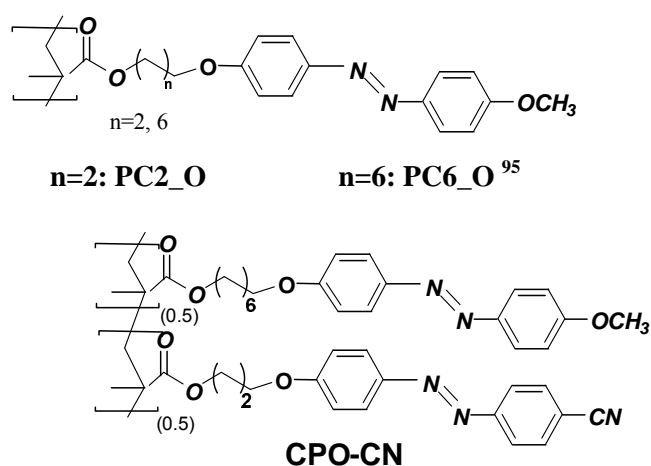


Figura 5. 1. Estructuras químicas de los azopolímeros del estudio.

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	$g \approx 100$	-

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 por encima de unos 90°C.

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 análogo 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**⁷² que presenta la siguiente estructura, y al que nos referiremos durante este Capítulo como Me-3-FX.

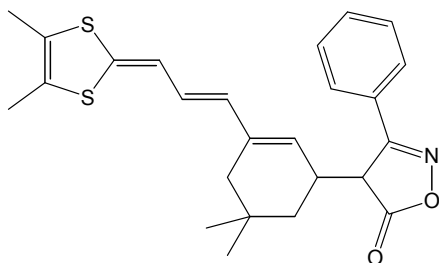


Figura 5. 2. Estructura química del cromóforo del estudio, Me-3-FX

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 en los procesos de orientación.

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.

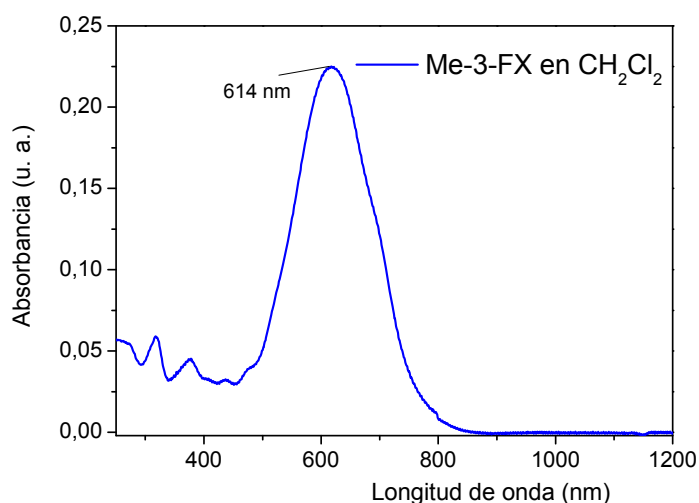


Figura 5. 3. Espectro de absorción del cromóforo Me-3-FX en disolución de CH₂Cl₂.

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* tienen una vida media más larga 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^{95, 96}.

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^{96a)}.

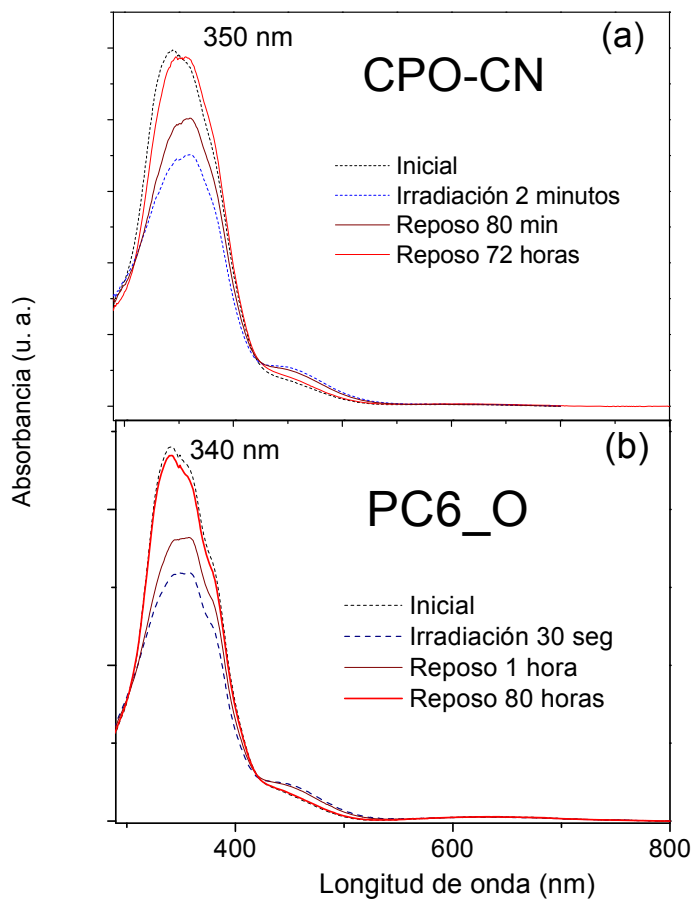


Figura 5. 4. Espectros de absorción de la evolución con luz de las películas de CPO-CN (a) y PC6_O (b).

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 la 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 utilizando 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	$\Delta n_{\text{en el plano}}$	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 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 cuanto a la disposición que adquieren las cadenas laterales en cada polímero. 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	$\Delta n_{\text{fuera de plano}}$	n_{prom}	$n_x=n_y$	n_z	$\Delta n_{\text{fuera de plano}}$	n_{prom}
PC6_O	1.54	1.82	0.28	1.64	1.51	1.74	0.23	1.59
PC2_O	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.

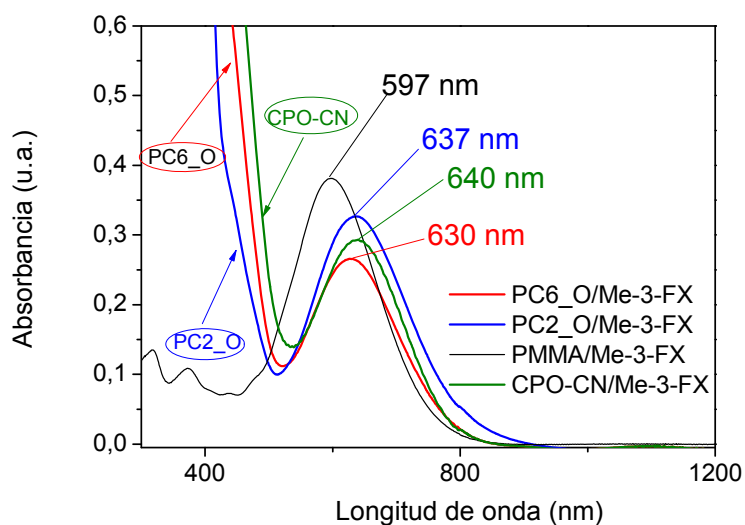


Figura 5. 5. Espectros de absorción de las películas azopolímeros y PMMA/cromóforo.

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 sustrato 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 sometidas a 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.

Previamente al estudio de películas, se midieron las propiedades ONL de la molécula Me-3-FX en disolución de diclorometano a $1.9 \mu\text{m}$ y el resultado obtenido fue de $\mu\beta = 2750 \times 10^{-48}$ esu ($\mu\beta(0) = 1475 \times 10^{-48}$ esu) tal y como se recoge en el Capítulo III, en el que la molécula se denomina **14a**. 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. 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: $d_{33} \approx 10$ pm/V y $d_{31} \approx 3$ pm/V. Este cálculo se realiza siguiendo el modelo isotrópico a través de la siguiente ecuación que aparece en el Capítulo I de esta memoria y en el Apéndice C:

$$d_{33} = \frac{Nf_{\omega}^2 f_{2\omega} \mu E \beta_z}{10kT} \quad *, \text{ donde } \langle \cos^3 \theta \rangle \approx \frac{\mu E}{5kT}$$

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 ,

*E \cong 10^8 V/m.

N \cong 2.5×10^{26} molec m^{-3} .

T \cong 400K

$\mu\beta_z = 3.84 \times 10^{-66}$ C m^5 V^{-1}

$f_{\omega}^2 f_{2\omega} \cong 4.6$

K = 1.38×10^{-23} C V K^{-1}

igual a la obtenida por H. W. Guan y C. H. Wang⁹⁷ 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.

Si analizamos la repuesta ONL de las películas de PC6_O (95°C) y PC2_O sometidas a un poling térmico análogo, se encuentra que la respuesta ONL es 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 mesógenos⁹⁸.

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 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 amorfos³¹, propios de sistemas con fuertes anisotropías.

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 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 procesos de poling, 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 plantearon 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 previamente mencionados ($d_{33}=6$ pm/V y $d_{31}=0.4$ pm/V) 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, similar 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, se puede concluir 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 linealmente polarizada 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.

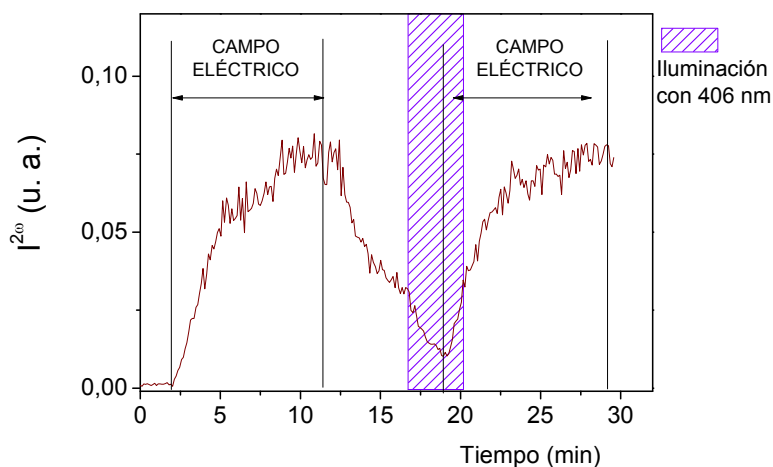


Figura 5.6. Poling fotoasistido a 30°C de la mezcla PMMA/Me-3-FX

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 mediante la Figura 5.7, que reproduce a la Figura 4. 36.

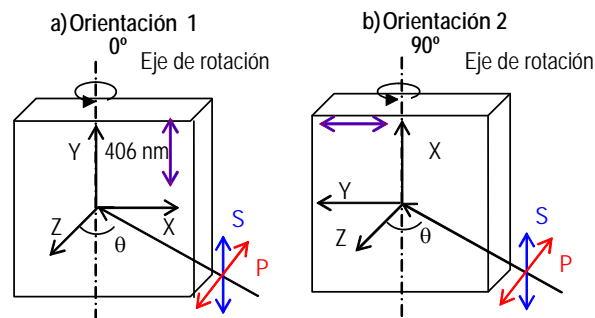


Figura 5. 7. (Figura 4. 35) Configuraciones de medida de las franjas de Maker.

El resultado de las franjas así obtenidas, como se puede ver en la Figura 5.8 presenta la misma intensidad en ambas orientaciones.

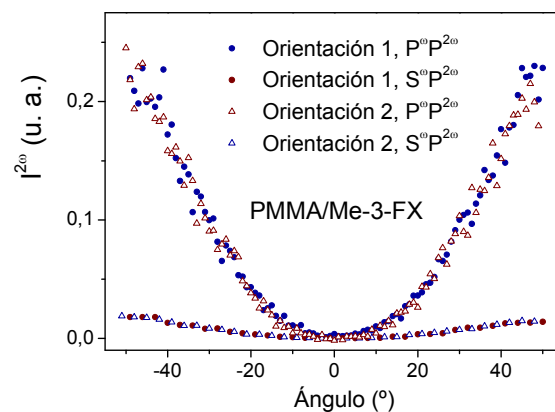


Figura 5. 8. Franjas de Maker para la película de PMMA/Me-3-FX orientada mediante poling fotoasistido a 50°C. Las franjas se obtienen para dos configuraciones de medida y dos polarizaciones de la luz incidente.

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, muestran los perfiles de orientación polar obtenidos para el PC6_O y CPO-CN en procesos de poling fotoasistidos.

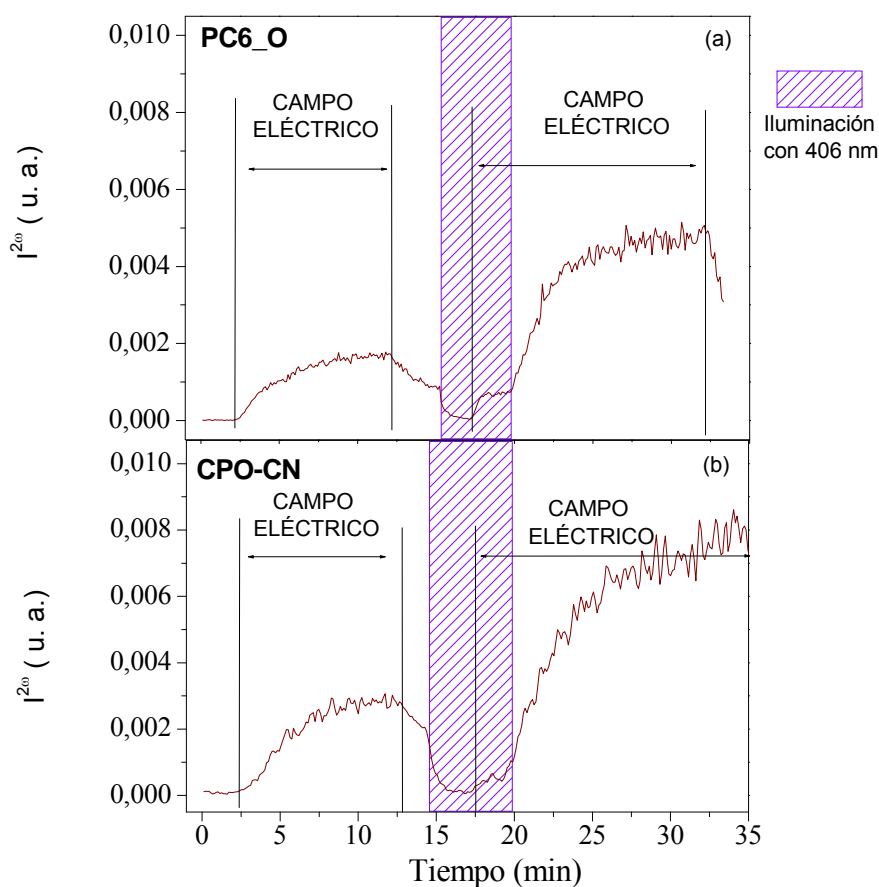


Figura 5. 9. Poling fotoasistido (proceso en tres pasos) para las películas de azopolímero PC6_O (a) y CPO-CN (b).

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 se triplica la señal de segundo armónico, 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. Esto puede ser 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.

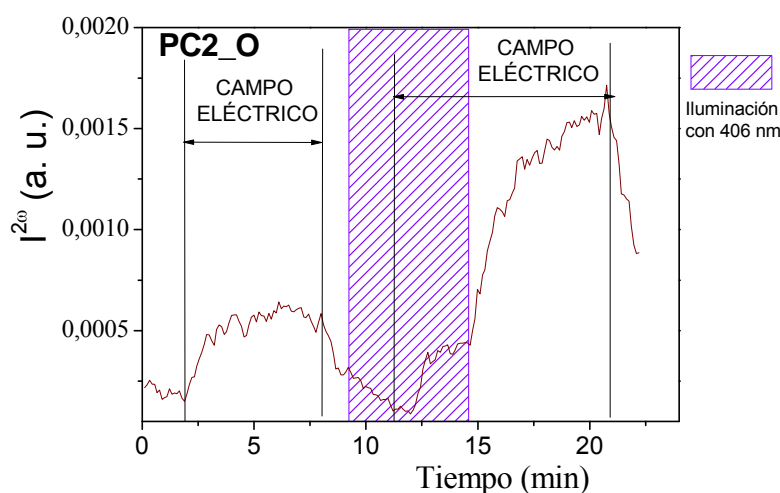


Figura 5. 10. Poling fotoasistido (proceso en tres pasos) para las películas de azopolímero PC2_O.

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 indica 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.

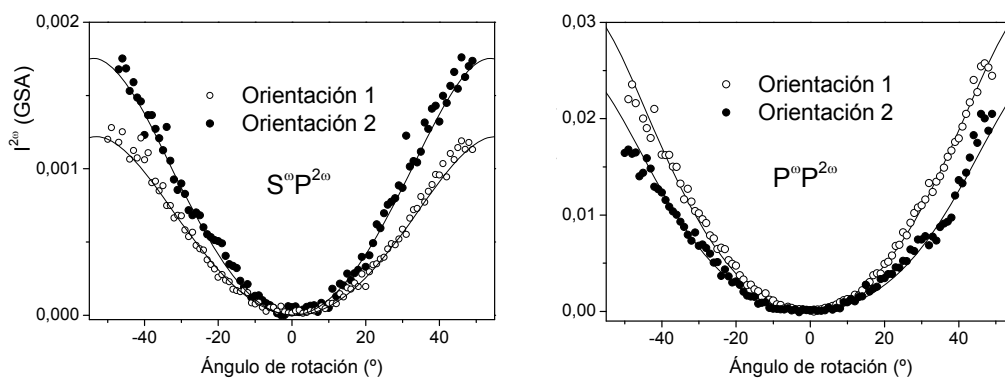


Figura 5. 11. Franjas de Maker para dos configuraciones de medida de la película CPO-CN obtenidas mediante poling fotoasistido.

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.

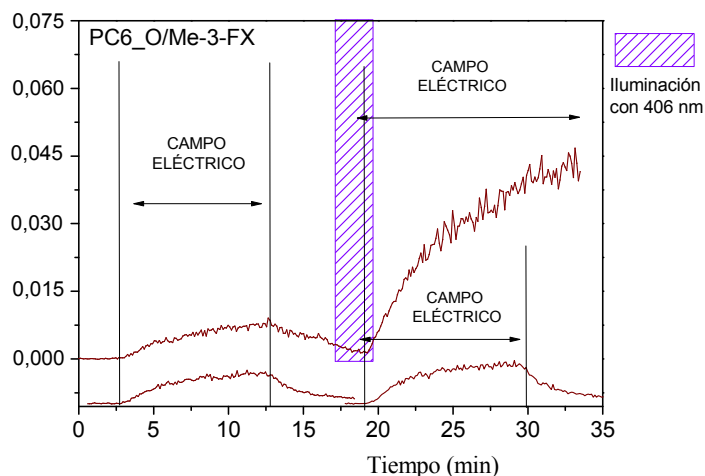


Figura 5. 12. Intensidad de la señal de segundo armónico para las películas de PC6_O/Me-3-FX a lo largo del tiempo para el poling fotoasistido en 3 pasos.

A continuación, en la Figura 5. 13 se muestra el mismo proceso para la mezcla CPO-CN/Me-3-FX.

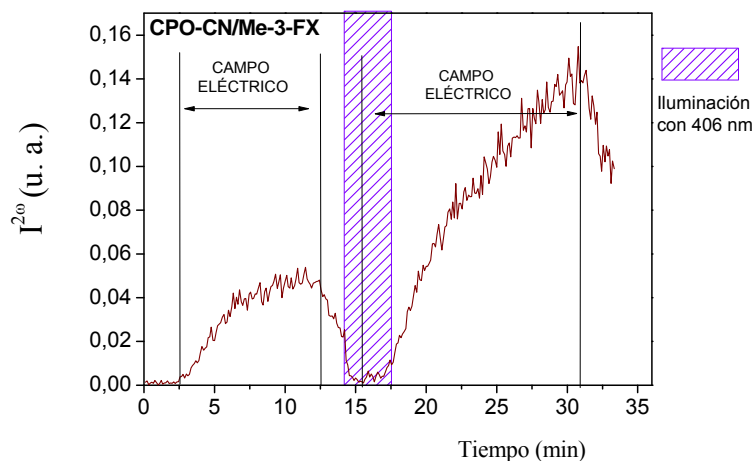


Figura 5. 13. Poling fotoasistido en 3 pasos para la mezcla CPO-CN/Me-3-FX.

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.

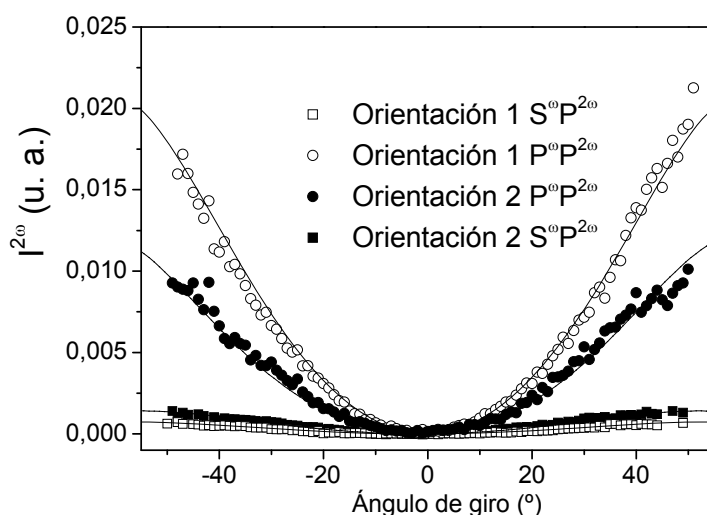


Figura 5. 14. Franjas de Maker para las dos configuraciones de medida y dos polarizaciones de la luz incidente en una película de PC2_O/Me-3-FX orientada mediante poling fotoasistido.

Como se observa en la Figura 5.14, para la Orientación 1 el cociente de intensidades P^ω / S^ω 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 procesos de poling térmico 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: $d_{33}=7$ pm/V, $d_{31}=1.7$ pm/V y $d_{24}=1.4$ pm/V, con unos cocientes $d_{33}/d_{31}=5$ y $d_{33}/d_{24}=4$.

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 porque no mostraron suficiente calidad óptica, para hacer el seguimiento de la evolución de los índices y las medidas de ONL. Las franjas de Maker obtenidas de esta manera para las dos orientaciones de las películas, tienen una relación de intensidades entre las franjas medidas con polarización P^o y S^o diferente.

Dado que la respuesta no lineal final es muy intensa, ha de provenir necesariamente 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 disperso.

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, el campo eléctrico altera esta tendencia, y la medida de índices de refracción muestra que el polímero permanece en un estado próximo al isótropo 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 isótropos. 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 fuerza una ligera homeotropía en la matriz 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, y se refuerza la tesis de la importancia del 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 mediante luz polarizada es compatible con una orientación polar biaxial, lo que pone de nuevo de manifiesto que la orientación polar del cromóforo está condicionada por 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. En estos sistemas es posible que se produzca GSA en condiciones de “quasi phase matching”. Dado un material en el que se ha inducido una modulación de $\chi^{(2)}$ de una periodicidad dada Λ , es posible tener, para la combinación adecuada de longitud de onda de excitación/ángulo de incidencia, una GSA muy eficiente⁹⁹.

Uno de los métodos de 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 II se ha descrito brevemente que esa modificación 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 isotrópico. De nuevo eso da lugar a una modulación de las propiedades no lineales del material.

Entre los materiales con los que se ha trabajado en el transcurso de la tesis, el elegido para estudiar este fenómeno fue el copolímero con menor contenido de azo cromóforo, Copol-PZ-CN_L, cuyas propiedades han sido presentadas en el Capítulo IV. La motivación de esta elección hay que buscarla en su buena respuesta no lineal, en la buena reproducibilidad de los procesos de orientación, así como en la eficiencia de los procesos de orientación polar fotoasistida. Por otra parte, la menor incidencia de la agregación en este material respecto del homopolímero, favorece el proceso de fotorientación. Junto a este polímero, se han grabado y caracterizado redes en un copolímero amorfo, PC2-70, cuya respuesta no lineal había sido previamente caracterizada¹⁰⁰. En la Figura 6.1. se muestran ambos polímeros.

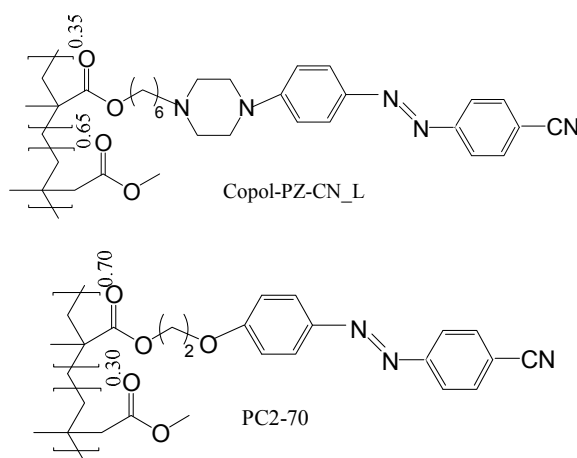


Figura 6.1. Polímeros en los que se han grabado redes no lineales.

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 6. 2, 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+) ambas con polarización horizontal.

Se realiza el seguimiento de la grabación de la red, controlando la intensidad del primer máximo de difracción, de forma que, por ejemplo, se puede ver el efecto de la aplicación del campo (ver Figura 2. 27).



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 del orden polar 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. La orientación polar se consigue, por tanto, mediante poling fotoasistido en las zonas iluminadas.
3. Por último, se ha aplicado campo a películas con las redes previamente grabadas, en las que el relieve superficial generado era apreciable. En este proceso, en general es necesario subir la temperatura para que la orientación polar sea efectiva, salvo que el campo se aplique inmediatamente después de la iluminación.

Por lo que respecta al primer método, las pruebas preliminares realizadas no han conducido a los resultados esperados. Sólo se ha probado con dos condiciones extremas. Por una parte, la iluminación selectiva durante tiempos cortos (≈ 1 min) 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 puede deberse 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 las redes.

Se han grabado redes utilizando las dos longitudes de onda mencionadas tanto en el copolímero cristal líquido con elevada respuesta ONL Copol-PZ-CN_L, como en PC2_70, que es un polímero amorfo. Recordemos que la longitud de onda y el ángulo entre los haces (2θ) (ver Figura 2.26) que interfieren sobre la película determina la periodicidad de la red (Λ).

$$(C. VI). Ec. 1 \quad \Lambda = \lambda / (2 \sin \theta)$$

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.

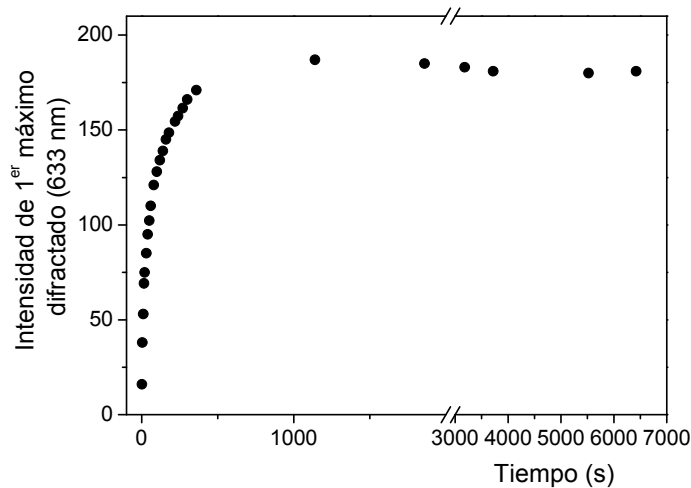


Figura 6. 3. Evolución para una película de PC2-70 de la intensidad difractada durante la grabación de una red a 406 nm.

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 10-15 minutos se alcanza un nivel que permanece esencialmente estable (salvo fluctuaciones asociadas a la dificultad ya mencionada de mantener el contraste entre las franjas con tiempos tan largos de grabación).

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 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 6.3 el relieve alcanzó los 100 nm, siendo relativamente uniforme en la parte central de la zona de superposición de los haces.

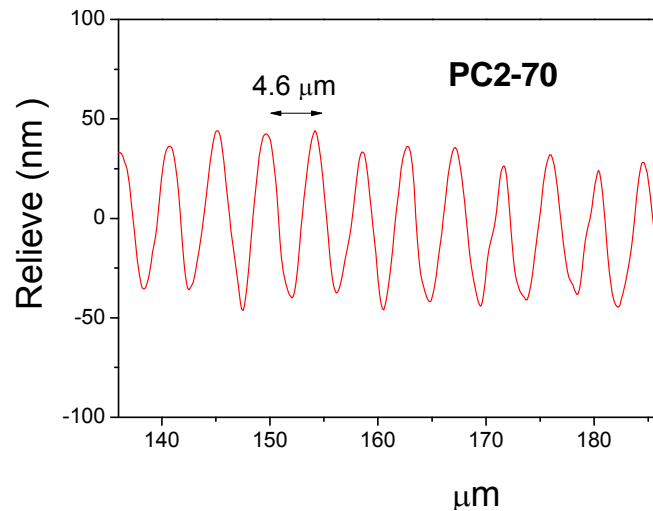


Figura 6. 4. Relieve medido en una película de PC2-70 tras el proceso de grabación de la Figura 6. 3.

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 van 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. (desde RT hasta T_p a 5°C/min, 40 minutos en T_p , y posterior enfriamiento con el campo eléctrico aplicado). 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 mayor que la periodicidad de la red, la intensidad de segundo armónico que se detecta en estas medidas corresponde al promedio de la zonas iluminadas y no iluminadas. En esas medidas, 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). También en estas películas la relación entre los coeficientes d_{33} y d_{31} corresponde a una anisotropía elevada, mientras que el cociente d_{33}/d_{31} medido para el PC2-70 fue 3, como se esperaba al tratarse de un polímero amorfo.

Después del proceso de orientación con campo eléctrico, y una vez comprobado que el poling había sido efectivo, se volvieron a medir los relieves superficiales. Se comprobó que no había alteraciones apreciables en la zona de la red en el PC2-70, observándose un aumento de la profundidad de la modulación en algunas películas de Copol-PZ-CN_L, cuando se parte de un relieve suficientemente marcado.

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 $1.064 \mu\text{m}$ en una dirección oblicua, formando unos 40° con la normal. El haz se focaliza en la red con una lente de ≈ 30 cm. Nuestro objetivo era detectar luz de 532 nm en direcciones distintas de la del haz de excitación de $1.064 \mu\text{m}$ y 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.

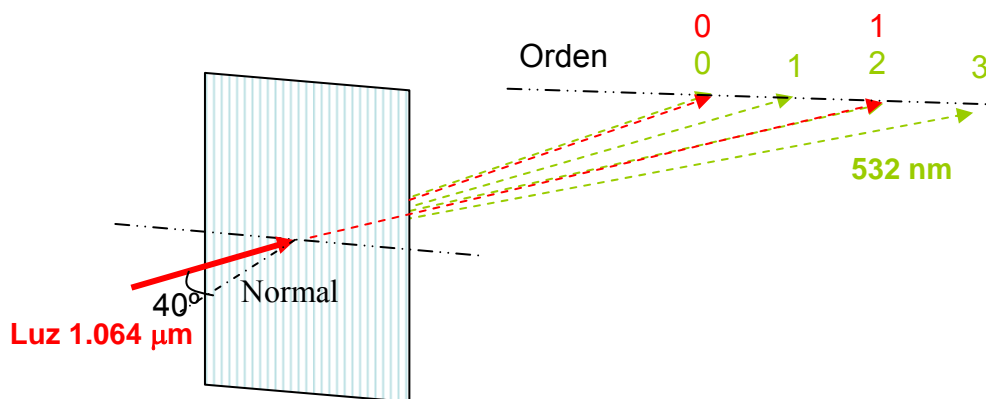


Figura 6. 5. Representación esquemática de las direcciones de los máximos de difracción del haz fundamental y del segundo armónico.

6.2.2.1. Redes con elevado relieve en PC2-70 y Copol-PZ-CN_L.

Se ha comparado la intensidad de la luz de segundo armónico difractada en redes grabadas en películas gruesas ($\approx 2\mu\text{m}$). El relieve máximo de las redes analizadas fue de aproximadamente 100 nm, como se puede ver en la Figura 6. 6, que corresponde a una red grabada mediante la interferencia de dos haces de 488 nm ($\approx 40\text{ mW/cm}^2$ cada haz).

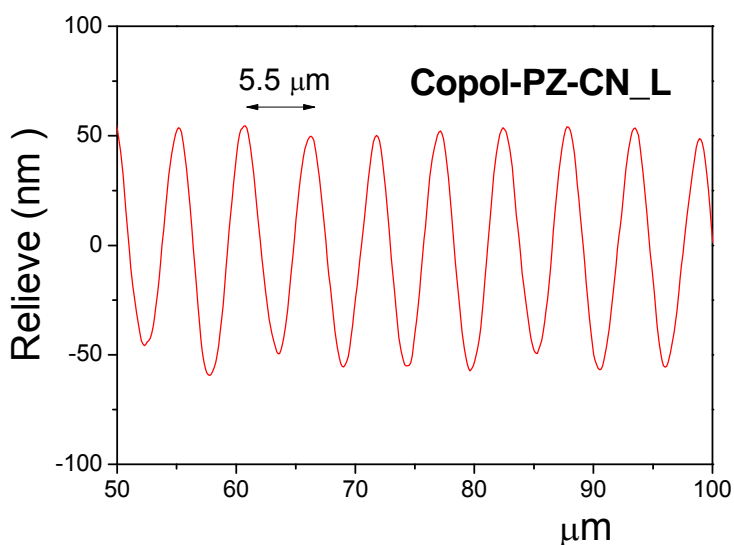


Figura 6. 6. Relieve medido en una película de Copol-PZ-CN_L tras el proceso de grabación de la red no lineal.

El copolímero de piperacina presenta una ligera absorción a 532 nm, lo que supone que parte de la luz de segundo armónico generada no llega a “salir” de la muestra. A pesar de eso, la intensidad de luz armónica detectada en la dirección del haz incidente de $1.064\mu\text{m}$, como decíamos a unos 40° respecto de a la normal, (orden 0 en la Figura 6.5) fue claramente mayor que la detectada para el PC2-70, debido a que el polímero con piperacina tiene una respuesta no lineal mucho mayor. Para una primera caracterización de la eficiencia del proceso, se calculó el cociente entre la intensidad detectada en el primer orden de la luz de segundo armónico y en el orden 0 (dirección del haz incidente) para la incidencia de 40° . Los valores del cociente fueron aproximadamente 0.1 y 0.3 para PC2-70 y Copol-PZ-CN_L respectivamente.

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.

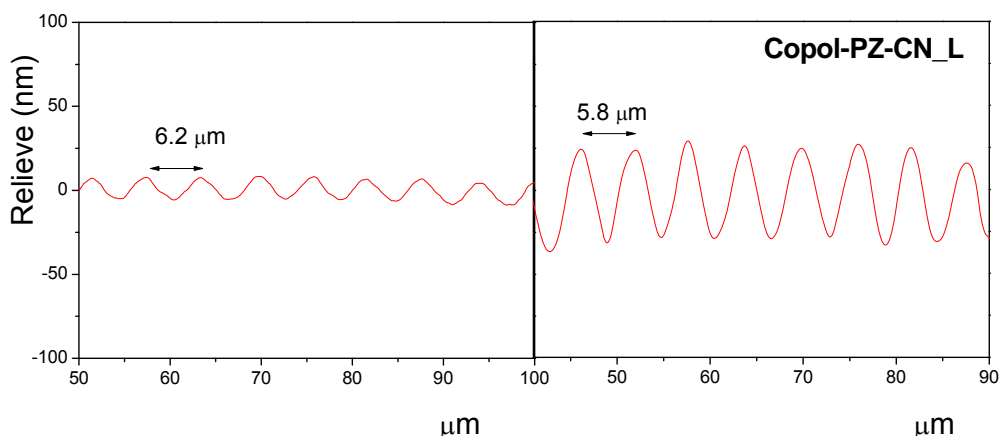


Figura 6. 7. Relieve superficial de películas de Copol-PZ-CN_L.

En este caso, la intensidad de segundo armónico detectada en la dirección del haz incidente (para incidencia 40°) fue prácticamente la misma, como corresponde al mismo material orientado en condiciones análogas. Sin embargo, la eficiencia de la difracción fue claramente superior (más de un orden de magnitud) en el caso de la película con mayor relieve.

Finalmente, hay que señalar 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. $<1 \mu\text{m}$). La mayor eficiencia de difracción encontrada ha sido de un 30%, en películas del Copol-PZ-CN_L con un relieve superior a los 100 nm, como el recogido en la Figura 6. 6.

Como se ha comentado, para conseguir una señal de segundo armónico muy intensa en una dirección bien determinada al iluminar la red no lineal, es necesario que se produzca el acoplamiento de la luz fundamental y armónica en la red⁹⁹. Esa condición se cumple más fácilmente para Λ pequeñas y espesores de la película menores de $1 \mu\text{m}$. En nuestro montaje experimental, el control de la separación entre

las franjas es relativamente sencillo. En películas de espesores superiores a $1\ \mu\text{m}$, se han grabado redes en las que el espaciado se ha reducido a la mitad de los descritos hasta ahora, con un relieve bien definido. Sin embargo, la falta de reproducibilidad obtenida hasta el momento en la formación de relieve en películas de $\approx 0.5\ \mu\text{m}$, hace necesario un mayor control de las condiciones del proceso completo, incluyendo la preparación de las propias películas.

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 finales

Para cerrar esta memoria se procederá a resumir, a continuación, las conclusiones 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 resulta 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 confirmó que el carácter proaromático, tanto del grupo dador como aceptor elevan el valor de la hiperpolarizabilidad.

Se realizó un estudio 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, poniendo de manifiesto que la respuesta no depende sólo de la estructura del espaciador. Por una parte, los grupos espaciadores que contienen pirano mejoraron el 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. Este comportamiento se asocia con las distintas regiones de la curva de Marder. La mejor respuesta ONL a nivel molecular se obtuvo para los compuestos con el grupo dador difenilpirano y el aceptor tricianofurano sustituido con trifluorometileno.

Los resultados de las medidas de EFISH fueron determinantes para seleccionar cromóforos para su incorporación a polímeros, que mantengan un buen equilibrio entre no linealidad por un lado, y estabilidad y transparencia por otro.

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 homopolímero 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 tienen menor fuerza de oscilador que las especies aisladas. El efecto termotrópico favorece de manera ostensible la formación de los mismos. La irradiación con luz UV-azul destruye parcialmente esta agregación, pero el estado inicial agregado se recupera si se redisuelve y reconstituye la película.

En cuanto a las propiedades ONL, la introducción de un grupo dador fuerte en la cadena lateral del PCL dio como resultado una eficiencia por debajo de la estimada 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. Sin embargo, la respuesta no lineal se mantiene estable durante largo tiempo.

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. 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, sin que disminuya la estabilidad de los mismos.

Se consiguieron orientar las películas de Pol-PZ-CN mediante poling fotoasistido a baja temperatura. La estabilidad del orden polar inducido aumenta con la temperatura a la que se realiza el proceso.

Los cocientes d_{33}/d_{31} encontrados son mucho mayores que 3, indicando un elevado orden, con una distribución en torno al eje polar más estrecha que la obtenida habitualmente en polímeros amorfos. Además, en los procesos en los que se incluye irradiación con luz azul, se obtuvo un aumento de este cociente.

Mediante tratamientos ópticos y térmicos se ha conseguido modificar la simetría del tensor susceptibilidad de segundo orden, respecto a la que se tiene habitualmente tras un poling térmico. Se pasa de $C_{\infty v}$ a una respuesta ONL biaxial descrita mediante un tensor C_{2v} .

La disminución del contenido de azocromóforo en copolímeros basados en Mon-PZ-CN ha dado lugar a respuestas ONL elevadas (superiores a las del homopolímero) y estables. Los cocientes d_{33}/d_{31} fueron menores, lo que corresponde a una distribución más ancha de los dipolos orientados. Estos resultados se asocian a la reducción de la agregación que posibilita la orientación de un mayor número de cromóforos aislados y aumenta el volumen libre en la película.

El estudio de azopolímeros poco o débilmente polares con cromóforos no lineales muy eficientes dispersos, llevado a cabo en el **Capítulo V**, demostró la existencia del acoplamiento en el movimiento de los cromóforos y las cadenas laterales de la matriz polimérica. Durante los procesos de poling térmico, el campo eléctrico perturba la orientación termotrópica de los cristales líquidos con cadena lateral casi simétrica. 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 el momento dipolar de la cadena lateral, se alcanzan valores elevados de anisotropía. La respuesta ONL en gran medida debida al cromóforo disperso presenta cocientes muy superiores a 3. 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. Finalmente, 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 de difracción, previamente grabada con luz en un azopolímero da lugar a una red no lineal debido a la modulación del tensor susceptibilidad del polímero. Se ha detectado luz de segundo armónico en direcciones bien definidas, distintas de la de incidencia, correlacionando su intensidad con la amplitud del relieve superficial.

APÉNDICE A

EXPRESIÓN DE LA INTENSIDAD DE SEGUNDO ARMÓNICO A LA SALIDA DE UNA LÁMINA NO LINEAL.

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 \vec{E} y \vec{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), \vec{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 \vec{E} y los vectores desplazamiento eléctrico, \vec{D} y polarización del medio \vec{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 \vec{B} y el campo magnético \vec{H} y la imanación del medio \vec{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:

$$A. 7 \quad \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t},$$

$$A. 8 \quad \nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$$

Tomando el rotacional en A.7 y sustituyendo en la resultante con A.8, se tiene:

$$A. 9 \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\varepsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) - \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \right)^*$$

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.

* $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\frac{\varepsilon_r}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) - \frac{4\pi}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \right)$ en sistema c.g.s.

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 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 .

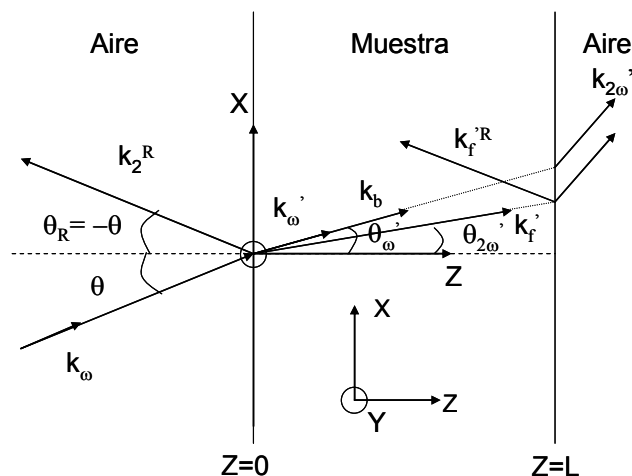


Figura A.1 Propagación de las ondas de frecuencia ω y 2ω en una lámina delgada, de espesor L . k_ω =onda fundamental, k_b =onda armónica ligada, k_f' = onda armónica libre, k_2^R y $k_f'^R$ =ondas reflejadas. Las comillas refieren a valores en el interior de la muestra (') y en el aire (''), después 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 (A. 9) 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:

$$\vec{P}_{2\omega}' = \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \vec{E}_{\omega}' \vec{E}_{\omega}'$$

Introduciendo la polarización de la ecuación A.10 en la ecuación A. :

$$A. 11 \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E}_{2\omega}'(\vec{r}, t) + \left(\frac{(n^{2\omega})^2}{c^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \vec{E}_{2\omega}'(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right) = - \left(\frac{4\pi}{c^2} \right) \left[\frac{\partial^2 \vec{P}_{2\omega}'(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right]$$

La solución de esa ecuación diferencial puede escribirse como suma de dos términos:

$$A. 12 \quad \underbrace{\vec{E}_{2\omega}' = \hat{e}_f E_f' \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})}_{\text{Armónico libre}} + \underbrace{\left[4\pi P_{2\omega}' / ((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2) \right] \times \left[\hat{p} - \left(\vec{k}_b (\vec{k}_b \cdot \hat{p}) / |k_f|^2 \right) \right] \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r})}_{\text{Armónico ligado}}$$

\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:

$$A. 13 \quad \hat{e}_b = \hat{p} - \left[\vec{k}_b (\vec{k}_b \cdot \hat{p}) / |\vec{k}_f|^2 \right]$$

Vector unitario en dirección al campo eléctrico asociado a la onda ligada.

$$A. 14 \quad Q' = 4\pi P'_{2\omega} / ((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2) \text{ será la amplitud de la onda ligada.}$$

El campo magnético vendrá dado por:

$$A. 15 \quad \begin{aligned} \vec{H}_{2\omega}' &= (c/2\omega)(\vec{k}_f \times \hat{e}_f) E_f' \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}) \\ &+ \left[4\pi P'_{2\omega} / ((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2) \right] \cdot (c/2\omega)(\vec{k}_b \times \hat{p}) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}) \end{aligned}$$

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:

$$A. 18 \quad \text{sen}\theta'_{2\omega} = \text{sen}\theta / n^{2\omega} \text{ y } |\vec{k}_f| = n^{2\omega} \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

Y para las ligadas:

$$A. 19 \quad \text{sen}\theta'_\omega = \text{sen}\theta / n^\omega \text{ y } |\vec{k}_b| = n^\omega \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

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:

$$A. 20 \quad \vec{E}_{2\omega}^R = \hat{e}_R E'_R \exp(i \vec{k}_2^R \cdot \vec{r})$$

$$A. 21 \quad \vec{H}_{2\omega}^R = (c/2\omega)(\vec{k}_2^R \times \hat{e}_R) E_R \exp(i \vec{k}_2^R \cdot \vec{r})$$

$$\text{Donde } |\vec{k}_2^R| = 2\omega / c.$$

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 $f_y = R_y = 1$, 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:

$$k_{fz} = \cos \theta'_{2\omega} |k_f| \quad k_{Rz} = -\cos \theta |k_R| \quad k_{bz} = -\cos \theta'_{\omega} |k_b|$$

$$A. 38 \quad n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} E_f' + n^{\omega} \cos \theta'_{\omega} Q' = -\cos \theta E_R$$

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:

$$A. 40 \quad \vec{E}_{2\omega}' = Q' \hat{Y} \left(\left(-\frac{\cos \theta + n^{\omega} \cos \theta'_{\omega}}{\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}} \right) \exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}) + (\exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r})) \right)$$

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:

$$\theta_f'^R = -\theta_{2\omega}' \quad \left| k_f'^R \right| = n_{2\omega}' (2\omega / c)$$

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:

$$A. 55 \quad \vec{S} = \left(\frac{1}{2}\right) \text{Re} \left(\vec{E}_{2\omega} \times \vec{H}_{2\omega}^* \right) \cdot \mathbf{y} \left\langle \vec{S} \right\rangle = I_{2\omega}''$$

$$A. 56 \quad I_{2\omega}'' = \left(\frac{c}{8\pi}\right) |E_{2\omega}''|^2 \text{ en unidades c.g.s.}$$

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:

$$2 \cos \left(n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} \right) \frac{4\pi}{\lambda} L = \text{sen}^2 \left[\left(n^\omega \cos \theta'_\omega - n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega} \right) 2\pi L / \lambda \right] = \text{sen}^2 \Psi$$

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:

$$A. 61 \quad E_{2\omega}'' \exp(2i\vec{k}_\omega \hat{Z} L) = \left(\frac{2n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}'}{n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}'} \right) E_f' \exp(i\vec{k}_f \hat{Z} L) + \left(\frac{n^{2\omega} b_x + n^\omega \cos \theta_{2\omega}' (\cos \theta_\omega' p_x - \text{sen} \theta_\omega' p_z)}{\cos \theta_{2\omega}' + n^{2\omega} \cos \theta} \right) Q' \exp(i\vec{k}_b \hat{Z} L)$$

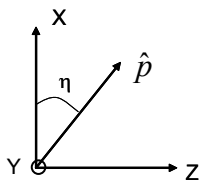
Utilizando de nuevo A.56 y sustituyendo las amplitudes de las ondas libre y ligada dadas ahora por las ecuaciones A. 14 y A. 50 llegamos a la expresión de la intensidad de segundo armónico a la salida de la película. Al igual que en el caso que acabamos de describir, sólo nos quedamos con el término 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:

$$A. 63 \quad I_{2\omega}'' = \left(\frac{c}{8\pi} \right) \left(\frac{16\pi^2 |P_{2\omega}'|^2}{\left((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2 \right)^2} \right) 8n^{2\omega} \cos \theta_{2\omega}' \cos^2 (\theta_\omega' - \eta) \\ \frac{(n^\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega')(n^{2\omega} \cos \theta_\omega' + \cos \theta_{2\omega}')}{(n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega}')^3} \text{sen}^2 \psi$$

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.

$$A. 64 \quad I_{2\omega}'' = \left(\frac{8\pi c}{\left((n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2 \right)^2} \right) d^2 p^2(\theta) |E_\omega'|^4 t_\omega''^4 T_{2\omega}'' \text{sen}^2 \psi$$

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	$T'_{2\omega} = \frac{2n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}}{(n^{\omega} \cos \theta + \cos \theta'_{\omega})(n^{2\omega} \cos \theta'_{\omega} + \cos \theta'_{2\omega})}$ $(n^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta'_{2\omega})^3$	$T'_{2\omega} = \frac{2n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega}}{(\cos \theta + n^{\omega} \cos \theta'_{\omega})(n^{\omega} \cos \theta'_{\omega} + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})}$ $(\cos \theta + n^{2\omega} \cos \theta'_{2\omega})^3$

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 $P^{\omega}P^{2\omega}$ y $S^{\omega}P^{2\omega}$. La primera de las correcciones que vamos a considerar es la inclusión del ángulo de *walk-off* mencionado. La fórmula para calcularlo es la siguiente³:

$$A. 65 \quad \text{tg } \gamma_{\omega} = \frac{(n^{\omega})^2}{2} \left[\frac{1}{(n_o^{\omega})^2} - \frac{1}{(n_e^{\omega})^2} \right] \text{sen} 2\theta'_{\omega} \quad \text{Para la onda armónica}$$

ligada.

$$tg \gamma_{2\omega} = \frac{(n^{2\omega})^2}{2} \left[\frac{1}{(n_o^{2\omega})^2} - \frac{1}{(n_e^{2\omega})^2} \right] sen 2\theta'_{2\omega} \quad \text{Para la onda armónica}$$

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

$$A.66 \quad n^{2\omega}(\theta'_\omega) = \left(\frac{\cos^2 \theta'_\omega}{n_o^{2\omega}} + \frac{sen^2 \theta'_\omega}{n_e^{2\omega}} \right)^{-1/2}$$

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^ω

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_o^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

$$A.68 \quad sen \theta_{s2\omega}' = \frac{n^{2\omega} sen \theta'_{2\omega}}{n_s^{2\omega}}$$

$$A.69 \quad T_{2\omega}^{s \rightarrow a} = \frac{2n_s^{2\omega} \cos \theta'_{s2\omega}}{n_s^{2\omega} \cos \theta + \cos \theta'_{s2\omega}}$$

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

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

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

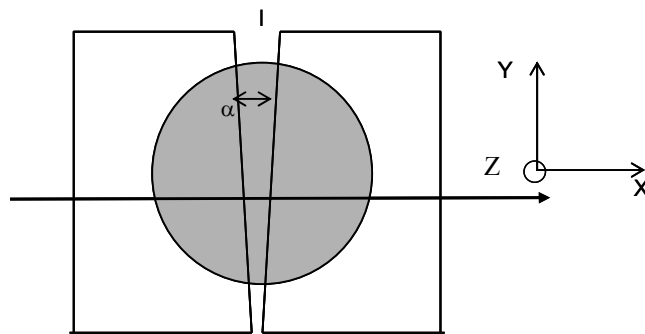
APÉNDICE B

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. La obtención de la expresión de la intensidad de segundo armónico a la salida de la celda, se desarrolla siguiendo el trabajo de Oudar⁵¹. Como vimos en aquel caso la ecuación de propagación de ondas para la frecuencia 2ω sería la siguiente:

$$B.1 \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E}_{2\omega} + \frac{\epsilon_{2\omega}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_{2\omega}}{\partial t^2} = -4\pi \frac{\partial^2 \vec{P}_{2\omega}^{NL}}{\partial t^2}$$

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 la expresión de la polarización en función de los campos es:

$$B. 2 \quad P_{2\omega}^{NL} = \Gamma_{ZZZZ}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_Z^\omega E_Z^\omega E_Z^0 = d E_Z^\omega E_Z^\omega \quad \text{con } d \equiv \Gamma_{ZZZZ} E_0$$

Recordamos las expresiones para el vector de onda fundamental y armónicos definidas en el Apéndice A :

$$\left| \vec{k}_\omega \right| = n^\omega \left(\frac{\omega}{c} \right) \quad \left| \vec{k}_f \right| = n^{2\omega} \left(\frac{2\omega}{c} \right) \quad \left| \vec{k}_b \right| = n^\omega \left(\frac{2\omega}{c} \right)$$

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 se tiene:

$$B. 4 \quad \vec{E}_\omega(x, t) = E^\omega(x) e^{-i\omega t} \vec{Z} = E^\omega e^{-i\omega(t - \frac{n^\omega}{c}x)} \vec{Z}$$

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 suma de dos términos de forma análoga a lo visto en el Apéndice A: $E^{2\omega}(x) = E_f e^{ik_f x} + E_b e^{ik_b x}$

En las condiciones habituales del experimento de EFISH, la amplitud E_b de la onda ligada es proporcional a la polarización no lineal:

$$B. 6 \quad E^{2\omega}(x) = E_f e^{ik_f x} - \frac{4\pi}{(n_{2\omega})^2 - (n_\omega)^2} d (E^\omega)^2 e^{ik_b x}$$

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 cuarzo, E_b^Q y en el líquido E_b^L , así como de los adecuados factores de transmisión.

$$B. 7 \quad E^{2\omega} = t_{2\omega}^{q \rightarrow a} (T_Q E_b^Q - T_L E_b^L) (e^{ikfl} - e^{ikbl})$$

$$B. 8 \quad E_b^Q = \frac{-4\pi}{(n_q^{2\omega})^2 - (n_q^\omega)^2} \Gamma_G E_0 (E_\omega t_{2\omega}^{q \rightarrow a})^2$$

$$B. 9 \quad E_b^L = \frac{-4\pi}{(n_l^{2\omega})^2 - (n_l^\omega)^2} \Gamma_L E_0 (E_\omega t_{2\omega}^{a \rightarrow q} t_{2\omega}^{q \rightarrow l})^2$$

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 B. 7 del campo armónico, se calcula la intensidad utilizando la Ec. A 56.

$$B. 10 \quad I_{2\omega} = \frac{c}{8\pi} |E_{2\omega}|^2 = 2I_M^2 \text{sen}^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right), \text{ siendo,}$$

$$B. 11 \quad I_{2\omega} = 2I_M^L \text{sen}^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)$$

$$B. 12 \quad I_M^L = \frac{c}{4\pi} \left[t_{2\omega}^q (T_Q E_b^q - T_L E_b^L) \right]^2$$

$$B. 13 \quad \Delta\phi = l(k_b - k_f)$$

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:

$$B. 15 \quad I_{2\omega} = 2I_M^L \text{sen}^2\left(\frac{\pi l}{2l_c}\right)$$

que es la expresión que se utiliza 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.

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 , en B. 12, queda:

$$B. 16 \quad \sqrt{I_M^L} = C[\Gamma_L l_c - K]E_0, \text{ donde } C \text{ y } K \text{ son:}$$

$$C \equiv \sqrt{c/4\pi} \frac{64\pi}{\lambda_v} t_{2\omega}^{q \rightarrow a} \frac{(n_q^\omega)^2}{(n_q^\omega + n_l^\omega)^2} \frac{(E^\omega t_\omega)^2}{(n_q^{2\omega} + n_l^{2\omega})^2}$$

$$K \equiv \frac{\lambda_v \Gamma_q}{16} \frac{(n_q^\omega + n_l^{2\omega})}{(n_q^\omega)^2} \frac{(n_q^\omega + n_l^\omega)^2}{[(n_q^{2\omega})^2 - (n_q^\omega)^2]}$$

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		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	115	77.6	137.0	No se utiliza	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 (ver Figura C. 1).

$$F(\theta) = 2\pi F(\theta, \varphi) = \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{2i+1}{2}\right) \langle P_i \rangle P_i(\cos\theta),$$

$$P_0 = 1 \quad P_1 = \cos\theta \quad P_2 = \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \quad P_3 = \frac{5}{2} \cos^3\theta - \frac{3}{2} \cos\theta; P_4, P_5, \dots$$

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 orientacional 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 C.1)). Por tanto, para una distribución uniaxial de dipolos, las absorciones de la luz polarizada en dirección paralela y perpendicular al eje óptico serán²⁷:

$$C.1 \quad A_{\parallel} = \kappa \langle (\bar{\mu} \cdot \hat{e}_{\parallel})^2 \rangle = \kappa \langle \cos^2 \theta \rangle = \kappa \frac{1 + 2P_2}{3}$$

C. 2

$$A_{\perp} = \kappa \langle (\vec{\mu} \cdot \hat{e}_{\perp})^2 \rangle = \kappa \langle \text{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi \rangle = \kappa \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \text{sen}^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{F(\theta)}{2\pi} \text{sen} \theta \, d\varphi \, d\theta =$$

$$= \kappa \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\pi} \text{sen}^2 \theta F(\theta) \text{sen} \theta \, d\theta = \kappa \frac{1}{2} \langle 1 - \cos^2 \theta \rangle = \kappa \frac{1 - P_2}{3}$$

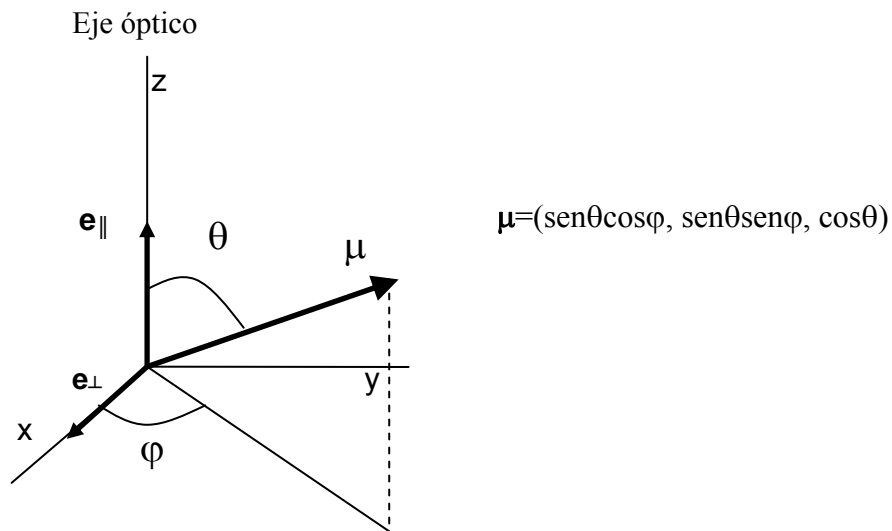


Figura C.1. Definición de los ángulos entre el momento dipolar de la molécula y los ejes de coordenadas.

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 polarizadas¹⁰¹:

$$C. 2 \quad P_2 = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}$$

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.¹⁰², 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:

$$C. 5 \quad n(\omega) = n_0 + \delta n(\omega) \quad \text{y} \quad \delta n(\omega) \propto \frac{cte}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

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 incidencia) y TM (paralela al plano de incidencia). 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 se obtienen n_0 y la constante. (La expresión de dispersión 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 isotrópica 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. .

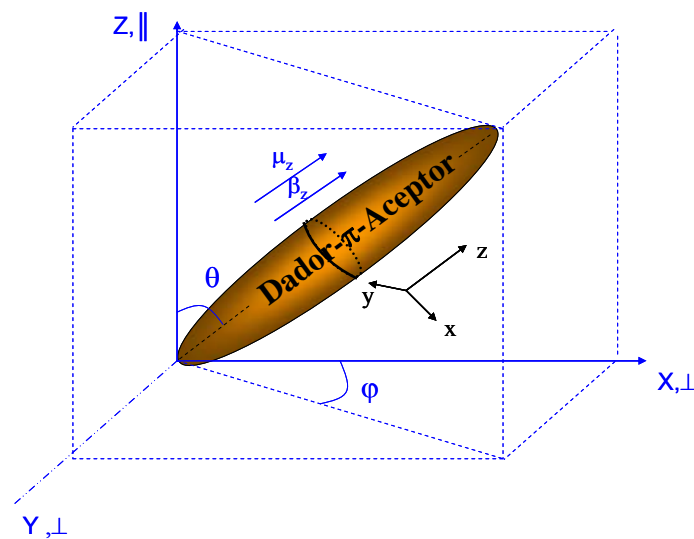


Figura C. 2: Relación entre el momento dipolar molecular μ_z , la componente vectorial del tensor de susceptibilidad β_z , y las coordenadas moleculares y el sistema de referencia macroscópico (Z paralela al campo externo y X e Y perpendiculares al mismo)

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

se comentó 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):

$$C. 11 \quad \chi_{zxx} = Nf \langle b_{p(zxx)} \rangle = Nf \langle (\cos \theta)(\sin^2 \theta)(\cos^2 \varphi) \rangle \beta_z$$

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:

$$C. 14 \quad \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta F(\theta) \text{sen} \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \text{sen} \theta d\theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{\vec{\mu}\vec{E}}{kT}\right) \text{sen} \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\vec{\mu}\vec{E}}{kT}\right) \text{sen} \theta d\theta}$$

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:

$$C. 17 \quad \langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^3 \theta F(\theta) \text{sen} \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \text{sen} \theta d\theta}$$

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:

$$\begin{aligned} \langle (\cos \theta)(\sin^2 \theta)(\cos^2 \varphi) \rangle &= \frac{\int_0^\pi F(\theta) \cos \theta \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}{2} \\ &= \frac{1}{2}(L_1(p) - L_3(p)) \end{aligned}$$

$$C. 20 \quad \chi_{p(ZXX)}^{(2)} = \frac{N \beta_z f_x^2(\omega) f_z(2\omega)(L_1(p) - L_3(p))}{2}$$

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:

$$C.21 L_1(p) = \langle P_1(\cos \theta) \rangle$$

$$C. 22 \quad L_2(p) = 1/3(2\langle P_2(\cos \theta) \rangle + 1)$$

$$C. 23 \quad L_3(p) = 1/5(2\langle P_3(\cos \theta) \rangle + 3\langle P_1(\cos \theta) \rangle)$$

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^{85b)}, los parámetros de orden polar pueden estimarse a partir de los valores de los coeficientes no lineales:

$$C. 26 \quad \langle P_1 \rangle = \frac{2(d_{33} + 2d_{31})}{N\beta_z f}$$

$$C. 27 \quad \langle P_3 \rangle = \frac{2(d_{33} - 3d_{31})}{N\beta_z f}$$

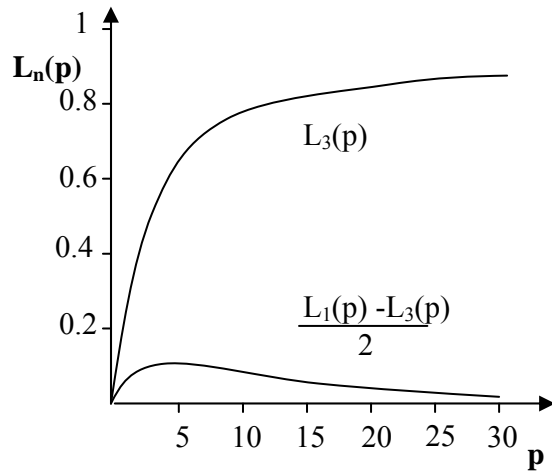
En el límite para campos muy pequeños y bajos momentos dipolares, las ecuaciones de los coeficientes no lineales toman la siguiente forma:

$$C. 28 \quad d_{33} = \frac{Nf\mu E\beta_z}{10kT}$$

$$C. 29 \quad d_{31} = \frac{Nf\mu E\beta_z}{30kT}$$

Comparando las dos expresiones anteriores se deduce que para medios inicialmente isotropos, 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^{103} .

En el otro límite, para valores elevados del campo, χ_{33} se aproxima a su valor de saturación correspondiente a $L_3(p)=I$, 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 $U_s(\theta)$. Aunque no lo conocemos podemos hacernos una idea de lo que supone imponer restricciones como las derivadas de un entorno muy anisótropo, si pensamos en un caso extremo como el que corresponde al modelo de Ising. En este esquema, 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:

$$d_{33}(\text{Ising}) = 5d_{33}(\text{Isótopo})$$

$$d_{31}(\text{Ising}) = 0$$

Para campos elevados el alineamiento satura en ambos modelos y $d_{33}(\text{Ising}) \rightarrow d_{33}(\text{Isótopo})$

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 son las del sistema internacional, mientras que la hiperpolarizabilidad y el producto $\mu\beta$ se dan en unidades c.g.s., como es habitual en la literatura sobre el tema. Vamos a ver la relación que existe entre las unidades de los parámetros ONL en ambos sistemas.

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.

$$P_{SI}^{NL} = \epsilon_0 \chi_{SI}^{2(1)} E_{SI}^2 = \chi_{SI}^{2(II)} E_{SI}^2$$

$$P_{cgs}^{NL} = \chi_{cgs}^2 E_{cgs}^2$$

En la tesis se empleará el sistema internacional, con el convenio I.

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.	3 10 ⁵ esu(u.e.q./cm ²)	1/(3x10 ⁴) esu (statvolt/cm)	3x10⁴/4π esu (cm/statvolt)

Siendo esu: unidades electrostáticas cuya equivalencia en el sistema c.g.s. es la marcada a continuación entre paréntesis.

De lo que se deduce que para el convenio I, la relación entre la susceptibilidad expresada en los dos sistemas será:

$$\chi_{cgs}^{(2)}(esu) = \frac{(3 \times 10^4)}{4\pi} \chi_{SI}^{(2)}(m/V)$$

A lo largo de la tesis los coeficientes se dan en **pm/V** (10^{-12} m/V).

2. Hiperpolarizabilidad de primer orden.

En el sistema c.g.s. la hiperpolarizabilidad β , que relaciona el momento dipolar inducido con el campo al cuadrado : $p = \beta E^2$, se expresa en unidades de longitud a la cuarta dividido por la unidad de potencial ($cm^4/statvolt$).

En cuanto al sistema internacional, al igual que para la susceptibilidad, nos encontramos dos formas de definir β , 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:

$$\beta_{SI}^I (m^4/V) = \frac{4\pi}{3 \times 10^{10}} \beta_{cgs} (cm^4/statvolt), \text{ por lo que: } \frac{m^4}{V} = 2.387 \times 10^9 \frac{cm^4}{statvolt}.$$

y,

$$\beta_{SI}^{II} \left(\frac{Cm^3}{V^2} \right) = \frac{1}{3 \times 10^{10}} \varepsilon_0 \beta_{cgs} (eu\beta), \text{ por lo que: } \frac{Cm^3}{V^2} = 2.7 \times 10^{20} esu.$$

siendo, esu= unidades electrostáticas de $\beta = cm^4/statvolt$

ya que, 1statvolt= 3×10^2 V.

Como ya hemos dicho, a lo largo de esta tesis utilizaremos las unidades c.g.s., por ser las más utilizadas. Como resultado de las medidas de EFISH suele darse $\mu\beta$, expresado en el c.g.s. (esu). Sus unidades equivalen a: unidad electrostática de carga (u.e.q.)x cmx unidad electrostática de β ($\text{cm}^4/\text{statvolt}$).

Para poder pasar de $\mu\beta$ en el c.g.s. a $\mu\beta$ en el sistema internacional, hay que tener en cuenta la relación entre las unidades de μ en ambos sistemas. En el sistema internacional se expresa en C m y $1 \text{ C m} = (3 \times 10^9 \text{ u.e.q.}) (10^2 \text{ cm}) = 3 \times 10^{11} \text{ u.e.q.} \cdot \text{cm}$ con lo que :

$$\mu_{SI} = \frac{\mu_{cgs}}{3 \times 10^{11}}, \text{ con lo que: } 1 \text{ C m} = 3 \times 10^{11} \text{ u.e.q.} \cdot \text{cm}$$

Con todo, para pasar los valores de $\mu\beta$ de esta tesis (en esu), a unidades del sistema internacional (convenio I), tendremos que:

$$(\mu\beta)_{SI}^I \left(\frac{\text{Cm}^5}{\text{V}} \right) = \frac{1}{(3 \times 10^{11})(2.387 \times 10^9)} (\mu\beta)_{CGS} (esu)$$

En muchos trabajos experimentales μ se da en debyes (D) siendo $1\text{D} = 10^{-18} \text{ u.e.q.} \cdot \text{cm}$.

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. Rodriguez 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 J. L. Oudar y D. S. Chemla, «Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment», *The Journal of Chemical Physics* 66, no. 6 (1977): 2664.
- 20 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.
- 21 (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.
- 22 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.
- 23 (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
- 24 (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.
- 25 C. Reichardt "Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators", *Chemical Reviews* 94, no. 8 (1994): 2319.
- 26 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.
- 27 F. J. Rodríguez en "*Propiedades ópticas fotoinducidas en polímeros con unidades de azobenceno*" (2005) Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza.
- 28 R. B. Seymour y col. "*Polymer Chemistry: An introduction*" (1988) Ed. CRC Press, New York.
- 29 J. Areizaga y col. "*Polímeros*" (2002) Ed. Síntesis, Madrid.
- 30 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.

- 31 J. C. Dubois y col. "Behavior and properties of side chain thermotropic liquid crystal polymers", *Acta Polymerica* 48, no. 3 (1997): 47.
- 32 MR Worboys, y col. "Proc. 2nd Int. Conf. on Electrical, Optical and Acoustic Properties of Polymers" (1990) Canterbury, Reino Unido (18-1, 18-6)
- 33 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.
- 34 I. Rau y F. Kajzar, "New insights into the relaxation of polar order in electro-optic polymers", *Thin Solid Films* 516, no. 24 (2008): 8880.
- 35 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.
- 36 (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.
- 37 G. S. Hartley, "The Cis-form of Azobenzene", *Nature* 140, no. 3537 (1937): 281.
- 38 H. Rau en "Photochemistry and Photophysics" Vol. 12 (1990) Ed. CRC Press, Boca Ratón.
- 39 T. Bieringer en "Holographic data storage" (2000), Ed. Springer, New York.
- 40 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.
- 41 (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.

- 42 (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.
- 43 H. Menzel en "*Photorefractive Organic Thin Films*" (2002) Ed. Academic press, San Diego.
- 44 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.
- 45 V Czikkely, "Extended dipole model for aggregates of dye molecules", *Chemical Physics Letters* 6, no. 3 (1970): 207.
- 46 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.
- 47 A. Priimägi, "*Polymer-Azobenzene Complexes: From Supramolecular Concepts to Efficient Photoresponsive Polymers*" (2009) Tesis Doctoral, Helsinki University of Technology.
- 48 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.
- 49 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.
- 50 R. Ulrich y R. Torge "Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler", *Applied Optics* 12, no. 12 (1973): 2901
- 51 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.
- 52 D. S. Chemla y Z. Zyss en "*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*" Vol. 1, (1987) Ed. Academic Press Inc., Orlando.

-
- 53 F. Zernicke y J. E. Midwinter en “*Applied Nonlinear Optics*” (1973) Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 54 L. M. Blinov y col. “Polar diffraction gratings made by spatially periodic photopoling Langmuir–Blodgett films”, *Applied Physics Letters* 80, no. 1 (2002): 16.
- 55 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.
- 56 N. I. K. Viswanathan y col. “Surface relief structures on azo polymer films”, *Journal of Materials Chemistry* 9, no. 9 (1999): 1941.
- 57 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.
- 58 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.
- 59 G. Martin y col. “Photo-induced non-linear susceptibility patterns in electro-optic polymers”, *Synthetic Metals* 127, no. 1-3 (2002): 49.
- 60 M. J. Cho y col. “Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers”, *Progress in Polymer Science* 33, no. 11 (2008): 1013.
- 61 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.
- 62 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.
- 63 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.
- 64 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.
- 65 (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.
- 66 I. C. Pintre y col. “Liquid crystalline and nonlinear optical properties of bent-shaped compounds derived from 3,4'-biphenylene”, *Journal of Materials Chemistry* 17, no. 21 (2007): 2219.
- 67 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.
- 68 (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.
- 69 R. Andreu y col. “Decreased optical nonlinearities upon CF₃ substitution on tricyanofuran acceptors”, *Organic Letters* 10, no. 21 (2008): 4963.
- 70 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.
- 71 (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.
- 72 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.
- 73 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.
- 74 R. Andreu y col. “New one- and two-dimensional 4H-pyranylidene NLO-phores”, *Tetrahedron Letters* 50, no. 24 (2009): 2920.
- 75 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.

- 76 S. Liu et al., "Focused Microwave-Assisted Synthesis of 2,5-Dihydrofuran Derivatives as Electron Acceptors for Highly Efficient Nonlinear Optical Chromophores", *Advanced Materials* 15, no. 7-8 (2003): 603.
- 77 (a) J. Stumpe, Th. Fischer, y H. Menzel, "Langmuir-Blodgett Films of Photochromic Polyglutamates. 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. (e) V. Rodríguez y col. "Quantitative determination of the polar order induced under high electric field in amorphous PDR1M azobenzene polymer films" *Journal of Physical Chemistry B*, 107, (2003): 9736.
- 78 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.
- 79 Almeria Natansohn y P. Rochon, "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers", *Chemical Reviews* 102, no. 11 (2002): 4139.
- 80 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
- 81 (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.
- 82 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.

- 83 (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.
- 84 D. J. Williams, en "*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*" Vol 1 (1987), Ed. Academic Press: Orlando.
- 85 (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.
- 86 (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.
- 87 (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.
- 88 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.
- 89 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.
- 90 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.

- 91 (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.
- 92 (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).
- 93 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.
- 94 (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.
- 95 R.M. Tejedor y col. "Photoinduced Chiral Nematic Organization in an Achiral Glassy Nematic Azopolymer", *Advanced Functional Materials* 17, no. 17 (2007): 3486.
- 96 (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.
- 97 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.
- 98 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.

- 99 (a) Y. Che y col.. "Stable surface relief grating with second-order nonlinearity on urethane-urea copolymer film", *Optical Materials* 21, no. 1-3 (2003): 79. (b) F. Lagugné-Labarthe y col. "Significant Enhancement of the Optical Second Harmonic Generation in a Poled Azopolymer Thin Grating", *The Journal of Physical Chemistry B* 110, no. 28 (2006): 13689.
- 100 F. J. Rodríguez y col. "Optical anisotropy and non-linear optical properties of azobenzene methacrylic polymers", *Polymer* 45, no. 7 (2004): 2341.
- 101 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.
- 102 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.
- 103 D. J. Williams en "*Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*" (1985) Ed. ACS symposium series, Washington.

Agradecimientos

Cuando me planteé escribir estos agradecimientos, pensé en la posibilidad de dejarlo en algo estrictamente profesional, pero dada la intensidad de estos años de trabajo, a menudo se mezcla lo personal con lo profesional, y me he dado cuenta de que mucha más gente merece ser nombrada aquí.

En primer lugar, quiero dejar constancia de la suerte que he tenido de disponer de dos directores de tesis, Belén Villacampa y Rafa Cases, a los que les apasiona su trabajo y, que me han recordado lo bien que siento investigar por el placer de conocer. Gracias por vuestra disponibilidad y paciencia.

Extiendo mi agradecimiento al resto del grupo de Polímeros para Aplicaciones Ópticas, con los que he compartido el laboratorio a ratos, Rafael Alcalá, Carlos Sanchez, Miguel Lomba y Cristina Berges, por crear un ambiente de trabajo excelente.

También debo agradecer a varios grupos del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. Primero, al Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros, en especial a Luis Oriol, Patricia Forcén y Eva Blasco, por la síntesis de materiales, y por su disponibilidad siempre que los he necesitado y, por otra parte, al grupo del Prof. Javier Garín, por la prolífica y eficiente síntesis de cromóforos ONL, y por su paciencia en la espera de resultados. También he de agradecerles su sentido del humor a la hora de discutir resultados, que hace el trabajo más divertido.

Por otra parte, tengo que agradecer al grupo del café, Pablo, Victor, Marisa, Rosa, Jesús, Jolanta..., su interés por mi y los buenos ratos pasados a las once menos veinte.

En un plano ya más personal, agradezco parte de mi salud mental a mis compañeros de tesis, Enrique, Sol, Pepa, Clara, Vera, Sara y María, por su mezcla de rareza y genialidad. Gracias por acogerme como una "física" más, y por todo lo que nos hemos reído juntos. Estoy segura de que os iré de maravilla y de que nos volveremos a encontrar.

Otra parte de mi salud mental se la debo a mis “muy mejores” amigas Lidia y María. Gracias por estar siempre ahí, y entender de qué va todo esto.

A Juancho debería agradecerle un millón de cosas, que resumiré en “Just Breathe” de Pearl Jam.

La última parte se la agradezco a mi familia, cada vez más grande y mejor por ambos lados. Finalmente, quiero hacer una dedicatoria especial a mi aita, que siempre confió en mis capacidades y que me inspiró con su optimismo y su forma de ver la vida basada en el trabajo duro. También estoy segura de que nos volveremos a encontrar... .

“Closing time, every new beginning comes from some other beginning's end”. Semisonic

ISBN 978-84-15274-29-2



Prensas Universitarias
Universidad Zaragoza