

Università degli Studi di Napoli “Federico II”



Facoltà di Scienze MM FF NN

Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche- XX CICLO

“Materiali per applicazioni in ottica  
non lineare del secondo ordine”

Coordinatore del Ciclo di Dottorato: Prof. Aldo Vitagliano

Relatore: Prof. Claudio De Rosa

Tutore: Prof. Roberto Centore

Candidato: Dott.ssa Sandra Fusco

## Abstract

---

In the last years many progresses have been made in the telecommunication and computing field.

In particular the necessity of increasing bandwidth and faster response time has addressed the research to new materials with quadratic nonlinear optical properties (NLO).

These materials, in fact, can convert an electrical signal in an optical one. The underlying physical phenomenon, named Pockels effect (or electro-optical linear effect), involves the change of refraction index by means of an applied electrical field. An other important property of second order NLO materials is second harmonic generation (SHG) that allows, as an example, to convert a red radiation in a blue one.

NLO materials include several types of systems, from inorganic to organic ones. Among organic systems, we have to mention polymeric materials that stand out especially for their relatively easy preparation, but also for their good processability. These polymers are obtained from molecules (chromophores) provided at least with one electron acceptor and one electron donor groups connected by a  $\pi$ -conjugated system with one or more heterocycles. These compounds, generally, are NLO active and show non-zero values of second order hyperpolarizability ( $\beta$ ).

Generally, in the chemical synthesis of systems with good NLO performances two approaches are followed. The first one consists in the synthesis of molecules having high  $\beta$  values that are successively included in polymer matrices and oriented by means of an electrical field (*electrical poling*) to remove the centric symmetry that causes vanishing quadratic nonlinear optical activity of the macroscopic medium. An other way to obtain good NLO materials is related to the optimization of poling operation also by using crosslinkable systems.

In this work both approaches have been considered. Particularly, we have prepared NLO polyurethanes containing new heterocyclic chromophores based on pyrido-imidazole, pyrido-oxazole, cyanopyridine and triazole-thiadiazole segments. In effect, polyurethane matrices are known for their high glass transition temperatures as a consequence of the hydrogen bond formation. So, this type of polymers is often preferred in the realization of nonlinear organic systems because they have a longer decay time. NLO measurements have been performed on the chromophores and polyurethanes and in some cases the results are very encouraging especially in terms of time stability of dipolar orientation induced by poling. For example, the value of second

harmonic generation coefficient ( $d_{33}$ ) of the polyurethane obtained from pyridyl-triazole-thiadiazole chromophore is 11 pm/V and its time stability is very good: after 28 days at 80 °C the material retains 75 % of its NLO activity. Crosslinkable low molecular weight systems have been prepared based on pyridyl-triazole-thiadiazole and cyanopyridine chromophores. Particularly, non-crystalline dimethacrylate derivatives have been synthesized and crosslinked in form of thin films suitable for NLO measurements. This approach is relatively new, allowing a more efficient poling not only because of the intrinsic time stability of the three-dimensional network, but also because orientation of free molecules is easier than molecules linked to a polymer matrix. For these systems the poling conditions have been investigated and on a poled and crosslinked film of a cyanopyridine dimethacrylate derivative a stable SH signal has been detected.

We have investigated also the optimization of molecular quadratic nonlinearity. Starting from pyridyl-triazole-thiadiazole, we have synthesized other triazole-thiadiazole chromophores having different electronwithdrawing groups like nitrophenyl and pentafluorophenyl; we have studied the effect on the push-pull character and, finally, on the NLO performances by EOAM and EFISH technique. For the chromophore with nitrophenyl as acceptor, we have prepared two isomers having, in one case, the nitrophenyl attached to triazole (5 position) and, in the other case, to thiadiazole (2 position), to study the influence of the molecular architecture on the electronic properties and NLO activity. In fact, the two isomers have different dipole moment and that can influence their interaction with the electrical field during the poling phase. Starting from benzimidazole chromophores having one hydroxyl and one carboxyl group, polymers with a regioregular head-to-tail sequence of dipolar chromophore units along the chain have been made. The basic idea is that of having chromophores already polarly oriented along one direction (the chain axis of the polymer); moreover, this polar order cannot be changed since it is due to covalent bonds. In this class of regioregular polyesters a  $d_{33}$  of 21 pm/V has been measured that is the highest registered value for all main-chain polymers and also for side-chain ones containing the same chromophore. Additionally, for the regioregular polymers, a weak signal of second harmonic without electrical poling has been also observed. That is presumably connected to some preferred interaction of the chain end groups with the glass surface.

## Indice

---

Introduzione	pag. 11
Capitolo 1	
Fondamenti di ottica non lineare	pag. 15
1.1 Concetti di base di ottica non lineare	15
1.2 Suscettività come grandezze tensoriali.	
Riduzione per simmetria delle componenti tensoriali	19
1.3 Analogie tra caso macroscopico e caso microscopico. Requisiti di simmetria	21
Capitolo 2	
Sistemi molecolari e macromolecolari con proprietà di ottica non lineare	pag. 24
2.1 Struttura delle molecole NLO-attive e primi modelli teorici	24
2.2 Il modello a due livelli	26
2.3 Ottimizzazione delle proprietà NLO	28
2.3.1. Effetto dei gruppi accettori e donatori	29
2.3.2 Effetto della lunghezza del ponte di coniugazione	30
2.3.3 Effetto della natura del ponte di coniugazione	32
2.4 Materiali per applicazioni in ottica non lineare. Poling elettrico	33
2.5 Orientamento e parametro d'ordine	36
2.6 Rilassamento dell'ordine indotto col poling	43
2.7 Tipologie di materiali NLO-attivi	47
2.7.1 Sistemi guest-host	48
2.7.2 Sistemi side-chain	49
2.7.3 Sistemi main-chain	50
2.8 Processi parametrici	52

2.9 Generazione di seconda armonica (SHG)	55
2.10 Effetto elettro-ottico lineare o effetto Pockels	58
2.11 Applicazioni dei fenomeni ottici non lineari ai dispositivi	59
Capitolo 3	
Presentazione dell'attività sperimentale	pag. 64
3.1 Panoramica generale	64
3.2 Nuovi cromofori eterociclici sintetizzati	64
3.3 Cromofori "idrossiacidi" per polimeri main-chain	67
3.4 Sistemi reticolabili a basso peso molecolare	68
3.5 Requisiti dei materiali NLO attivi e loro verifica attraverso opportune tecniche di caratterizzazione	68
Capitolo 4	
Cromofori piridoimidazolici e piridoossazolici	pag. 76
4.1 Aspetti generali	76
4.2 Sintesi dei cromofori piridoimidazolici e piridoossazolici	77
4.2.1 Sintesi di 2-(4-amminiofenil)-7-piridoimidazolo (SF1-anilina)	77
4.2.2 Sintesi di 2-(4-amminiofenil)-7-piridoossazolo (SF2-anilina)	78
4.2.3 Sintesi di 2-[4-(N, N-di-2-idossietilamino)fenilazofenil]-7-piridoimidazolo (SF1-2OH)	78
4.2.4 Sintesi di 2-[4-(N, N-di-2-idossietilamino)fenilazofenil]-7-piridoossazolo (SF2-2OH)	79

4.3 Sintesi dei polimeri derivati	79
4.3.1 Sintesi del polimero PUSF1	79
4.3.2 Sintesi del polimero PUSF2	80
4.4 Caratterizzazione dei cromofori	80
4.5 Caratterizzazione dei polimeri	81
Capitolo 5	
Cromofori cianopiridinici e sistemi derivati	pag. 83
5.1 Aspetti generali	83
5.2 Sintesi dei cromofori cianopiridinici	74
5.2.1 Sintesi di 2-ciano-5-[4-(N,N-di-2-idossietilamino)fenilazo]-piridina (SF3-2OH)	84
5.2.2 Sintesi di 2-ciano-5-[4-(N-metil-N-2-idossietilamino)fenilazo]-piridina (SF3-1OH)	85
5.2.3 Sintesi di 2-ciano-5-[4-(N,N-di-2-metacriloilossietilamino)fenilazo]-piridina (SF3DIMET)	85
5.3 Sintesi dei sistemi derivati	86
5.3.1 Sintesi del polimero PUSF3	86
5.3.2 Preparazione dei film di SF3DIMET da reticolare ed orientare: prove effettuate	86
5.3.3 Sol-gel GGeA3/SF	89
5.4 Caratterizzazione di cromofori e sistemi derivati	93
Capitolo 6	
Cromofori piridil-triazolo-tiadiazolici e polimeri derivati	pag. 97
6.1 Aspetti Generali	97
6.2 Sintesi dei cromofori contenenti l'eterociclo triazolo [3,4-b]tiadiazolo (SF4A, SF4B e SF4DIMET)	98

6.2.1 Sintesi 2-(4-amminofenil)-5-(4-piridil)-1,2,4-triazolo [3,4 – b]-1,3,4 tiadiazolo (Anilina SF4)	99
6.2.2 Sintesi del 2-{4-[4-(N,N-di- 2 idrossietilammino)fenilazo]fenil}-5-(4-piridil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF4A)	100
6.2.3 Sintesi del 2-{4-[4-(N-2-idrossietil – N-metilammino)fenilazo]fenil}-5-(4-piridil)-1,2,4-triazolo[3,4 – b] – 1,3,4 – tiadiazolo (SF4 – 1OH)	100
6.2.4 Sintesi del 2-{4-[4-(N-metaacriloilossietil –N-metilammino)fenilazo]fenil}-5-(4-piridil)-1,2,4-triazolo[3,4-b] –1,3,4- tiadiazolo (SF4B)	101
6.2.5 Sintesi 2-{4-[4-(N,N-dimetacriloilossietilammino)fenilazo]fenil}-5-(4-piridil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF4DIMET)	101
6.2.6 Sintesi del poliuretano del cromoforo SF4A (PUSF4)	102
6.2.7 Sintesi del copolimero metilmetacrilato e SF4B al 10 % (PMASF410)	102
6.2.8 Sintesi del copolimero metilmetacrilato e SF4B al 20 % (PMASF420)	103
6.3 Caratterizzazioni chimico – fisiche dei cromofori	103
6.4 Caratterizzazioni chimico –fisiche dei polimeri	107
6.5 Caratterizzazioni NLO dei polimeri	109

6.6 Prove di reticolazione sotto procedura di poling per film del cromoforo SF4DIMET	112
Capitolo 7	
Cromofori triazolo-tiadiazolici e polimeri derivati	pag. 113
7.1 Aspetti Generali	113
7.2 Sintesi dei cromofori SF5, SF6, SF7	116
7.2.1 Sintesi dell'idrazide dell'acido 4-nitrobenzoico	116
7.2.2 Sintesi del 2-(4-nitrobenzoil)idrazinacarboditioato di potassio (sale potassico K)	116
7.2.3 Sintesi di 4-ammino-5-(4-amminofenil)-4H-tiol-1,2,4-triazolo-3-tiolo (NH <sub>2</sub> -triazolo)	117
7.2.4 Sintesi di 2-(4-nitrofenil)-5-(4-amminofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF5-anilina)	118
7.2.5 Sintesi di 2-(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)-5-(4-amminofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF6-anilina)	119
7.2.6 Sintesi di 2-(4-nitrofenil)-5-{4-[4-(N,N-di-2-idossietilamino)fenilazo]fenil}-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF5)	119
7.2.7 Sintesi di 2-(2,4,5,6-pentafluorofenilfenil)-5-{4-[4-(N,N-di-2-idrossietilamino)fenilazo]fenil}-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF6)	120
7.2.8 Sintesi di 4-ammino-5-(4-nitrofenil)-4H-1,2,4-triazolo-3-tiolo (NO <sub>2</sub> -triazolo)	120



7.2.9 Sintesi di 2-(4-amminofenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF7-anilina)	122
7.2.10 Sintesi di 2-{4-[4-(N,N-di-2-idrossietilammino)fenilazo]fenil}-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF7)	122
7.3 Sintesi dei polimeri PUSF5, PUSF6, PUSF7	123
7.3.1 Sintesi del polimero PUSF5	124
7.3.2 Sintesi del polimero PUSF6	124
7.3.4 Sintesi del polimero PUSF7	124
7.4 Caratterizzazione dei precursori, dei cromofori e dei polimeri	124
Capitolo 8	
Cromofori “idrossi-acidi” e polimeri derivati	pag. 132
8.1 Aspetti Generali	132
8.2 Sintesi dei cromofori “idrossiacidi”	133
8.3 Sintesi di 4-nitro-2-(N-(2-carbossimetil-etilamino))-anilina (A3)	134
8.4 Sintesi di 1-(2-carbossimetiletil)-2-(4-acetammidofenil)-6-nitrobenzossazolo (B3)	135
8.5 Sintesi di 1-(2-carbossietil)-2-(4-aminofenil)-6-nitrobenzossazolo (C3)	135
8.6 Sintesi di 1-(2-carbossietil)-2-(4- {[N-metil-N-(2-idrossietil)ammino]fenilazofenil)-6-nitrobenzimidazolo (HA3)	136
8.7 Sintesi del poliestere REG3	136
8.8 Caratterizzazioni chimico-fisiche dei polimeri derivati	137

## 8.9 Caratterizzazione NLO dei polimeri

regioregolari

139

Capitolo 9

Conclusioni

pag. 143

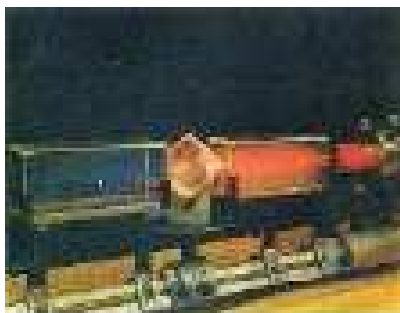
Bibliografia

pag. 145

## Introduzione

---

La storia dell'ottica non lineare ebbe inizio nel 1961 quando alcuni scienziati dell'università del Michigan si resero conto che un cristallo di quarzo disposto dinanzi ad una sorgente laser era capace di variarne la frequenza, generando, a partire dalla radiazione rossa di un laser a rubino ( $\lambda=694$  nm), una radiazione blu (figura 1).



*figura 1 - Conversione di una radiazione rossa di un laser a rubino in una di colore blu*

Da allora molto tempo è passato e l'ottica non lineare è diventata un campo di ricerca multidisciplinare destinato a giocare un ruolo di primo piano nell'ambito dell'information processing.

L'ottica non lineare, infatti, costituisce il background di fotonica e optoelettronica con le quali si spera di passare dal dominio degli elettroni al dominio della luce e quindi, in ultimo, dei fotoni. Questo consentirebbe di utilizzare, per l'appunto, al posto degli elettroni, i fotoni per acquisire, immagazzinare e trasmettere informazioni con tutti i vantaggi che una tale sostituzione comporta soprattutto in termini di velocità di trasmissione delle informazioni. <sup>[1,2]</sup>

Effetti ottici non lineari come, ad esempio, la possibilità di alterare la frequenza di una radiazione luminosa o la capacità di variarne l'intensità e le caratteristiche di trasmissione sono da considerarsi alla base del possibile utilizzo dei materiali ottici non lineari nell'ambito dell'optical computing e delle telecomunicazioni.

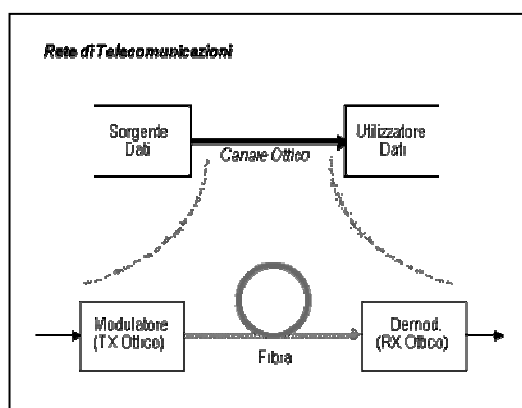
Volendo entrare un po' più nel merito della faccenda ai fini di una maggiore chiarezza, possiamo dire che quando un forte campo elettrico o una radiazione elettromagnetica di una certa entità interagisce con un materiale otticamente non lineare, si produce nel materiale in questione una polarizzazione di risposta che ha una dipendenza non lineare dal campo e che può fungere da sorgente di nuove radiazioni elettromagnetiche con caratteristiche alterate in fase, frequenza ed intensità rispetto a quella incidente. Questo

comportamento si traduce in una serie di fenomeni ottici di grande rilevanza e dalle molteplici potenzialità applicative tra i quali, limitandosi ai fenomeni del secondo ordine, vale la pena citare la generazione di seconda armonica (SHG) o, più comunemente, raddoppio di frequenza e l'effetto elettro-ottico lineare o effetto Pockels. Il primo fenomeno, a partire da radiazioni di frequenza  $\omega$ , consente di ottenere radiazioni di frequenza  $2\omega$  ovvero di convertire, così come accennato all'inizio, una laser a diodi che emette nel vicino infrarosso in uno che emette nel blu. Inoltre poiché le dimensioni dello spot di una radiazione luminosa sono inversamente proporzionali alla sua lunghezza d'onda, la generazione di seconda armonica potrebbe essere sfruttata per immagazzinare sullo stesso disco ottico un numero maggiore di informazioni.

Il secondo fenomeno riguarda, invece, la variazione dell'indice di rifrazione del mezzo al variare del campo elettrico applicato. Ciò consente di modulare un segnale ottico attraverso la modulazione di un segnale elettrico ed è alla base del funzionamento di dispositivi come switches ottici, modulatori elettro-ottici, sensori di campi elettrici.<sup>[2, 3]</sup>

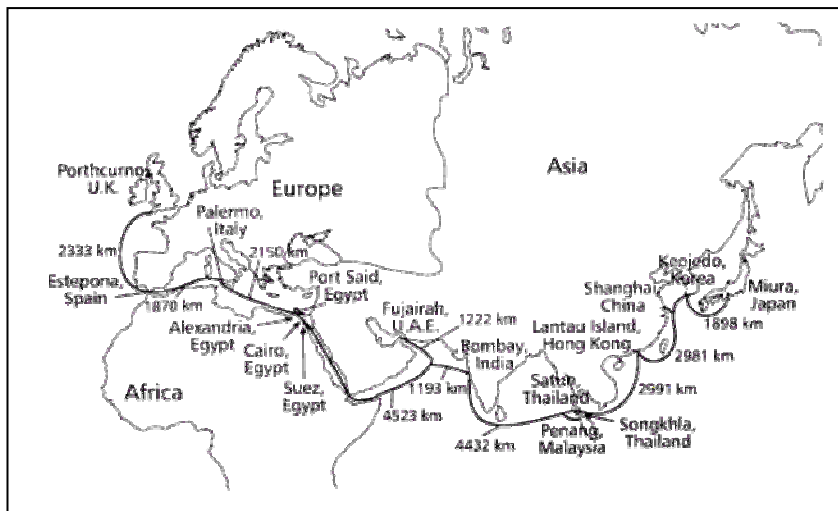
Per meglio comprendere i risvolti applicativi dell'effetto Pockels, basta pensare all'architettura dei moderni sistemi di telecomunicazione basati su fibra ottica quale mezzo portante che collega sorgente ed utilizzatore dati.

Semplificando, poiché utilizzatore e sorgente sono generalmente congegni di natura elettronica capaci, quindi, di trattare ed elaborare unicamente segnali elettrici, alle due estremità del canale ottico che contiene la fibra esistono opportuni devices (modulatori elettro-ottici), a base di materiali con proprietà di ottica non lineare (NLO), in grado di convertire un segnale elettrico modulato (contenente cioè informazioni) in segnale ottico modulato (ovvero contenente le stesse informazioni).<sup>[4]</sup>



*figura 2 - Trasmissione dell'informazione su fibra*

Un sistema ottico di trasmissione del tipo descritto precedentemente è il cavo transcontinentale FLAG (Fiber-Optic Link Around the Globe) che si estende ininterrottamente per 27,000 Km dalla Gran Bretagna al Giappone collegando 12 paesi a 10 Gbit/s. [4]



*figura 3 - Estensione del FLAG*

Il FLAG, così come tutti gli attuali sistemi di telecomunicazione, è basato su materiali NLO-attivi di natura inorganica. Ma già da anni si conoscono e si studiano le proprietà di ottica non lineare di composti di natura organica la cui capacità di interagire con radiazioni luminose è da attribuirsi alla presenza di elettroni altamente polarizzabili ovvero elettroni  $\pi$ . Tali composti organici, inseriti in matrici polimeriche amorfe, presentano numerosi vantaggi rispetto ai materiali inorganici sopra citati.

Non solo tempi di risposta di gran lunga inferiori a quelli fatti registrare dai materiali inorganici, ma soprattutto la possibilità, attraverso opportune strategie sintetiche, di modularne le proprietà ottiche non lineari costituisce un punto di forza dei materiali organici anche quando le prestazioni non sono quelle dei materiali inorganici. [2, 3, 5]

Inoltre, per quanto riguarda i materiali organici a carattere polimerico, altri vantaggi si aggiungono a quelli già menzionati, non ultima la possibilità di adottare le classiche tecniche di lavorazione dei polimeri che, in molti casi, hanno permesso la miniaturizzazione dei dispositivi che oggi sembra essere l'imperativo sotto cui si muovono le moderne tecnologie.

Da quanto detto, si intuisce come in realtà, ai fini dell'ottenimento dei materiali organici NLO-attivi, si proceda secondo un protocollo che prevede dapprima la messa a punto di molecole dotate di un'elevata attività ottica non lineare e in un secondo momento

l'inserimento di tali molecole nelle matrici polimeriche.<sup>[2]</sup> Affinché il materiale così ottenuto sia otticamente non lineare è, poi, necessario effettuare il *poling elettrico*<sup>[3]</sup> ovvero l'operazione di isoorientamento dei dipoli molecolari sotto l'azione di un campo elettrico, necessaria ad impartire al materiale una struttura acentrica e polare. Non è sempre facile riuscire a tradurre una buona attività ottica non lineare a livello molecolare in una, altrettanto buona, a livello macroscopico ovvero dell'intero materiale. Non solo i problemi connessi con l'operazione di *poling*, ma anche i rilassamenti molecolari in seno alla matrice polimerica complicano le cose e diminuiscono la stabilità temporale dell'isoorientamento indotto col *poling*, rendendolo meno efficace e decretando proprietà di bulk spesso inferiori a quelle attese in relazione alla sola valutazione delle caratteristiche molecolari.

Questo lavoro di tesi non sfugge al protocollo descritto, contemplando dapprima la sintesi delle molecole NLO-attive (cromofori) che, opportunamente funzionalizzate, sono state utilizzate nella preparazione di polimeri side-chain con proprietà ottiche non lineari. Talvolta, nella scelta delle molecole da sintetizzare, ci si è fatti guidare dalle relazioni proprietà-struttura conosciute in letteratura, in altri casi da calcoli teorici che hanno permesso di individuare l'isomero costituzionale più attivo per il cromoforo in esame.

Si sono, altresì, tentati nuovi approcci allo scopo di ovviare al problema della stabilità temporale del *poling*. In particolare, sono stati preparati sistemi reticolabili a basso peso molecolare per i quali l'*hardening*, ovvero la formazione del network attraverso nodi reticolari, è contemporaneo al processo di *poling elettrico* con il vantaggio, a differenza dei classici sistemi polimerici NLO-attivi, di non dover muovere interi segmenti di catena, ma singole molecole capaci di "assembly" in seguito all'attivazione termica di specifiche funzioni chimiche presenti sul composto.

Sempre nel tentativo di ottimizzare l'operazione di *poling*, sono stati realizzati sistemi polimerici con un concatenamento regioregolare testa-coda delle unità cromoforiche inserite in catena. Si tratta di polimeri main-chain che, per il loro carattere regioregolare, sono intrinsecamente dotati di un ordine polare.

Analisi DSC (differential scanning calorimetry), TGA (thermogravimetric analysis), UV-vis sono state effettuate sui cromofori e sui polimeri per controllarne la stabilità termica, chimica e fotochimica, testandone così la resistenza alle varie condizioni d'uso. Le proprietà ottiche non lineari, invece, sono state valutate tramite misure di generazione di seconda armonica attraverso cui si è risaliti ai coefficienti ottici non lineari sia a livello microscopico che macroscopico. Per i casi più promettenti, sono stati

altresì misurati i tempi di rilassamento dei polimeri orientati per verificare che conservassero invariate le proprietà di ottica non lineare per tempi relativamente lunghi, ricavando in tal modo un'indicazione del possibile comportamento qualora essi fossero realmente inseriti in dispositivi elettro-ottici.

# Capitolo 1

## Fondamenti di ottica non lineare

---

### 1.1 Concetti di base di ottica non lineare

Per fornire una descrizione dei fenomeni ottici non lineari si può usare un modello semplificato di dielettrico in cui la molecola è vista come un insieme di atomi ciascuno dei quali viene trattato come un oscillatore armonico.<sup>[2]</sup>

Quando una molecola diamagnetica e dielettrica viene investita da una radiazione elettromagnetica si ha uno spostamento degli elettroni legati ai nuclei dalla loro posizione di equilibrio. Per minimizzare tale perturbazione la molecola si polarizza, dando origine ad un momento di dipolo indotto  $\mu_{ind}$  che, per intensità non troppo elevate della radiazione incidente e, quindi, in condizioni armoniche, è pari a:

$$\mu_{ind} = -er \quad (1.1)$$

dove  $e$  è la carica elettronica e  $r$  è lo spostamento indotto dal campo.<sup>[2]</sup> Analogamente, per un mezzo macroscopico, si ha una polarizzazione indotta  $P_{ind}$  pari a:

$$P_{ind} = -Ner \quad (1.2)$$

dove  $N$  è la densità elettronica del mezzo. Spesso, però, si preferisce esprimere la polarizzazione del mezzo in termini di suscettività lineare  $\chi^{(1)}$  e la 1.2 si trasforma così in 1.3:

$$P_{ind} = -\chi^{(1)}E \quad (1.3)$$

dove  $E$  è il campo elettrico associato alla radiazione incidente mentre  $\chi^{(1)}$  è un tensore di secondo rango che è legato all'indice di rifrazione del mezzo ( $n$ ) e alla sua costante dielettrica ( $\epsilon$ ).<sup>[2]</sup>

$$n^2 = \epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.4)$$

Quando, invece, una molecola, ma anche un mezzo macroscopico, è soggetta ad un intenso campo elettrico, come quello che si accompagna ad un raggio laser, la polarizzazione che si produce non è più descritta dalle equazioni 1.1 e 1.3. In altri termini, la risposta del mezzo non è più otticamente lineare e proporzionale ad  $E$ , ma diviene non lineare. Servendosi del parallelismo con l'oscillatore, ci si trova al di là della soglia di anarmonicità e  $P_{ind}$  assume la forma di una serie di potenze del campo elettrico:<sup>[2]</sup>

$$P_{ind} = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (1.5)$$

I coefficienti  $\chi^{(n)}$  sono le suscettività non lineari di ordine  $n$  e sono tensori di rango  $n+1$  con  $3^n$  componenti.



L'intensità dei fenomeni ottici non lineari decresce all'aumentare dell'ordine del coefficiente  $\chi^{(n)}$  che li descrive, così come accade matematicamente in tutte le serie numeriche convergenti i cui termini diventano via via più piccoli.

Questo ci consente di fare le nostre considerazioni, arrestando, d'ora in poi, al terzo termine lo sviluppo in serie.

Ora, volendo esprimere la 1.5 con lo stesso formalismo usato per la 1.3 è necessario introdurre la suscettività effettiva o efficace  $\chi_{eff}$ :<sup>[2]</sup>

$$P_{ind} = \chi_{eff} E \quad (1.6)$$

A differenza di quanto accade per i mezzi ottici lineari,  $\chi_{eff}$  dipende dall'intensità del campo elettrico applicato.

La 1.4, che collega la suscettività all'indice di rifrazione, conserva la sua validità a patto di sostituire, al posto di  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi_{eff}$ . E' chiaro, a questo punto, che anche  $n$  non è più indipendente da  $E$ .

Consideriamo ora il caso relativo ad un campo elettrico oscillante del tipo  $E = E_0 \cos(\omega t - kz)$  che interagisce con un mezzo otticamente non lineare.

L'espressione per la polarizzazione diviene, allora:

$$P_{ind} = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (1.7)$$

che, riarrangiata tramite le opportune identità trigonometriche, si trasforma in:

$$P_{ind} = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 [\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz)] \quad (1.8)$$

La 1.8 mostra chiaramente nuove componenti di frequenza dovute alla polarizzazione non lineare. In particolare, si nota come il secondo termine sia costituito di due parti, una indipendente dalla frequenza del campo incidente, conosciuta come rettificazione ottica ed un'altra che, invece, è funzione di una frequenza doppia ( $2\omega$ ) rispetto a quella originaria ( $\omega$ ), collegata al fenomeno di generazione di seconda armonica (SHG). Allo stesso modo, il terzo termine è scomponibile in due contributi, uno a frequenza uguale a quella del campo incidente ed un altro a frequenza  $3\omega$  che dà origine alla generazione di terza armonica (THG).<sup>[2]</sup>

Nel caso in cui il campo elettrico risulta da una sovrapposizione di un campo elettrico statico e di un campo elettrico oscillante ovvero:

$$E = E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1.9)$$

l'espressione per la polarizzazione diventa:

$$P = \chi^{(1)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)] + \chi^{(2)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)]^2 + \chi^{(3)} [E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz)]^3 \quad (1.10)$$

Servendosi ancora una volta delle opportune identità trigonometriche e raccogliendo i termini che descrivono le oscillazioni a frequenza  $\omega$ , si ha:

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + 2\chi^{(2)} E(0) E_0 \cos(\omega t - kz) + 3\chi^{(3)} E(0)^2 E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t - kz) = \chi_{\text{eff}} E(0) \cos(\omega t - kz) \quad (1.11)$$

Quindi:

$$\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E(0) + 3\chi^{(3)} E(0)^2 + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E_0^2 \quad (1.12)$$

Lavorando ancora sull'equazione 1.4 con  $\chi_{\text{eff}}$  al posto di  $\chi^{(1)}$  e definendo un indice di rifrazione lineare  $n_0$  pari a:

$$n_0^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.13)$$

si ottiene:

$$n = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E(0)^2 + \frac{3\pi}{2n_0} \chi^{(3)} E_0^2 \quad (1.14)$$

Dalla definizione dell'intensità della luce nel sistema cgs:

$$E_0^2 = \frac{8\pi}{cn} I(\omega) \quad (1.15)$$

dove  $c$  è la velocità della luce nel vuoto, la 1.14 è riscrivibile come:

$$n = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E(0)^2 + \frac{12\pi^2}{cn_0^2} \chi^{(3)} I(\omega) \quad (1.16)$$

che, confrontata con l'espressione seguente:

$$n = n_0(\omega) + n_1 E(0) + n_2(0) E(0)^2 + n_2(\omega) I(\omega) \quad (1.17)$$

restituisce:

$$n_1 = \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} \quad (1.18)$$

$$n_2(0) = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (1.19)$$

$$n_2(\omega) = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{cn_0^2} \quad (1.20)$$

$n_1$ ,  $n_2(0)$  ed  $n_2(\omega)$  sono rispettivamente l'effetto elettro-ottico lineare o effetto Pockels, l'effetto elettro-ottico quadratico e l'effetto ottico di Kerr. Il primo è relativo alla variazione dell'indice di rifrazione del mezzo tramite l'applicazione di un campo elettrico ed è alla base del funzionamento di dispositivi quali l'interferometro di Mach-Zehnder.<sup>[2]</sup>

Il terzo, invece, riguarda la variazione dell'indice di rifrazione attraverso la modulazione dell'intensità della radiazione. Quest'ultimo è sicuramente il più avveniristico perché lascia intravedere la possibilità di reti locali LAN dalla completa natura ottica, senza componenti né elettriche né opto-elettroniche. <sup>[1, 2, 4]</sup>

Alla luce di quanto descritto fino ad ora, non è difficile capire la logica alla base dell'interpretazione dei fenomeni ottici non lineari in termini di interazioni di onde. In particolare, è possibile visualizzare i fenomeni ottici non lineari del secondo ordine come la combinazione di due onde, a ciascuna delle quali è associato un campo elettrico, aventi frequenza  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , che si scambiano energia attraverso il mezzo, producendo un'altra onda a frequenza  $\omega_3$  per un totale di tre onde interagenti. <sup>[1, 2]</sup> Per enfatizzare ciò, la suscettività non lineare del secondo ordine viene indicata, specificando nell'argomento le frequenze delle onde interagenti così  $\chi^{(2)}$  diviene  $\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ ; di conseguenza, il fenomeno di generazione di seconda armonica viene indicato come  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ , la rettificazione ottica come  $\chi^{(2)}(0; -\omega, \omega)$  ed ancora l'effetto Pockels come  $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ . Il segno negativo della frequenza risultante presente nell'argomento della suscettività è dovuto ad una convenzione che tiene conto della conservazione della quantità di moto. Analogamente per indicare i fenomeni del terzo ordine si usa  $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ . Le onde possono combinarsi in qualsiasi modo purché il momento si conservi. <sup>[1, 2]</sup>

## **1.2 Suscettività come grandezze tensoriali. Riduzione per simmetria delle componenti tensoriali**

Tutti i materiali per applicazioni in ottica non lineare sono mezzi anisotropi per i quali la polarizzazione non è in direzione parallela al campo elettrico. <sup>[2]</sup>

Se si pensa, infatti, ad un cristallo organico ci si rende conto che le molecole sono disposte nella cella elementare non in maniera casuale, ma secondo precise orientazioni. Questo fa sì che il materiale mostri proprietà diverse a seconda della direzione lungo la quale lo si guarda. <sup>[2]</sup>

Analogamente, i polimeri amorfi usati nell'ottica non lineare sono formati da unità molecolari che la statistica vuole disposte in maniera random con una conseguente isotropia ottica, ma che in seguito all'operazione di *poling elettrico* diventano anch'essi anisotropi. <sup>[1, 2, 3]</sup>

Questo è il motivo per cui i coefficienti  $\chi^{(n)}$  sono grandezze tensoriali che collegano la polarizzazione in una precisa direzione colle tre direzioni del vettore campo elettrico.

Per esempio,  $\chi^{(2)}$  è un tensore di terzo rango con 27 componenti mentre  $\chi^{(3)}$  è un tensore di quarto rango dotato di 81 componenti. [2]

In altri termini, volendo esplicitare il contributo alla polarizzazione dato dagli effetti ottici non lineari del secondo ordine, la notazione tensoriale a cui abbiamo accennato prevede:

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_y E_x \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

Quindi la  $i$ -esima componente di  $P^{(2)}$  è data da:

$$P_I^{(2)} = \sum_{J,K} \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K \quad (1.22)$$

o con notazione tensoriale:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} : EE \quad (1.23)$$

Gli indici  $I, J, K$  si riferiscono ad un opportuno sistema di coordinate Cartesiane. Così come spiegato in precedenza, per completezza di informazioni è opportuno specificare la dipendenza dalla frequenza:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) : E(\omega)E(\omega) \quad (1.24)$$

Relazioni analoghe alla 1.22 e alla 1.23 si applicano anche nel caso dei fenomeni ottici del terzo ordine espressi tramite il contributo alla polarizzazione del mezzo da  $P^{(3)}$ . [2]

Riassumendo, le suscettività sono dei tensori costituiti da un certo numero di componenti, ma non tutte indipendenti l'una dall'altra. Infatti, applicando le *simmetrie di permutazione* si riesce per  $\chi^{(2)}$  a ridurre il numero di componenti da 27 a 10 e per  $\chi^{(3)}$  da 81 a 15. [2]

Le simmetrie di permutazione (*intrinseca e totale*) stabiliscono che in regime di stato stazionario non ha influenza sul valore delle suscettività l'ordinamento dei campi interagenti che danno origine al fenomeno di ottica non lineare per cui, per esempio, nell'espressione 1.22,  $E_J$  e  $E_K$  sono indistinguibili e quindi intercambiabili così come gli indici  $K$  e  $J$  del coefficiente  $\chi_{IJK}^{(2)}$ . Con la simmetria introdotta da Kleinman quando le

frequenze interagenti sono lontane dalla risonanza e la dispersione di energia causata dal mezzo è trascurabile ovvero tutta l'energia in gioco viene scambiata tra le onde, le suscettività rimangono invariate anche per scambi che interessano l'indice I. <sup>[1, 2]</sup> Per cui:

$$\chi^{(2)}_{IJK} = \chi^{(2)}_{KIJ} = \chi^{(2)}_{JKI} = \chi^{(2)}_{JIK} = \chi^{(2)}_{KJI} = \chi^{(2)}_{IKJ} \quad (1.25)$$

Storicamente i fenomeni ottici non lineari sono stati evidenziati da osservazioni e studi riguardanti la generazione di seconda armonica (SHG) tant'è che un coefficiente di generazione di seconda armonica  $d$  viene usato per valutare l'entità dell'attività NLO del mezzo in esame. <sup>[2]</sup> Il parametro  $d$  è legato a  $\chi^{(2)}_{IJK}$  dalla relazione:

$$\chi^{(2)}_{IJK} = 2d_{IJK} \quad (1.26)$$

o, più propriamente:

$$\chi^{(2)}_{IJK}(-2\omega; \omega, \omega) = 2d_{IJK}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (1.27)$$

Anche  $d$  è un tensore ed è funzione delle frequenze interagenti. <sup>[1]</sup> Tuttavia, usando le simmetrie di permutazione adottate in precedenza, si riesce a ridurre le componenti. Per esempio, relativamente ai polimeri NLO-attivi che sono oggetto anche di questo lavoro di tesi, due componenti sono indipendenti  $d_{333}$  e  $d_{311}$  che tramite la notazione contratta di Voigt diventano  $d_{33}$  e  $d_{31}$ .

Un'altra quantità usata per caratterizzare i materiali NLO-attivi è il coefficiente elettro-ottico  $r$  collegato al già citato effetto Pockels:

$$r_{IJK}(-\omega; \omega, 0) = \frac{2}{n_I^2(\omega)n_J^2(\omega)} \chi_{IJK}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \quad (1.28)$$

in cui  $n_I(\omega)$  e  $n_J(\omega)$  sono gli indici di rifrazione nella direzione specificata alla frequenza  $\omega$ .

Le stesse simmetrie di permutazione usate per la suscettività e per il coefficiente SHG sono utilizzate anche per  $r_{IJK}(-\omega; \omega, 0)$ . <sup>[1]</sup>

### 1.3 Analogie tra caso macroscopico e caso microscopico. Requisiti di simmetria

Abbiamo già detto che una molecola investita da una radiazione elettromagnetica si polarizza, dando origine ad un momento di dipolo indotto  $\mu_{ind}$ . Tuttavia, come nel caso macroscopico, se la radiazione, a cui è associato un campo elettrico, ha una certa intensità, la polarizzazione molecolare che si produce è esprimibile sottoforma di un'espansione in serie del tipo:

$$\mu_{i,ind} = \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{i,j,l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l \quad (1.29)$$

dove ci si è limitati ad esplicitare un'unica componente della polarizzazione molecolare in una precisa direzione e ci si è arrestati al terzo termine dello sviluppo in serie.<sup>[2]</sup>

Gli indici utilizzati si riferiscono al sistema di coordinate molecolari scelto mentre  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sono grandezze tensoriali e sono l'equivalente microscopico delle suscettività. In particolare, esse corrispondono rispettivamente alla polarizzabilità molecolare e all'iperpolarizzabilità del primo e del secondo ordine.

Anche qui, come per i mezzi macroscopici, si applicano le simmetrie di permutazione che consentono di ridurre il numero di elementi tensoriali indipendenti. Ulteriori riduzioni possono derivare da considerazioni sulla topologia della molecola che, se lineare e costituita da sistemi  $\pi$ -coniugati con un gruppo elettrone-accettore e uno elettrone-donatore, come le molecole oggetto di studio del presente lavoro di tesi, presenta componenti di  $\beta$  perpendicolari al piano della molecola piccole e, dunque, trascurabili così da avere, spesso, un'unica componente numericamente significativa, quella relativa all'asse di elongazione molecolare.<sup>[1, 2]</sup>

La capacità di una molecola di dar vita a risposte non lineari come quelle finora descritte è strettamente legata alla sua simmetria. Solo una natura non centrosimmetrica assicura, infatti, almeno una componente non nulla di  $\beta$  e, quindi, un comportamento ottico non lineare del secondo ordine.<sup>[2]</sup>

Se analizziamo una molecola simmetrica come il benzene, ci rendiamo conto che l'applicazione di un campo elettrico causa una polarizzazione esprimibile come:

$$\mu_{i,x} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 \quad (1.30)$$

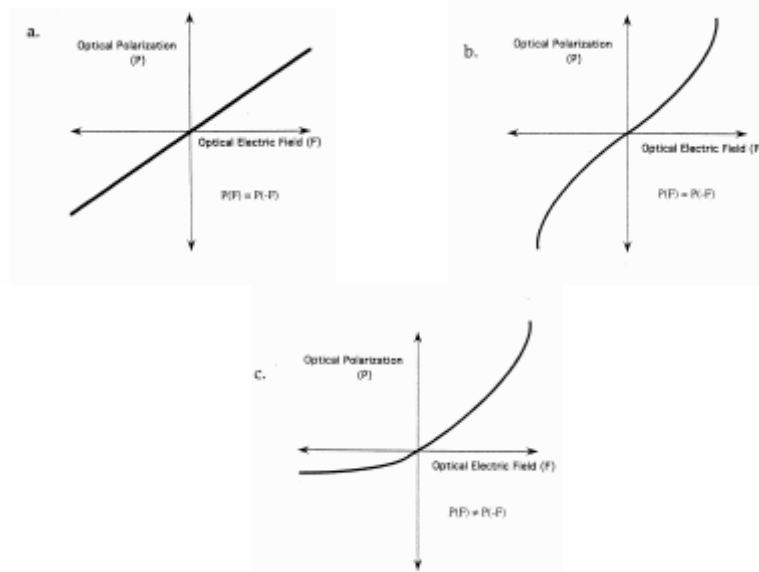
dove, per semplicità, si è omessa la notazione  $\mu_{ind}$  e si è considerata un'unica direzione del momento di dipolo, la  $x$ .<sup>[2]</sup>

Servendosi della 1.30, si può scrivere l'energia potenziale associata alla polarizzazione:

$$V_x(E) = -\int \mu_{i,x} dE = -\left(\frac{1}{2} \alpha E^2 - \frac{1}{3} \beta E^3 + \frac{1}{4} \gamma E^4\right) \quad (1.31)$$

che, per una molecola centrosimmetrica, è del tutto uguale all'energia potenziale causata da un campo elettrico di pari entità ma di direzione opposta:

$$V_x(E) = V_x(-E) \quad (1.32)$$



**figura 1.1 – Polarizzazione ottica per sistemi lineari (a.), non lineari centrosimmetrici (b.) e non lineari non centrosimmetrici (c.)**<sup>[6]</sup>

Tuttavia perché questa condizione si verifichi, è necessario che i termini di ordine pari siano nulli ovvero  $\beta$  sia nullo. Quindi, in una molecola centrosimmetrica è  $\beta=0$ .<sup>[2]</sup> Considerazioni analoghe possono essere estese anche al caso macroscopico da cui si deduce che  $\chi^{(2)}$  è uguale a zero in un mezzo centrosimmetrico.<sup>[6]</sup> Pertanto, può dirsi che condizione necessaria perché un mezzo mostri proprietà NLO del secondo ordine è che esso sia non-centrosimmetrico. La condizione, però, è non sufficiente. In particolare, valori relativamente elevati dell'attività NLO del secondo ordine sono mostrati da strutture con simmetria polare, che sono un sottoinsieme di quelle acentriche e, in generale, “più difficili” da ottenere.<sup>[2]</sup> Quindi, non solo le molecole costituenti devono possedere un'iperpolarizzabilità del primo ordine non nulla, ma anche la loro organizzazione deve essere non centrosimmetrica per soddisfare  $\chi^{(2)} \neq 0$ . Da ciò appare più chiaro quanto già discusso nell'introduzione al lavoro di tesi relativamente alle difficoltà di tradurre le proprietà molecolari in proprietà di bulk ed ecco anche spiegato il motivo per cui il poling è una delle fasi più importanti nell'ottenimento dei materiali NLO-attivi in cui bisogna tener conto non solo dell'effetto cumulativo delle proprietà NLO molecolari, ma anche delle interazioni dipolo-dipolo responsabili della diminuzione dell'efficienza del poling.<sup>[1, 2, 6]</sup>

## Capitolo 2

### Sistemi molecolari e macromolecolari con proprietà di ottica non lineare

---

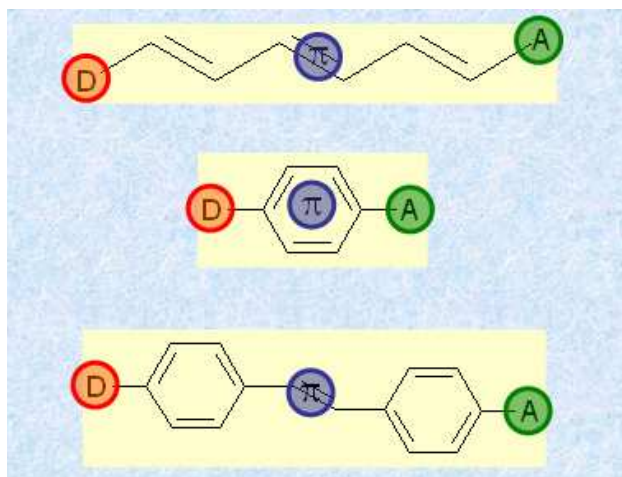
#### 2.1 Struttura delle molecole NLO-attive e primi modelli teorici

Nel primo capitolo sono stati illustrati i concetti base dell'ottica non lineare, soffermandosi sui fenomeni fisici cui danno vita i materiali NLO-attivi sottoposti ad una sollecitazione di una certa entità quale una forte radiazione elettromagnetica o un forte campo elettrico.

Si è anche accennato a come le proprietà microscopiche delle molecole si traducano in proprietà di bulk del materiale, purtroppo non sempre in maniera efficace.

Tuttavia nulla si è detto sulla natura di tali molecole né sulla loro tipologia.

Grazia ad una serie di studi mirati, si è scoperto che molecole organiche costituite da un gruppo elettrone-accettore (A) e da un gruppo elettrone-donatore (D) collegati da un sistema di elettroni  $\pi$ -coniugati (figura 2.1) mostrano valori di  $\beta$  tendenzialmente alti e, quindi, proprietà ottiche non lineari.<sup>[1, 2]</sup>



*figura 2.1 – Molecole NLO-attive*

Un primo tentativo di razionalizzare quanto osservato sperimentalmente è stato quello di Oudar e Chemla<sup>[7-9]</sup> del 1975 per i quali le proprietà ottiche del secondo ordine delle molecole sopra descritte sono da attribuire alla loro asimmetria ovvero alla presenza dei gruppi elettrone-attrattori ed elettrone-donatori responsabili della perturbazione della distribuzione degli elettroni  $\pi$  nello stato fondamentale. Allo scopo di descrivere matematicamente il contributo all'asimmetria della molecola di un sostituito generico R, il modello EIF (Equivalent Internal Field Model) proposto dai due scienziati

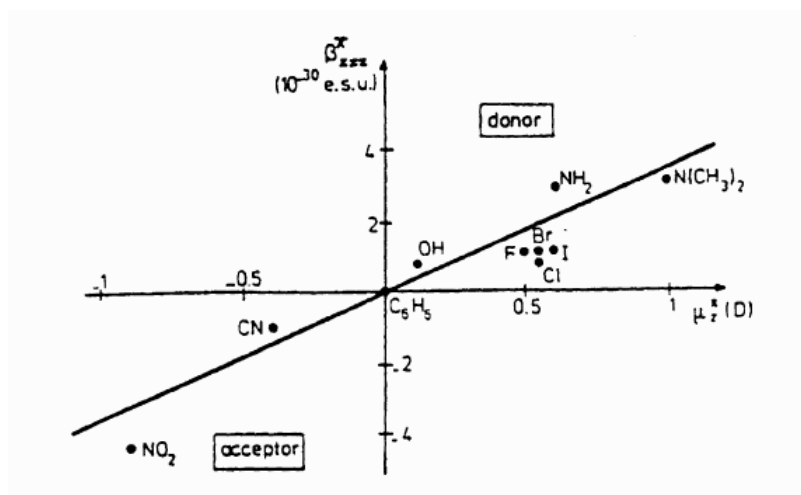


introduce il momento di dipolo mesomerico  $\Delta\mu_R$ , menzionato per la prima volta da Everard e Sutton,<sup>[10]</sup> che è legato a  $\beta$  dalla relazione 2.1:

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

dove  $\alpha$  e  $\gamma$  sono rispettivamente la polarizzabilità molecolare e la seconda iperpolarizzabilità.

Dal calcolo dei momenti mesomerici come differenza tra il momento di dipolo della molecola aromatica monosostituita e quello dell'analogo composto alifatico recante il medesimo sostituito, è possibile ricavare i valori di  $\beta$  teorici e confrontarli con quelli sperimentali. I risultati di tale confronto sono riportati nel grafico di figura 2.2.<sup>[6]</sup>



**figura 2.2 - Andamento di  $\beta$  in funzione del momento di dipolo mesomerico ( $\Delta\mu_R$ ) per benzeni monosostituiti<sup>[6]</sup>**

Un'estensione del modello EIF è rappresentata dai modelli di additività che predicono, tra l'altro con un discreto successo, la risposta non lineare del secondo ordine di molecole dotate di due sostituenti anziché di uno solo.<sup>[11]</sup> In tal caso, la non linearità è calcolata in base ai contributi alla polarizzabilità di tutti i principali elementi strutturali della molecola. Inoltre tali modelli si sono dimostrati particolarmente efficaci nel determinare l'iperpolarizzabilità di molecole complesse a partire dalle iperpolarizzabilità sperimentali di molecole più semplici.

Come accade spesso per i modelli teorici, però, anch'essi hanno dei limiti ovvero riescono a spiegare bene degli aspetti, risultando, invece, inadeguati in altri casi. In particolare, i modelli di additività falliscono qualitativamente e quantitativamente per

sistemi disostituiti fortemente accoppiati.<sup>[11-14]</sup> Il motivo di tale fallimento è da ricercare nell'approssimazione di una perturbazione della densità elettronica indotta dai gruppi elettron-attrattori ed elettron-donatori relativa unicamente allo stato fondamentale senza alcun contributo degli stati eccitati nonchè nell'ipotesi di sostituenti nient'affatto interagenti ovvero indipendenti l'uno dall'altro.<sup>[6, 12- 13]</sup>

## 2.2 Il modello a due livelli

Allo scopo di valutare i contributi degli stati eccitati alla risposta non lineare del secondo ordine, sono stati messi a punto diversi modelli quanto-meccanici. A seconda che si tratti di modelli derivativi o modelli SOS (Sum Over States), l'approccio al problema risulta differente.<sup>[2]</sup>

In particolare, i primi mettono in relazione i coefficienti  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , presenti nell'espansione in serie della polarizzabilità molecolare, colle derivate di vario ordine del momento di dipolo della molecola (2.2) o della sua energia potenziale (2.3).

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

$$\mu_i(E) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l \quad (2.3)$$

$U^0$ = energia potenziale in assenza di campo elettrico $\mu^0$ = momento di dipolo permanente
--

Per esempio,  $\alpha$  è la derivata prima del momento di dipolo rispetto al campo elettrico e contemporaneamente la derivata seconda dell'energia sempre rispetto ad E. Analogamente, il coefficiente  $\beta$  è la derivata terza dell'energia e la derivata seconda del momento di dipolo. Una volta determinati  $U(E)$  e  $\mu(E)$ , le derivate possono essere ricavate numericamente o analiticamente.

I metodi SOS, introdotti da Ward nel 1965,<sup>[15]</sup> invece, si basano sulla teoria perturbativa secondo cui, per effetto di un campo elettromagnetico, si producono variazioni dello stato fondamentale in seguito al mescolamento degli stati eccitati. Partendo da questo presupposto, l'iperpolarizzabilità  $\beta$  è esprimibile come la somma di due termini, l'uno derivante dai contributi a due livelli, risultanti dal mescolamento di due stati energetici, e l'altro proveniente dai contributi a tre livelli, originati dal mescolamento di tre stati energetici.<sup>[2, 6, 16-17]</sup> Tuttavia, per le molecole organiche più comunemente utilizzate in ottica non lineare dotate di  $\pi$ -bridges e forti gruppi elettron-accettori ed elettron-

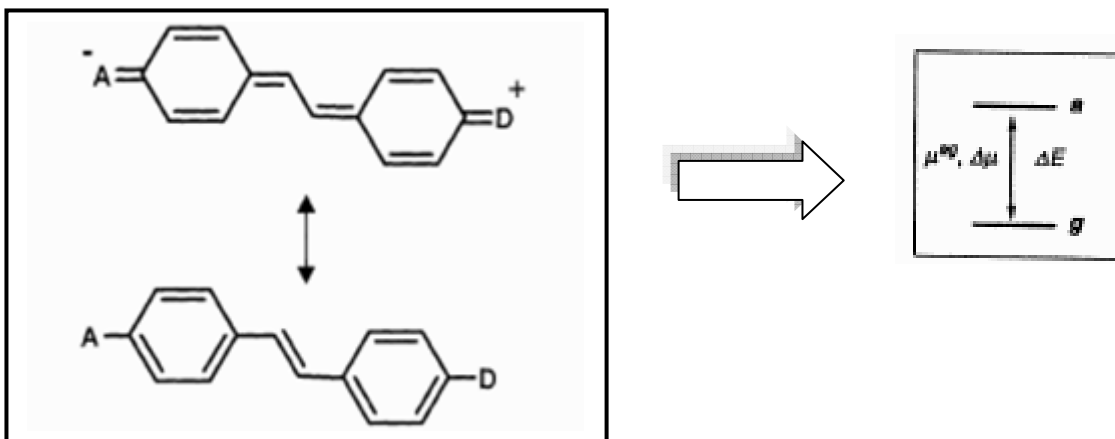
donatori alle estremità (molecole “push-pull”), il secondo termine che descrive  $\beta$  è trascurabile rispetto al primo e quindi ci si limita ai contributi a due livelli.<sup>[1]</sup> Un’ulteriore semplificazione è poi quella di considerare un unico stato eccitato, quello a trasferimento di carica a più bassa energia. Tale approssimazione, che va sotto il nome di modello a due livelli, è stata introdotta da Oudar e Chemla nel 1977<sup>[12-13]</sup> e prevede che per le molecole con trasferimento di carica monodimensionale, ovvero per le molecole “push-pull”, un’unica componente di  $\beta$  sia non nulla ovvero quella parallela all’asse  $z$  di elongazione da cui:

$$\beta_{zzz}^{ag}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{zzz}^{ag}(0) \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.4)$$

dove  $\omega_{ag}$  è la frequenza della transizione ottica e  $\beta_{zzz}^{ag}(0)$  è il contributo a due livelli alla polarizzazione del secondo ordine estrapolato a frequenza zero, ovvero:

$$\beta_{zzz}^{ag}(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \beta_{zzz}^{ag}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{6\Delta\mu_z^{ag} (\mu_z^{ag})^2}{(\eta\omega_{ag})^2} \quad (2.5)$$

Il valore di  $\beta_{zzz}^{ag}(0)$  dipende, quindi, dalla differenza di momento di dipolo dello stato fondamentale ( $g$ ) e dello stato eccitato ( $a$ ) ( $\Delta\mu_z^{ag}$ ), dal quadrato del momento di transizione stato fondamentale-stato eccitato (connesso col coefficiente di estinzione molare) ( $\mu_z^{ag}$ ) e dall’inverso del quadrato della transizione energetica o, in altre parole, dal gap HOMO-LUMO ( $\eta\omega_{ag}$ ). Dalla 2.5 si può dedurre che  $\beta_{zzz}^{ag}(-2\omega; \omega, \omega)$  aumenta notevolmente quando la prima e la seconda armonica  $\omega$  e  $2\omega$  sono vicine ad una risonanza elettronica. In tal caso, uno dei due fattori al denominatore tende a zero e contemporaneamente  $\beta_{zzz}^{ag}(-2\omega; \omega, \omega)$  tende a  $\infty$ .<sup>[1]</sup>



*figura 2.3 - Rappresentazione schematica del modello a due livelli con tutti i parametri associati al fenomeno di “charge transfer” (CT) <sup>[1]</sup>*

### 2.3 Ottimizzazione delle proprietà NLO

Quanto discusso fino ad ora può fornire delle linee guida da seguire per ottenere molecole (cromofori) dotati di elevati valori di  $\beta$ . Nel paragrafo precedente, in particolare, è stata illustrata la dipendenza dell’iperpolarizzabilità da alcuni fattori quali  $\Delta\mu_z^{ag}$ ,  $\mu_z^{ag}$ ,  $\eta\omega^{ag}$  (equazione 2.5-pag. 17).

Nel massimizzare  $\beta$ , variando tali fattori, bisogna tener presente che essi non sono indipendenti l’uno dall’altro. Per esempio, per aumentare  $\Delta\mu_z^{ag}$  ovvero la differenza di momento di dipolo tra stato fondamentale e stato eccitato che compare al numeratore dell’equazione 2.5 è necessario incrementare la distanza lungo la quale avviene il trasferimento di carica tra accettore e donatore o, in altri termini, la lunghezza del “path” di coniugazione. Contemporaneamente, però, si aumenta  $\mu_z^{ag}$  che misura la probabilità della transizione, ma anche il suo quadrato  $(\mu_z^{ag})^2$  che corrisponde, invece, all’intensità della transizione.

Volendo agire sull’iperpolarizzabilità, in alternativa al momento di dipolo di transizione e alla differenza del momento di dipolo, si può variare, diminuendolo, il termine  $\eta\omega^{ag}$  (anche indicato come  $\Delta E^{ag}$ ) che compare al denominatore della stessa equazione 2.5 e che rappresenta il gap energetico tra i due stati; un simile intervento si traduce dal punto di vista chimico in uno shift batocromico nello spettro UV-visibile del cromoforo. <sup>[1, 18]</sup>

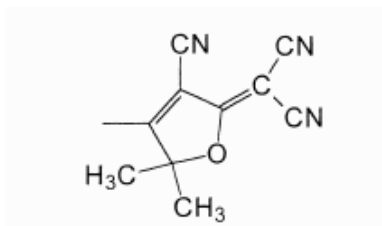
A livello molecolare le grandezze  $\Delta\mu_z^{ag}$ ,  $\mu_z^{ag}$ ,  $\eta\omega^{ag}$  possono essere modificate, agendo essenzialmente su tre parametri:

- a) forza dei gruppi accettori e donatori;
- b) lunghezza del ponte di coniugazione;
- c) natura del ponte di coniugazione.

Prima di andare ad esaminare questi aspetti più in dettaglio, è necessario precisare che le proprietà di ottica non lineare relative alla singola molecola sono espresse sperimentalmente non in termini di  $\beta$  ma piuttosto come prodotto scalare  $\mu\beta$  dove  $\beta$  e  $\mu$  (momento di dipolo nello stato fondamentale) si intendono orientati nella stessa direzione ovvero lungo l'asse di elongazione molecolare. Ciò è dovuto al fatto che una delle tecniche più comuni per la misura dell'attività NLO, l'EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation)<sup>[1, 2]</sup>, basata sulla registrazione tramite radiazione laser della seconda armonica generata da molecole in soluzione sotto l'azione di un campo elettrico, restituisce il valore del prodotto  $\mu\cdot\beta$ .

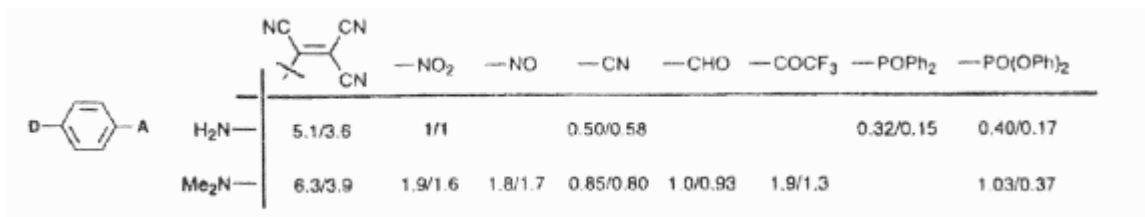
### 2.3.1. Effetto dei gruppi accettori e donatori

Tra i gruppi donatori più utilizzati bisogna citare il gruppo amminico<sup>[14]</sup> funzionalizzato con sostituenti che ne potenziano l'effetto donatore come residui alchilici o con code idrossialchiliche che possono essere sfruttate per l'innesto dei cromofori sulle matrici polimeriche. Ricercatori dell'IBM hanno, poi, mostrato che gruppi arilamminici sono migliori rispetto a quelli alchilamminici in termini di stabilità.<sup>[3]</sup> E', infatti, la stabilità termochimica e fotochimica uno dei requisiti fondamentali richiesti alle molecole NLO-attive per resistere alle condizioni di lavorazione e di impiego. Per quanto riguarda gli elettrondonatori, particolarmente efficaci si sono dimostrati i gruppi nitro e tricianovinile.<sup>[14, 19-20]</sup> Il primo, però, soffre di una certa instabilità chimica che ne decreta, sotto determinate condizioni, la riduzione. Il secondo, invece, può reagire per via termica o fotochimica. Ecco perché sono stati proposti sostituenti più stabili quali il 3-ciano-5,5-dimetil-2-dicianometilene-4-metil-2,5-diidrofurano che danno anche migliori risultati in termini di risposta non lineare.<sup>[21]</sup>



**figura 2.4 - Struttura del 3-ciano-5,5-dimetil-2-dicianometilene-4-metil-2,5-diidrofurano**

Benché non esista un modo per valutare in assoluto la forza dei gruppi elettron-accettori, sono state condotte misure di  $\beta$  su cromofori aventi lo stesso scheletro e lo stesso donatore, ma con sostituenti dalle capacità attrattive differenti. [22, 23] In tal modo, si riesce a costruire una scala relativa del potere elettron-attrattore.



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

figura 2.6 – Valori di  $\beta(0)$  e di  $\beta(0)/M_{\text{cromoforo}}$  di alcuni derivati del benzene [1]

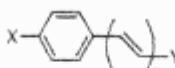
### 2.3.2 Effetto della lunghezza del ponte di coniugazione

L'aumento della lunghezza del ponte di coniugazione contribuisce positivamente al valore di  $\beta$  non solo perché ha influenza su  $\Delta\mu_z^{ag}$ , ma anche su  $\mu_z^{ag}$ . [1]

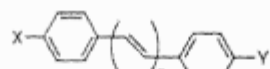
Allo stesso tempo, incrementando l'estensione del "path" di coniugazione, si osserva uno shift batocromico con una conseguente diminuzione dell'energia di separazione HOMO-LUMO. Studi sperimentali e teorici hanno evidenziato una dipendenza tra la lunghezza del ponte (L) e la prima iperpolarizzabilità ( $\beta$ ), anche definita polarizzabilità del secondo ordine, esprimibile nella forma di:

$$\beta = kL^\eta \quad (2.6)$$

dove  $k$  è una costante e  $\eta$  varia nel range 1.9-3.2 in base alle determinazioni sperimentali. [17]



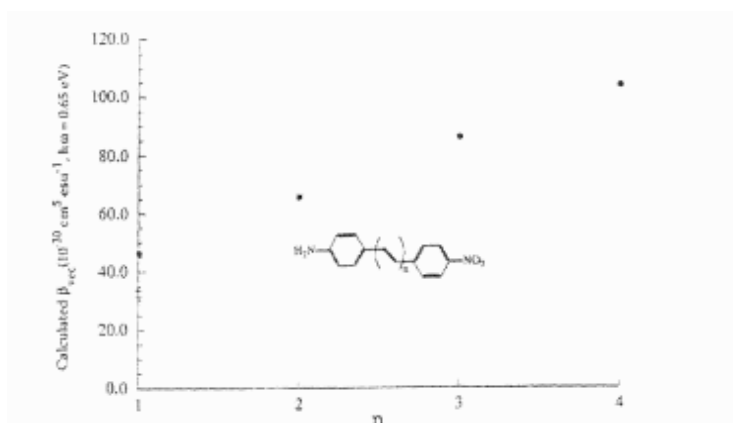
X	Y	$\eta_{\text{expt}}^a$	$\eta_{\text{calc}}^a$
OCH <sub>3</sub>	COH	3.2	2.0
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	COH	2.7	1.7
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H(CN) <sub>2</sub>	2.1	1.7



X	Y	$\eta_{\text{expt}}^a$	$\eta_{\text{calc}}^a$
Br	NO <sub>2</sub>		2.0
SCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>		1.5
OCH <sub>3</sub>	CN	2.3	1.7
OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	2.0	1.9
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	1.9	1.5

**figura 2.7 – Valori di  $\eta$  teorici e sperimentali per  $\alpha$ -fenilpolieni-4,  $\omega$ -disostituiti e  $\alpha$ ,  $\omega$ -difenilpolieni-4, 4'-disostituiti [17]**

Esempio eclatante di tale dipendenza è quello relativo ad alcuni polieni per i quali aggiunte successive di un'unità etilenica fanno registrare un progressivo incremento di  $\beta$ .



**figura 2.8 – Valori di  $\beta$  calcolati attraverso metodi SOS per i polieni raffigurati [17]**

All'aumentare dei frammenti etilenici si raggiunge per la prima iperpolarizzabilità un valore di saturazione. Ciò è ben evidente nel grafico B di figura 2.9 in cui, in realtà, sull'asse delle ordinate non è riportato  $\beta$ , ma una grandezza correlata nota come densità di polarizzazione  $\rho$  ( $=\beta/(\text{Volume molecolare})$ ). [17, 24]

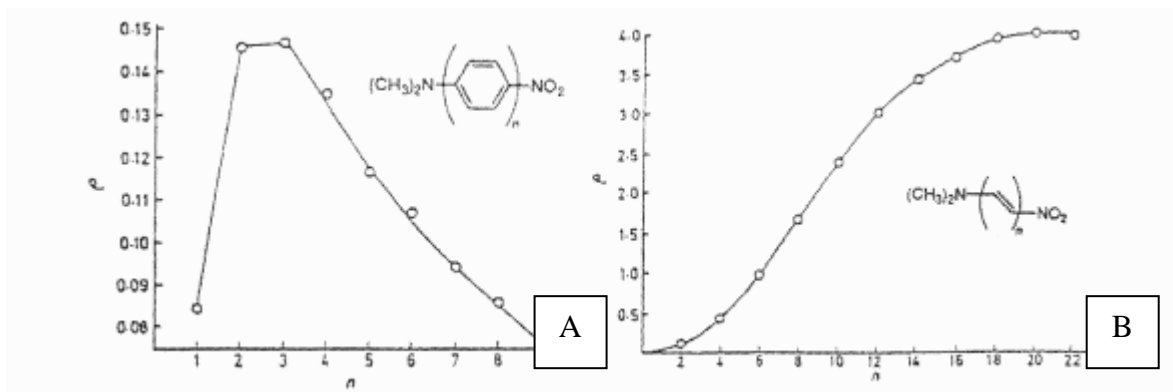


figura 2.9 – Andamento di  $\rho$  in funzione del numero di frammenti  $\pi$ -conugati <sup>[17]</sup>

Il grafico A, invece, non mostra alcun plateau, ma, piuttosto, da un certo punto in poi, una diminuzione dell'attività ottica non lineare ascrivibile, probabilmente, ad una torsione degli anelli benzenici volta a minimizzare le mutue interazioni steriche la quale, disturbando la coniugazione, influenza la risposta non lineare. <sup>[17]</sup>

### 2.3.3 Effetto della natura del ponte di coniugazione

Dai grafici di figura 2.9 è possibile notare, altresì, che i valori di  $\beta$  o meglio di  $\rho$  raggiunti nel caso dei polieni alifatici è maggiore rispetto a quelli registrati per i sistemi poli aromatici. La ragione di ciò risiede nella perdita di aromaticità dei sistemi rappresentati in A con il conseguente aumento del gap energetico HOMO-LUMO.

Per ovviare a questo problema e non usare i sistemi alchenici noti per la loro instabilità termochimica e fotochimica, nei cromofori vengono introdotti eterocicli aromatici di vario tipo che, possedendo un'energia di stabilizzazione aromatica inferiore ai sistemi benzenici, contribuiscono a un valore di  $\Delta E^{ag}$  piccolo e, quindi, a un valore di  $\beta$  elevato. <sup>[25]</sup> Gli eterocicli che danno i migliori risultati in termini di risposta non lineare delle molecole NLO in cui sono inseriti sono il tiofene e il tiazolo, come si può notare anche dalla tabella 2.1. <sup>[26-30]</sup> Tra l'altro molti eterocicli mostrano una buona stabilità tanto da giustificare l'utilizzo per la preparazione di materiali resistenti alle alte temperature e, talvolta, anche alle fiamme. <sup>[31, 32]</sup>

Inoltre si è visto che sistemi contenenti ponti azoici anziché ponti di natura etilenica hanno migliori proprietà di ottica non lineare. Probabilmente, ciò deriva dalla maggiore stabilità dei legami N=N rispetto ai legami CH=CH. <sup>[33]</sup> Il capostipite dei suddetti azocomposti è sicuramente il Diperse Red 1 o DR1 (per la struttura vedi tabella 2.1). <sup>[33]</sup>



Cromoforo	$\mu\beta(10^{-35} \text{esu})$
	DR 1 580
	1300
	APh 926
	ISX 2000
	FCN 3300
	9800
	3945
	2400
	FTC 18000

tabella 2.1 - Valori di  $\mu\beta$  per alcuni cromofori <sup>[5]</sup> con proprietà di ottica non lineare determinati tramite tecnica EFISH <sup>[2]</sup> ( $\lambda=1907 \text{ nm}$ )

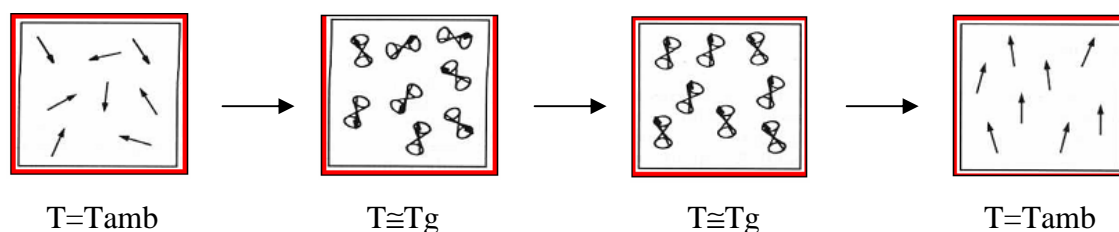
#### 2.4 Materiali per applicazioni in ottica non lineare. Poling elettrico

Più di una volta nel corso di questa trattazione è stato detto che la sintesi di molecole dotate di elevate proprietà di ottica non lineare è una condizione necessaria, ma non sufficiente all'ottenimento dei materiali NLO-attivi. Infatti, è molto importante, come ribadito nel capitolo 1, garantire un'organizzazione non centrosimmetrica delle unità molecolari in seno al mezzo macroscopico perché quest'ultimo mostri proprietà di ottica non lineare. Vari approcci sono stati adottati per assicurare la non centrosimmetria necessaria, quali la realizzazione di cristalli non centrosimmetrici, la preparazione di films LB (Langumir-Blogett), <sup>[2, 19]</sup> ma il più studiato e il più comune è quello relativo all'ottenimento di polimeri polati ovvero sottoposti a poling elettrico, procedimento nel

quale le molecole NLO-attive, disperse o ancorate a matrici polimeriche, si orientano per interazione con un campo elettrico esterno.<sup>[3, 34-36]</sup>

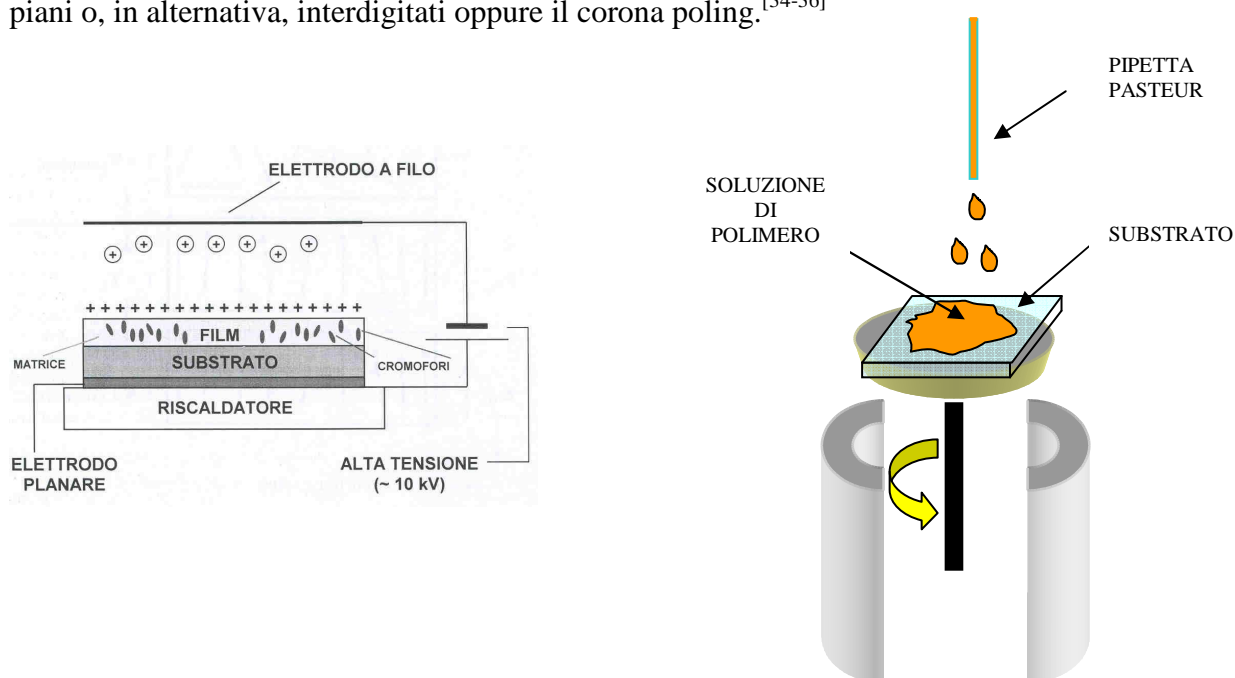
Ci sono tutta una serie di motivi che hanno reso quest'ultimo approccio il più comune; forse, uno dei principali è rappresentato dall'utilizzo di materiali, polimeri appunto, dalla relativa facilità ed economicità di sintesi e processabilità. Inoltre, a differenza degli altri due metodi citati, che richiedono un controllo dei parametri di processo molto stretto in fase di preparazione dei sistemi NLO-attivi, il poling viene effettuato su materiali già pronti; ciò consente un certo grado di libertà nell'ideazione e nella messa a punto dei materiali sui quali, solo in un secondo momento, si interviene.

Nello specifico, il poling prevede che il materiale, ridotto in film sottile attraverso deposizione per spin coating su un opportuno substrato, venga portato a temperatura prossima alla temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), in corrispondenza della quale si registra una sufficiente mobilità molecolare. Quindi è applicato un campo elettrico capace di allineare i cromofori parallelamente l'uno all'altro ed, infine, dopo un certo tempo di applicazione del campo che, generalmente, varia da 30 minuti a 60 minuti, la temperatura è abbassata lentamente al valore della temperatura ambiente. Infine il campo elettrico è azzerato, ottenendo il congelamento dell'isorientamento dei dipoli molecolari indotto col poling.



*figura 2.10 - Rappresentazione schematica del processo di poling*

Diversi setup sono previsti per l'apprecchiatura di poling. Per esempio, a seconda che si voglia ottenere un'orientazione dei cromofori parallela o perpendicolare al film polimerico<sup>[37-39]</sup> si usano due diverse configurazioni rispettivamente quella ad elettrodi piani o, in alternativa, interdigitati oppure il corona poling.<sup>[34-36]</sup>



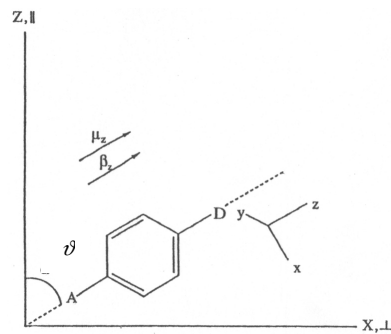
**figura 2.10 - Corona poling (a sinistra) e procedura di spin coating (a destra)**

Quest'ultimo è il più usato e consiste di un elettrodo a filo, generalmente un ago o un filo di oro o di platino, e un elettrodo piano che, a contatto col substrato su cui è stato depositato il polimero, funge anche da elemento riscaldante interfacciato con una termocoppia. In seguito all'applicazione di una elevata tensione tra i due elettrodi, dell'ordine dei KV, le molecole di gas nelle zone circostanti all'elettrodo a filo vengono ionizzate e, seguendo le linee del campo, vanno a depositarsi sul polimero, la cui natura isolante, impedendo la chiusura del circuito, favorisce l'accumulo di tali cariche sulla sua superficie. In tal modo si ottengono campi effettivi dell'ordine dei MV, ben più intensi di quelli raggiunti con le altre configurazioni. Inoltre, a seconda della natura chimica dell'elettrodo a filo e quindi della sua polarità e della natura del gas, il poling può avvenire ad opera di ioni positivi o negativi.<sup>[3]</sup>

## 2.5 Orientamento e parametro d'ordine

Nonostante il poling possa sembrare un processo semplice, nella pratica può risultare un'operazione complessa il cui esito dipende dall'energia potenziale delle molecole nel mezzo in presenza del campo elettrico sotto l'influenza delle interazioni intermolecolari cromoforo-cromoforo e cromoforo-campo elettrico. L'orientazione netta è, però, anche determinata da fattori quali moti termici, caratteristiche elettriche e dielettriche del sistema.

La simmetria risultante ideale è del tipo  $\infty mm$  o  $C_{\infty v}$ , ovvero acentrica e polare. In realtà i cromofori sono disposti con simmetria statistica attorno ad un asse, per esempio l'asse  $z$ , e formano con esso un angolo  $\vartheta$  che varia da molecola a molecola. In altre parole, esiste una distribuzione angolare statistica dei cromofori rispetto alla direzione di allineamento indotto dal campo, secondo un angolo  $\vartheta$ .<sup>[1, 2]</sup>



**figura 2.11 - Relazioni spaziali tra momento di dipolo molecolare, componente vettoriale dell'iperpolarizzabilità, coordinate molecolari e sistema di riferimento macroscopico**

La funzione di distribuzione orientazionale che tiene conto della dispersione dell'angolo  $\vartheta$  è data da:

$$F(\vartheta) = e^{-U(\vartheta)/KT} \quad (2.7)$$

dove  $U(\vartheta)$  è l'energia potenziale delle molecole e può essere espressa come:

$$U(\vartheta) = U_1(\vartheta) - \mu E \quad (2.8)$$

in cui  $U_1(\vartheta)$  è il contributo connesso colle interazioni dipolo-dipolo mentre  $\mu E$  è relativo alle interazioni dipolo-campo elettrico. Trascurando, in prima istanza, il primo termine dell'equazione 2.8, secondo l'approssimazione del gas modello<sup>[40]</sup>, e considerando il campo elettrico applicato isotropico, si ottiene:

$$U(\vartheta) = -\mu E \quad (2.9)$$

$$E = E_{ext} \cdot f(0) \quad (2.10)$$

$f(0)$  è il fattore di campo locale che tiene conto dell'attenuazione del campo elettrico esterno. Anziché specificare  $F(\vartheta)$ , si preferisce usare una quantità correlata, l'orientazione media dei dipoli del sistema che, in accordo colla legge di Boltzmann, si può scrivere come:

$$\langle \cos^n \vartheta \rangle = \int_0^\pi G(\vartheta) \cos^n \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \quad (2.11)$$

Dove  $G(\vartheta)$  è la funzione di distribuzione dell'orientazione rispetto all'angolo  $\vartheta$ . Per un sistema all'equilibrio termico essa è legata all'energia libera di Helmholtz ( $A=U-TS$ ) dalla relazione:

$$G(\vartheta) = \frac{\exp[-A(\vartheta)/kT]}{\int_0^\pi \exp[-A(\vartheta)/kT] \sin \vartheta d\vartheta} \quad (2.12)$$

$k$  è la nota costante di Boltzmann. Il contributo entropico presente nell'espressione di  $A$  viene trascurato e, così, la 2.12 si trasforma nella 2.13:

$$\langle \cos^n \vartheta \rangle = \frac{\int_0^\pi \exp[-\mu E / kT] \cos^n \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp[-\mu E / kT] \sin \vartheta d\vartheta} \quad (2.13)$$

che, con l'ausilio della 2.10, diventa 2.14:

$$\langle \cos^n \vartheta \rangle = \frac{\int_0^\pi \exp[-\mu E_{ext} f(0) / kT] \cos^n \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp[-\mu E_{ext} f(0) / kT] \sin \vartheta d\vartheta} \quad (2.14)$$

Le soluzioni della 2.14 sono le funzioni di Langevin, collegate a loro volta con i polinomi di Legendre secondo le relazioni 2.15, 2.16, 2.17:

$$u = \mu E_{ext} f(0) / kT$$

$$L_1(u) = \coth(u) - \frac{1}{u} = \langle P_1(\cos \vartheta) \rangle \quad (2.15)$$

$$L_2(u) = 1 + \frac{2}{u^2} - \frac{2}{u} \coth(u) = \frac{1}{3} (2 + \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle) + 1 \quad (2.16)$$

$$L_3(u) = \left(1 + \frac{6}{u^2}\right) \coth(u) - \frac{3}{u} \left(1 + \frac{2}{u^2}\right) = \frac{1}{5} (2 \langle P_3(\cos \vartheta) \rangle + 3 \langle P_1(\cos \vartheta) \rangle) \quad (2.17)$$

Dalle funzioni di Langevin si ricava:

$$\langle \cos^3 \vartheta \rangle = \frac{\mu E}{5kT} = \frac{\mu f(0) E_{ext}}{5kT} \quad (2.18)$$

collegato al coefficiente elettro-ottico  $r$  (vedi capitolo 1) dalla relazione:

$$r = \frac{2N\beta f(\omega) \langle \cos^3 \vartheta \rangle}{n^4} \quad (2.19)$$

in cui  $N$  è la densità del numero di cromofori,  $n$  è l'indice di rifrazione ed  $f(\omega)$  è il prodotto dei fattori di campo locale espressi in Debye.

Se si sostituisce la 2.18 nella 2.19, il risultato è la 2.20:

$$r = \frac{2f(\omega)f(0)(N\mu\beta)E_P}{5kT} = \frac{2f(\omega)f(0)(w\rho N_A)}{5kT} (\mu\beta/M_w) \quad (2.20)$$

dove  $w$  rappresenta la frazione in peso di cromoforo,  $\rho$  la densità,  $N_A$  il numero di Avogadro ed, infine,  $M_w$  il peso molecolare del cromoforo. Esistendo una relazione di proporzionalità diretta tra  $r$  e la suscettività del secondo ordine  $\chi^{(2)}$  (vedi capitolo 1-pag. 11), è chiaro che l'attività ottica non lineare del mezzo macroscopico dipende da quella del sistema molecolare non solo attraverso  $\beta$ , ma anche attraverso  $w$ . In altre parole, nell'approssimazione che le interazioni tra i dipoli molecolari siano trascurabili, all'aumentare dell'iperpolarizzabilità del cromoforo o della sua percentuale in seno alla matrice polimerica, aumenta anche il coefficiente elettro-ottico e di conseguenza le proprietà NLO del materiale. Inoltre, dal raggruppamento dei termini nella 2.20, è possibile definire una grandezza nota come figura di merito  $(\mu\beta/M_w)$  che permette di confrontare molecole diverse in base al contributo che esse danno alla non linearità macroscopica, normalizzando parametri caratteristici quali  $\mu$  e  $\beta$  per il peso molecolare del cromoforo in esame ( $M_w$ ).

Così come attraverso le funzione di Langevin è possibile esplicitare la dipendenza del coefficiente elettro-ottico o anche della suscettività del secondo ordine dalla concentrazione di cromoforo, allo stesso modo dal valore medio del polinomio di Legendre del secondo ordine si può definire una grandezza nota come parametro d'ordine  $\Phi$  collegato al grado di orientamento del sistema in seguito al poling:

$$\Phi = \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle = \langle \cos^3 \vartheta \rangle \quad (2.21)$$

$\Phi$  può assumere tutti i valori compresi tra 0 e 1 cui corrispondono situazioni limite di disordine e di ordine totale delle unità molecolari che costituiscono il materiale. Quanto più alto è il parametro d'ordine, tanto maggiore sarà il grado di orientamento del sistema, tenendo conto del fatto che, trattandosi di sistemi reali, l'orientamento

risultante è solo parziale e mai totale e che, quindi, nella pratica,  $\Phi$  non diventa mai unitario.

$\Phi$  è anche collegato all'indice di rifrazione del film polimerico parallelo ( $n_{\parallel}$ ) e perpendicolare ( $n_{\perp}$ ) alla direzione di poling attraverso l'equazione 2.19 [3]:

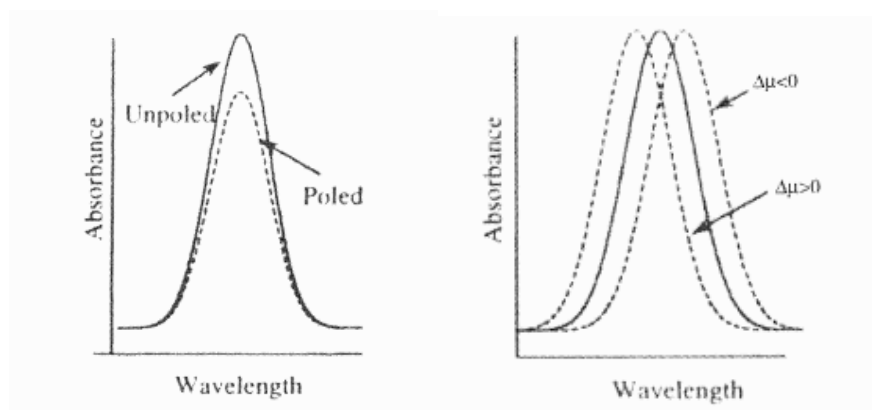
$$\Phi = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{n_{\parallel} + 2n_{\perp} - 3n_0} \quad (2.22)$$

dove  $n_0$  è l'indice di rifrazione prima del poling.

Se si assume che il momento di transizione elettronica della molecola è parallelo al momento di dipolo permanente nello stato fondamentale, si può ottenere il parametro d'ordine misurando l'assorbanza del campione non polato  $A_0$  e di quello polato con luce polarizzata perpendicolarmente alla direzione di poling  $A_{\perp}$  [35, 41]:

$$\Phi = 1 - (A_0/A_{\perp}) \quad (2.23)$$

Si può, così, osservare, una diminuzione nello spettro di assorbimento dopo il processo di poling e, contemporaneamente, uno spostamento della  $\lambda_{max}$ . [42, 43]



**figura 2.12 – Variazioni nello spettro di assorbimento dopo il poling** [44]

Non sempre, però, una diminuzione dell'assorbanza è ascrivibile all'orientamento che consegue al processo di "polatura". Fenomeni di decomposizione o di sublimazione nel caso di cromofori non ancorati alle matrici polimeriche, ma dispersi in esse (sistemi *guest-host* (vedi dopo) possono determinare lo stesso effetto. Ecco perché, dopo aver registrato lo spettro UV-visibile del polimero polato, si effettuano dei controlli. In particolare, si riscalda il materiale a temperatura prossima alla sua  $T_g$  e si rifanno le misure di assorbimento, verificando che ci sia un recupero totale di quanto perso in termini di assorbanza in seguito al poling elettrico.

Per quanto, invece, riguarda il menzionato red- o blue-shift, è stato trovato che lo spostamento relativo del massimo di assorbimento è direttamente proporzionale al campo elettrico in fase di poling  $E_{ext}$ :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong -\frac{\lambda}{c} \cdot \frac{\Delta\mu}{\eta c} E_{ext} \quad (2.24)$$

Sempre sperimentalmente si è osservata una dipendenza di  $\Phi$  dal tempo di poling formalizzabile come:

$$\Phi(t) = \Phi_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.25)$$

dove  $\Phi_{\infty}$  è il valore di saturazione mentre  $\tau$  è il tempo caratteristico e dipende dalla viscosità del mezzo, dalla forma e dalla mobilità delle molecole, dalle condizioni di poling (la temperatura essenzialmente).

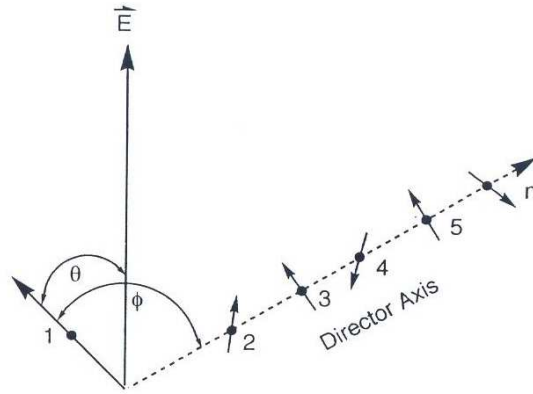
Fino ad ora ci siamo avvalsi dell'approssimazione del gas modello<sup>[40]</sup> che, però, non vale quando le interazioni elettrostatiche tra i dipoli non sono più trascurabili, ovvero per elevate concentrazioni di cromoforo presente nel materiale e per alti valori di  $\mu\beta$ . In tal caso  $U_I(\vartheta)$  è diverso da zero (vedi equazione 2.8-pag. 25) e il coefficiente elettroottico, e con esso le proprietà NLO del materiale, non possono essere desunte semplicemente dall'attività ottica non lineare della molecola e dalla sua concentrazione nel mezzo macroscopico. Per tener conto delle interazioni dipolo-dipolo ci si serve del modello di London<sup>[45]</sup> che prevede per il potenziale derivante da questo tipo di interazioni un'espressione del tipo:

$$W = \left( \frac{1}{R^6} \right) \cdot \left[ \left( \frac{2\mu^4}{3KT} \right) + 2\mu^2\alpha + \frac{3I\alpha^2}{4} \right] \quad (2.26)$$

dove  $R$  è la distanza media tra i cromofori,  $\alpha$  è la polarizzabilità ed  $I$  il potenziale di ionizzazione.

Nel modello di London si considerano cromofori di forma sferica e per semplificare i calcoli l'interazione di un cromoforo (individuato in figura dal numero 1) con i suoi vicini è mediata su tutte le possibili direzioni dell'asse (asse direttore) lungo cui essi sono disposti. In tal modo gli angoli da considerare sono solo due  $\vartheta$  e  $\varphi$ .





**figura 2.13-Distribuzione angolare dei cromofori**<sup>[21]</sup>

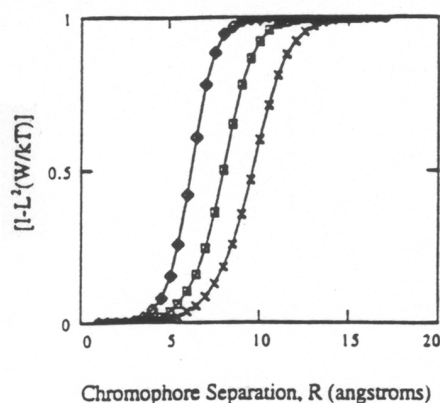
Alla luce delle semplificazioni introdotte e dell'equazione 2.26, si ottiene:

$$U = -\mu f(0)E_{ext} - W \cos \phi \quad (2.27)$$

e

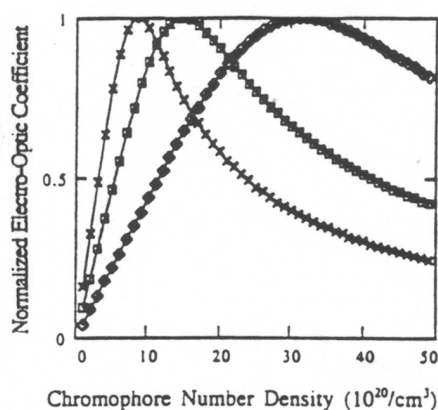
$$\langle \cos^3 \vartheta \rangle = \frac{\mu f(0)E_{ext}}{5KT} \left( 1 - L^2 \frac{W}{KT} \right) \quad (2.28)$$

$L$  è la funzione di Langevin mentre, da un confronto con la 2.18,  $L^2 \frac{W}{kT}$  è un fattore di attenuazione che tiene conto dell'influenza delle interazioni elettrostatiche dipolo-dipolo ( $W$ ) e dell'energia termica ( $kT$ ) sul parametro d'ordine  $\langle \cos^3 \vartheta \rangle$ . Quest'ultimo, a causa della dipendenza di  $W$  da  $N$  (densità del numero di cromofori) tramite  $R$ , è funzione altresì dell'ammontare di molecole NLO-attive contenute nel materiale. Questo è evidente nella figura 2.14 in cui si osserva una drastica riduzione del parametro d'ordine in seguito alla diminuzione di  $R$  o, in maniera equivalente, di  $N$ . Inoltre all'aumentare del valore di  $\mu$ , la curva si sposta verso destra a significare che momenti di dipolo più alti sono causa di interazioni intermolecolari più forti anche a concentrazioni più basse di cromoforo.



**figura 2.14 - Efficienza del poling in funzione della distanza media tra i cromofori  $R$  per  $\mu=5.0 D$  (rombi),  $7.5 D$  (quadrati) e  $10 D$  (croci)<sup>[46]</sup>**

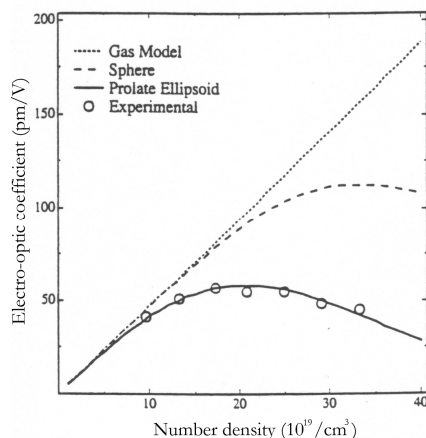
A conferma di quanto esposto possiamo menzionare anche il caso rappresentato in figura 2.15 in cui si nota uno shift del massimo del coefficiente elettro-ottico a valori di concentrazione più bassi all'aumento del momento di dipolo degli NLO-fori.



**figura 2.15 - Efficienza del poling in funzione della densità numerica dei cromofori per  $\mu=5.0 D$  (rombi),  $7.5 D$  (quadrati) e  $10 D$  (croci)<sup>[46]</sup>**

Nonostante il modello di London fornisca preziose indicazioni sulle proprietà di ottica non lineare nel caso di sistemi costituiti da molecole interagenti, una trattazione più rigorosa deve tener conto della non veridicità della forma sferica dei cromofori. In tal caso metodi numerici e di dinamica molecolare possono essere d'aiuto nel simulare ciò che accade nella realtà, in cui le molecole assomigliano più ad ellissoidi prolatti che a vere e proprie sfere. Nel grafico di figura 2.15, sono mostrati gli andamenti del coefficiente elettro-ottico in funzione della concentrazione di cromoforo (espressa come  $N$ ) a seconda della forma delle molecole.

Si nota come una forma sferica dia migliori risultati in termini di prestazioni NLO e come nel caso reale il massimo sia spostato verso valori di concentrazione di cromoforo più bassi, inducendo a pensare, per cromofori dalla forma di ellissoidi prolati, che la possibilità di un contatto lungo l'asse minore non favorisca l'ordine acentrico. Per ovviare all'intrinseca struttura allungata dei sistemi  $\pi$ -coniugati ed ottenere così degli ellissoidi oblato anziché prolato e avvicinarsi all'ideale forma sferica, si può arricchire il cromoforo di sistemi  $\sigma$  nella parte periferica così da non disturbare il processo di charge transfer (CT) che avviene lungo l'asse molecolare e che è fondamentale ai fini delle proprietà ottiche non lineari. E' stato, così, visto che l'aggiunta in posizione laterale al cromoforo di gruppi alchilici aumenta significativamente la risposta del secondo ordine, fino all'ottenimento di materiali dotati di un coefficiente elettro-ottico doppio rispetto a quello degli analoghi materiali a base di cromofori privi di residui alchilici. [21]



**figura 2.16 - Coefficienti elettro-ottici teorici e sperimentali in funzione della densità numerica di cromoforo FTC<sup>[21]</sup> (vedi tabella 2.1)**

## 2.6 Rilassamento dell'ordine indotto col poling

Col passare del tempo, l'ordine acentrico indotto col poling elettrico decade verso una situazione di equilibrio isotropico. Ora, affinché il materiale NLO-attivo sia utilizzabile nella realizzazione di devices elettro-ottici è necessario che i tempi di rilassamento siano confrontabili con i tempi di utilizzo dei devices.

Lo studio delle dinamiche di decadimento dell'ordine polare ha consentito di mettere in relazione la stabilità dell'orientamento colla temperatura di transizione vetrosa dei polimeri, offrendo importanti suggerimenti nella messa a punto dei dispositivi ottici a base polimerica. In tal modo, si è visto che quanto maggiore è la differenza tra la temperatura di lavoro del device e la  $T_g$  del polimero, tanto minore è la mobilità delle

unità NLO-fore e, di conseguenza, la tendenza a disorientarsi. E' chiaro, però, che temperature di transizione vetrosa troppo alte non sono auspicabili perché ciò, oltre a richiedere campi elettrici affatto modesti, può portare a decomposizione del campione in fase di orientamento. Ecco perché, in generale, ci si accontenta di temperature di transizione vetrosa tra i 150 °C e i 250 °C che rappresentano un buon compromesso tra esigenza di stabilità temporale del poling e sua esecuzione senza danneggiamenti o perdite ottiche dei film polimerici sottoposti a tale trattamento.

Altre strategie poi sono state messe a punto per preservare l'orientamento indotto col poling. Una delle più comuni è il crosslinking, ovvero la formazione contemporaneamente o meno al poling di nodi reticolari capaci di bloccare l'arrangiamento non centrosimmetrico indotto.<sup>[5]</sup>

Volendo ora andare ad analizzare in maniera più rigorosa il decadimento dell'orientamento polare, si può far riferimento al modello di Debye<sup>[47]</sup> che usa il parametro  $\xi$  che può essere messo in relazione sia con il segnale di seconda armonica generata, sia colla suscettività del secondo ordine o anche col coefficiente elettro-ottico lineare, ovvero con qualsiasi caratteristica collegata alle proprietà ottiche non lineari che può essere monitorata e analizzata nel tempo<sup>[44]</sup>:

$$\xi = \xi_0 \left( e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.29)$$

$\tau$  è la costante di tempo caratteristica. Tuttavia un'espressione del tipo mostrato in 2.29 non riesce a riprodurre adeguatamente l'andamento dei dati reali<sup>[48, 49]</sup> anche quando le specie dopanti (i cromofori) sono uguali. Ciò è dovuto all'influenza dei diversi intorni microscopici che si vengono a creare e che sono responsabili di una distribuzione dei tempi di decadimento esprimibile come:

$$P(t) = P_0 \sum_i n_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.30)$$

$$\boxed{\sum_i n_i = n}$$

dove  $\tau_i$  e  $n_i$  sono rispettivamente i tempi di decadimento caratteristici e il numero di molecole dell'i-esima specie. Risolvere equazioni di questo tipo quando il numero di molecole ( $n$ ) è pari o superiore a  $10^{24}$ , cosa che accade normalmente nella realtà, è molto complesso numericamente e, quindi, per poter descrivere i fenomeni di rilassamento meglio di quanto consenta il modello di Debye senza, però, complicarne

tropo la trattazione matematica, ci si riferisce ad un andamento biesponenziale di  $\xi$  del tipo:

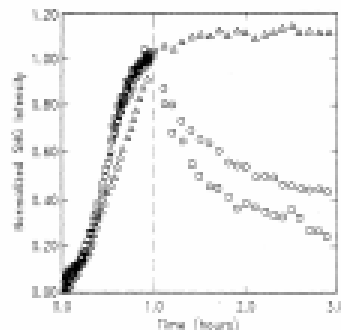
$$\xi(t) = \xi_1 \left( e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) + \xi_2 \left( e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad (2.31)$$

dove  $\tau_1$  e  $\tau_2$  sono i tempi di decadimento “veloce” e “lento” che tengono conto rispettivamente del rilassamento immediatamente successivo al poling e di quello a più lungo termine.

Accanto al modello biesponenziale, uno dei modelli più usati è quello di Kohlrausch, Williams e Watts definito anche KWW<sup>[50, 51]</sup> esprimibile come:

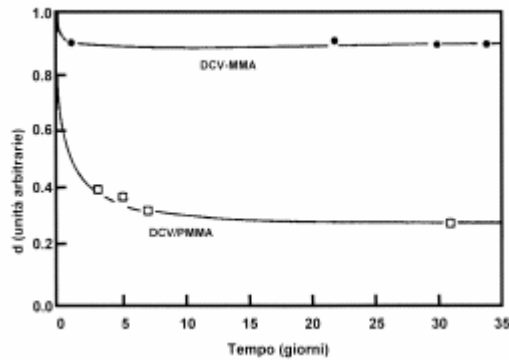
$$\xi(t) = \xi_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (2.32)$$

in cui l'esponente  $\beta$  che può variare tra 1 e 0 consente di valutare la dispersione dei tempi di rilassamento. Quando  $\beta$  ha valore unitario, la 2.31 restituisce l'equazione di Debye. Questo modello, se il poling è del tipo corona poling, tiene conto anche del decadimento in seguito alla rimozione del campo elettrico e alla neutralizzazione delle cariche depositatesi sulla superficie del polimero.<sup>[3]</sup>



**figura 2.17 - Decadimento dell'ordine polare in funzione del tempo in seguito alla rimozione del campo elettrico per corona poling in elio (triangoli), azoto (cerchi) e aria (quadrati) su un film di 4-dimetilammino-4'-nitrostilbene disperso in PMMA. La linea tratteggiata indica il tempo a cui il campo è stato rimosso<sup>[3]</sup>**

Non tutti i casi reali sono descrivibili in termini di un unico modello anche perché i fenomeni di rilassamento risentono della natura dei sistemi e del modo in cui le molecole sono ancorate alla matrice polimerica.<sup>[52]</sup>



**figura 2.18 - Decadimento dell'ordine polare per due sistemi diversi, un polimero side-chain e un sistema guest-host, contenenti lo stesso cromoforo DCV<sup>[52]</sup>**

Il tempo di decadimento  $\tau$  che compare nell'espressione di  $\xi$  è funzione della temperatura in accordo col modello di Williams-Landel-Ferry (WLF)<sup>[53]</sup>:

$$\tau(T) = Ae^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (2.33)$$

$$T_0 \cong T_g + 50^\circ$$

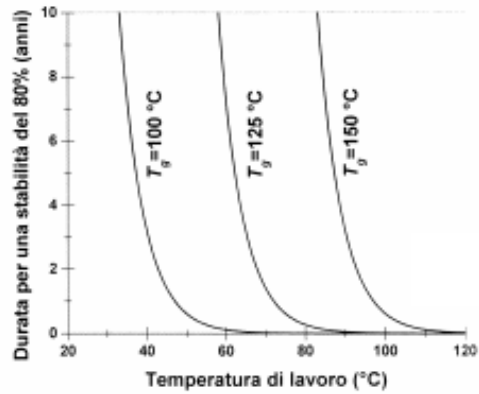
$A$  e  $B$  sono costanti universali che non cambiano da polimero a polimero.

Per temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa la 2.33 si trasforma nella 2.34 che mostra una dipendenza di  $\tau$  dalla temperatura del tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = A'e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.34)$$

Grazie a questa equazione, si è potuta stabilire la dipendenza della stabilità temporale dell'orientamento indotto col poling, e quindi del tempo di vita del device a base polimerica, dalla temperatura di transizione vetrosa del polimero e dalla temperatura di esercizio del dispositivo elettro-ottico.

In figura sono mostrate le stabilità temporali dell'orientamento polare in termini di durata in anni, in funzione della temperatura di esercizio per sistemi aventi diversa  $T_g$ .<sup>[54]</sup>



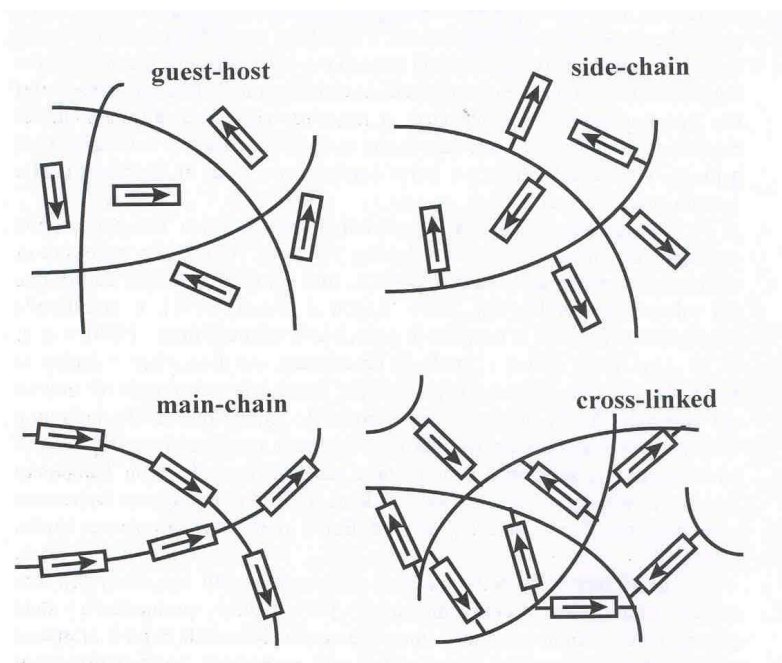
*figura 2.19 - Relazione tra la temperatura di transizione vetrosa dei materiali NLO-attivi e la stabilità temporale del poling*

### 2.7 Tipologie di materiali NLO-attivi

Abbiamo detto, in più occasioni, nel corso di questa trattazione, che, affinché il materiale mostri proprietà di ottica non lineare, deve essere non centrosimmetrico. Tra le varie strategie adottate per rispondere a quest'esigenza, quella più usata e vantaggiosa è il poling elettrico (di cui si è parlato ampiamente nei due paragrafi precedenti) su materiali in cui le unità NLO-fore sono disperse o legate covalentemente alla matrice polimerica. E', così, possibile distinguere tre tipi di sistemi:

- guest-host
- side-chain
- main-chain.

Andiamo ad esaminarli più nel dettaglio.



*figura 2.20 - Tipologie di materiali NLO-attivi*

### 2.7.1 Sistemi guest-host

Storicamente sono i primi sistemi di natura polimerica ad esser stati studiati soprattutto per la semplicità con la quale si preparano, ovvero a partire da composti spesso commercialmente disponibili che vengono sciolti e mescolati insieme a formare una sorta di blend. Ciò costituisce uno dei maggiori punti di forza dei sistemi guest-host insieme alla possibilità di orientare le molecole in seno al materiale polimerico abbastanza semplicemente dati i gradi di libertà di cui esse godono, non essendo vincolate alla matrice. Ma se questo per molti aspetti costituisce un vantaggio, è anche indice di una scarsa stabilità temporale del poling, stabilità che è legata a tutta una serie di caratteristiche quali dimensioni dei cromofori dispersi, loro natura, interazioni varie (ad esempio legami ad idrogeno) che possono instaurarsi tra guest (polimero) e host (cromoforo).<sup>[34-36]</sup>

Il primo sistema di questo tipo è stato il 4-dimetilammino-4'-nitrostilbene (DMANS) disperso in PMMA.<sup>[40, 55, 56]</sup> Sin dall'inizio questi tipi di sistemi, benché molto facili da preparare, hanno rivelato i loro punti deboli come le grosse perdite ottiche immediatamente dopo il poling, ma anche l'impossibilità, per motivi di compatibilità, di caricare concentrazioni di cromoforo superiori al 10-15 % in peso se non col rischio di fenomeni di aggregazione e separazione di fase e conseguente perdita ottica.<sup>[3, 5, 19]</sup> Inoltre, proprio per la presenza di cromofori liberi non ancorati alla matrice polimerica, possono aversi a temperature elevate, come durante il processo di poling, fenomeni di



sublimazione.<sup>[3, 19]</sup> Per cercare di ovviare all'effetto plasticizzante dei cromofori, che è causa dell'abbassamento della  $T_g$  del sistema e, in ultimo, dell'instabilità temporale del poling, oggi si preferisce usare come guest, al posto di polimetacrilati e policarbonati, delle poliammidi. Data la scarsa solubilità di queste ultime, generalmente si parte da acidi poliammici che, sciolti e miscelati con i cromofori, vengono processati per dar vita alla matrice polimerica.<sup>[57-60]</sup> Tuttavia l'utilizzo di temperature opportune per il curing costituisce un pericolo per la possibile sublimazione dei cromofori. Ecco perché sono stati proposti dei processi di curing fotoassistiti.

Un ulteriore "improvement" potrebbe derivare dalla messa a punto di strutture supramolecolari basate sul carbazolo come accettore capace di interagire col cromoforo.<sup>[19]</sup>

### **2.7.2 Sistemi side-chain**

Tali sistemi prevedono che i cromofori siano legati alla catena polimerica come pendagli laterali. L'ancoraggio è reso possibile grazie ad opportune funzionalità sul cromoforo, mentre la presenza di spaziatori adeguati (generalmente gruppi  $CH_2$ ) sull'unità NLO-fora consente alle molecole di muoversi e di orientarsi sotto l'azione del campo elettrico.

In tal caso la  $T_g$  del polimero rimane, a differenza di quanto accade per i guest-host, pressoché invariata. Inoltre, se è vero che è più difficile orientare le molecole perché dotate di un minor grado di libertà, è anche vero che è assicurata una maggiore stabilità temporale del poling.

Un altro vantaggio dei side-chain rispetto ai guest-host è quello di poter caricare concentrazioni di cromoforo superiori al 10-15 % in peso fino ad arrivare ad un rapporto di 1:1 tra molecole otticamente non lineari e unità elementari di polimero. Ciò consente di bilanciare la minore efficienza del poling e di ottenere, così, proprietà NLO tendenzialmente migliori di quelle registrate nel caso dei sistemi guest-host.

Non a caso uno dei primi prototipi di dispositivo elettro-ottico è stato realizzato a partire da un polimero NLO-attivo del tipo side-chain. Una grande varietà di matrici come polimetacrilati, poliesteri, poliuretani e poliammidi sono state e vengono tuttora impiegate.<sup>[61-69]</sup>

### 2.7.3 Sistemi main-chain

I sistemi main-chain prevedono, come i side-chain, che i cromofori siano legati covalentemente alla catena polimerica, ma in maniera parallela ad essa ovvero siano parte integrante della catena stessa. Essi mostrano rispetto ai side-chain proprietà meccaniche e plastiche migliori proprio in virtù della loro rigidità intrinseca.

La disposizione dei dipoli lungo l'asse di catena comporta durante il poling in fase di orientamento il movimento di porzioni molecolari maggiori, ma questa difficoltà aggiuntiva si accompagna, per gli stessi motivi, anche ad una maggiore stabilità temporale dell'orientamento delle molecole NLO-attive e quindi delle proprietà ottiche non lineari.

In passato si è pensato che, in virtù della disposizione dei cromofori nella matrice polimerica si potesse, attraverso un concatenamento testa-coda, arrivare ad un effetto cumulativo dei momenti di dipolo molecolari con un incremento delle proprietà NLO macroscopiche.<sup>[69-71]</sup> Studi sperimentali condotti al riguardo non sono però riusciti a dimostrarlo anzi essi attribuiscono le non esaltanti prestazioni NLO dei main-chain all'"entanglement" delle catene polimeriche.

Accanto ai sistemi sopra menzionati ne vanno aggiunti altri. Tra questi bisogna citare i sistemi reticolabili (o *crosslinked*) che presentano, rispetto ai sistemi precedentemente illustrati, una maggiore resistenza al rilassamento dell'ordine acentrico ottenuto col poling. Ciò è dovuto alla possibilità di formare nodi reticolari capaci di bloccare l'orientamento polare indotto. Una volta che l'hardening è avvenuto, la drammatica riduzione della mobilità molecolare rende impossibile l'orientamento sotto campo elettrico. Ecco perché generalmente il processo di reticolazione viene condotto o durante il poling o in un momento successivo al poling per via termica o fotochimica.

La stabilità finale dipende da molti fattori quali per esempio la natura e il numero dei siti di reticolazione.

Esistono diversi approcci per ottenere sistemi reticolabili. In un caso, i cromofori dispersi nella matrice polimerica, non sono direttamente coinvolti nel processo di reticolazione, ma l'hardening interessa solo il polimero. Ciò produce dei guest-host dalla stabilità temporale maggiore rispetto a quelli classici. Una variante è rappresentata sempre da sistemi dispersi in cui, però, i cromofori, dotati di funzioni reticolanti, possono partecipare alla reticolazione e legarsi alla matrice. Un altro approccio prevede l'utilizzo di polimeri side-chain in cui la reticolazione interessa unicamente le catene e non i pendagli laterali.<sup>[72, 73]</sup> Ovviamente, così come per i guest-host, è possibile ottenere

un maggior grado di reticolazione, aggiungendo una o più funzioni reticolanti direttamente sul cromoforo. Infine, vanno annoverati i cosiddetti vetri organici, molecole polifunzionali non cristalline dal basso peso molecolare e, perciò, facilmente orientabili, capaci sotto poling di dar vita ad un network tridimensionale in cui l'entità NLO-attiva funge sia da host che da guest. Si tratta, in realtà, di sistemi privi di una matrice polimerica preformata, dalla bassa  $T_g$  per cui dotati di grande mobilità che, da soli o miscelati con molecole funzionalizzate in maniera analoga, possono reticolare sotto poling, dando buone stabilità temporali e parametri d'ordine elevati.

Nonostante i vantaggi che esso comporta, il processo di hardening può dar vita a stress meccanici e contrazioni di volume che compromettono la qualità ottica dei film.

A questi inconvenienti vanno, poi, aggiunte la scarsa solubilità dei sistemi reticolati e la non trascurabile reattività chimica dei cromofori sottoposti a fotoreticolazione. Inoltre, essendo il materiale reticolato molto diverso dal suo precursore non reticolato, possono presentarsi problemi di adesione al substrato e disomogeneità del materiale finale con conseguente scattering della luce. Questi aspetti non sono di poco conto soprattutto in vista dell'impiego di tali materiali nei dispositivi elettro-ottici sottoforma di guide d'onda (vedi dopo).

Accanto ai sistemi crosslinked sopra descritti, esistono sistemi definiti *sol-gel* nei quali i cromofori sono dispersi (alla maniera dei guest-host) o legati (alla maniera dei side- e main-chain) a network tridimensionali inorganici a base di ossidi di Si, ma anche Zr, Al e Ti o ibridi organico-inorganici.<sup>[74-76]</sup> Alla stessa tipologia, ovvero ai sol-gel, appartengono anche sistemi derivanti da cromofori polifunzionalizzati con alcossilicio derivati che possono reagire tra loro formando legami Si-O-Si.

Poiché l'ottenimento di tali network richiede temperature elevate e, quindi, non compatibili colle temperature di decomposizione delle molecole NLO-attive, sono state messe a punto opportune tecniche di polimerizzazione *low-temperature* definite *sol-gel process*.<sup>[77]</sup> Queste tecniche prevedono che il metallo, nella maggior parte dei casi Si legato o meno ai cromofori (dipende dal tipo di sistema che si vuole realizzare, guest-host o side- e main-chain), sia sostituito con un alcossido e che quest'ultimo, attraverso una reazione di idrolisi, si trasformi in una funzione ossidrilica, dando inizio a reazioni di condensazione che portano a oligomeri lineari e crosslinked. Questi, definiti *sol*, sono solubili nel mezzo di reazione (generalmente acqua ed alcol etilico o metilico) e possono essere, mescolati o meno ai cromofori (dipende anche qui dal tipo di sistema che si vuole realizzare), ridotti in film. Col procedere della condensazione si arriva a polimeri reticolati e, infine, con un leggero aumento della temperatura o semplicemente

col trascorrere del tempo, al *gel*. Si ottengono, così, strutture tridimensionali, amorfe, rigide e dall'eccezionale trasparenza ottica. Tuttavia uno dei maggiori inconvenienti di tali sistemi è la fragilità derivante da contrazioni di volume ed espulsione di sostanze volatili nel sol-gel process. Per ovviare a questo problema è stata impiegata un grande varietà di additivi, tra i quali anche surfatanti.

## 2.8 Processi parametrici

Nel capitolo 1 abbiamo visto che è possibile visualizzare i fenomeni del secondo ordine in due modi diversi.

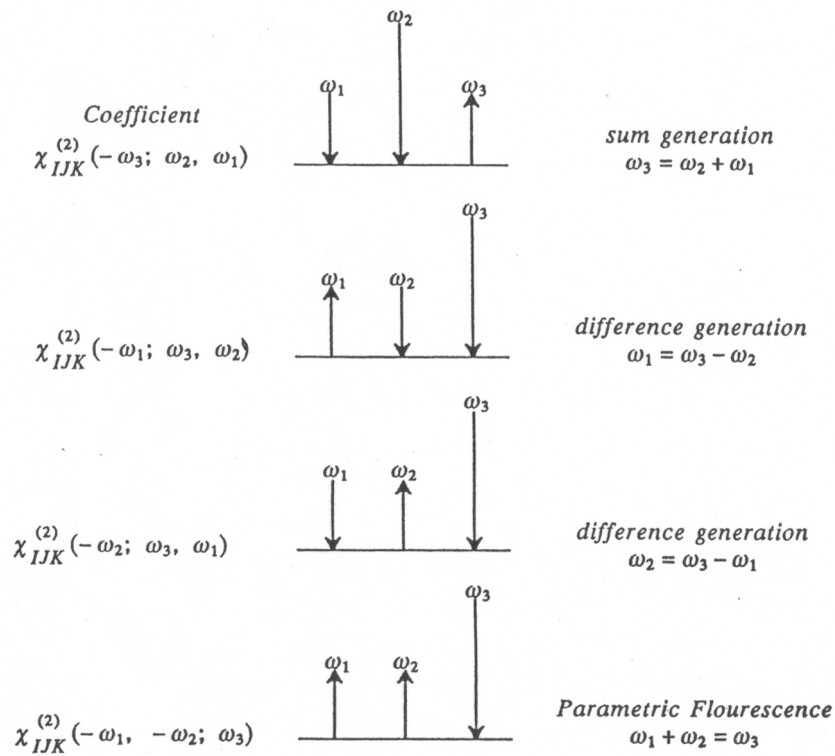
Una prima interpretazione si basa sulla variazione dell'indice di rifrazione del mezzo in seguito all'interazione con un campo elettrico statico o con quello associato ad una radiazione che oscilla ad una determinata frequenza. In tal modo le caratteristiche di propagazione di una seconda radiazione che attraversa lo stesso mezzo risultano alterate. Questo punto di vista è particolarmente utile nella spiegazione dell'effetto elettro-ottico o effetto Pockels che, come vedremo più avanti, è alla base del funzionamento dei dispositivi opto-elettronici.

Un altro modo di schematizzare i fenomeni del secondo ordine è visualizzarli come il risultato della polarizzazione non lineare del mezzo ad opera di campi elettromagnetici interagenti a varie frequenze. Si ottengono, così, campi oscillanti che fungono da sorgenti di nuove radiazioni elettromagnetiche con componenti di frequenza diverse da quelle originarie. Indipendentemente dall'interpretazione scelta, in virtù dei cambiamenti che il mezzo subisce in termini di polarizzazione o di indice di rifrazione o più in generale dei suoi parametri, si parla di processi parametrici. <sup>[1,2]</sup>

In particolare, riprendendo il simbolismo adottato nel capitolo 1, se si vuole esplicitare la suscettività del secondo ordine  $\chi^{(2)}$ , si può considerarla come derivante dall'interazione di due campi o due onde a frequenza  $\omega_1$  e  $\omega_2$  che danno vita ad un altro campo od onda a frequenza  $\omega_3$  da cui:

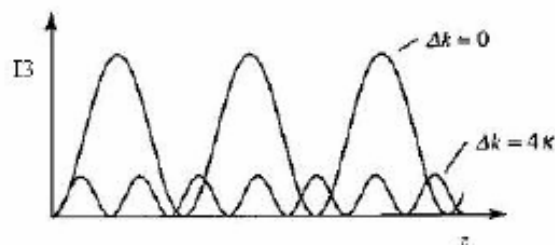
$$\chi_{IJK}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) \quad (2.34)$$

dove i pedici  $I, J, K$  stanno ad indicare le componenti dei campi interagenti e le onde di polarizzazione mentre  $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$ .



**figura 2.21 - Processi parametrici**<sup>[2]</sup>

A seconda di come i campi in questione interagiscono si parla di generazione di frequenza somma (SFG) o di frequenza differenza (DFG). Nel primo caso due fotoni a frequenza  $\omega_1$  e  $\omega_2$  cedono la loro potenza, originando un fotone a frequenza  $\omega_3$  che soddisfa la condizione  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Affinché l'intensità  $I_3$  del campo risultante (figura 2.22) sia massima è necessario garantire il perfetto allineamento di fase ( $\Delta k=0$ ) tra il campo o i campi interagenti in ingresso e il campo in uscita in maniera da trasferire tutta l'energia in gioco a quest'ultimo.



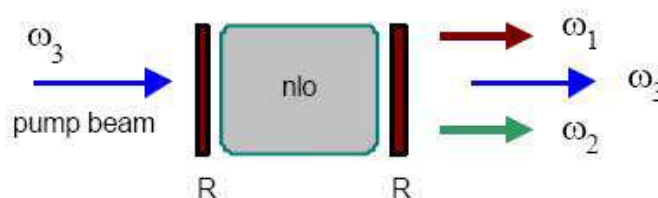
**figura 2.22 - Intensità  $I_3$  del campo risultante**

Infatti microscopicamente, nella situazione di perfetto allineamento di fase, i dipoli che costituiscono il materiale risultano tutti allineati e di conseguenza la radiazione emessa da ciascuno di essi si somma costruttivamente con quella emessa dagli altri; invece, nella situazione di sfasamento ( $\Delta k \neq 0$ ), i dipoli non sono allineati e la radiazione emessa da ciascuno può interferire in modo distruttivo con quella emessa dagli altri, col risultato di un minore trasferimento di energia.

Una possibile applicazione del fenomeno SFG che abbiamo appena descritto è l'*up conversion* in cui un debole segnale nell'infrarosso viene combinato con un laser nel visibile per dare un segnale sempre nel visibile così da poter essere più facilmente rilevato dai detectors. Un'altra applicazione riguarda la produzione di laser nell'ultravioletto a partire da laser nel visibile più semplici e relativamente poco costosi da costruire.

Nella generazione di frequenza differenza un fotone a frequenza  $\omega_3$  è scisso in due a più bassa frequenza. Un altro modo di visualizzare il fenomeno è immaginare che il fotone  $\omega_3$  perda potenza per interazione con un altro fotone  $\omega_2$ , generandone un secondo a frequenza  $\omega_1$  dove  $\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$ . Sulla base di quanto detto sopra, un debole segnale a frequenza  $\omega_2$  (definito appunto "segnale") può essere amplificato per interazione con uno a frequenza  $\omega_3$  definito "pompa" e trasformato in un'altro a frequenza  $\omega_1$  denominato "idler". Tale processo è detto amplificazione parametrica.

Se si dispone solamente del segnale pompa e di un mezzo NLO-attivo confinato tra due specchi che imprigionano il segnale costringendolo a passare ripetutamente attraverso il mezzo, si ottengono due segnali a frequenza  $\omega_1$  e  $\omega_2$  per diffusione spontanea del raggio incidente. Il fenomeno descritto prende il nome di fluorescenza parametrica mentre il dispositivo illustrato è detto oscillatore parametrico.<sup>[1,2]</sup>



**figura 2.23 - Rappresentazione schematica di un oscillatore parametrico**

E' chiaro che si possono ottenere tutte le possibili combinazioni  $\omega_1/\omega_2$  purchè sia garantita la conservazione del momento. A seconda della geometria dell'esperimento si riesce ad ottenere una coppia  $\omega_1/\omega_2$  piuttosto che un'altra e attraverso riflessioni parziali

delle due frequenze o di una sola di esse si riesce ad isolare l'idler dal segnale. Ciò consente di ottenere laser modulabili a diverse frequenze a partire da un'unica sorgente laser.

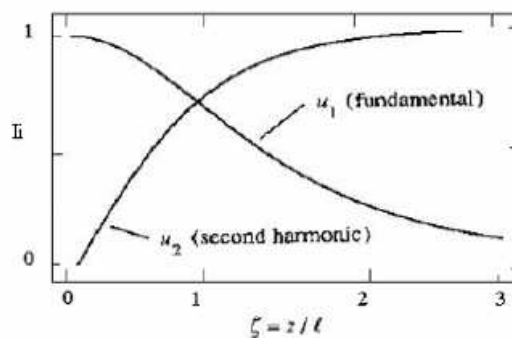
## 2.9 Generazione di seconda armonica (SHG)

Un caso particolare di generazione di frequenza somma è rappresentato dalla generazione di seconda armonica in cui  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  e, quindi,  $\omega_3 = 2\omega$ . Il processo può essere visualizzato come l'interazione di un'unica "pompa" a frequenza  $\omega$  che per effetto della risposta non lineare del mezzo produce una radiazione a frequenza  $2\omega$ .

Relativamente al trasferimento di energia tra radiazione fondamentale e seconda armonica si definisce l'efficienza del processo come:

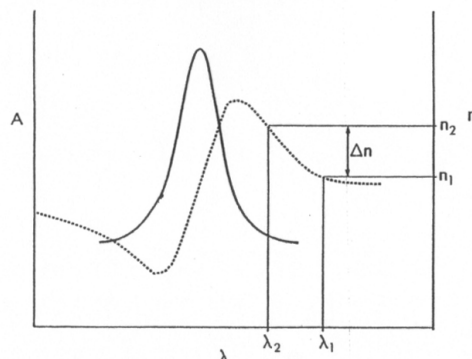
$$\eta = \frac{512\pi^5 d^2 l^2 P_\omega}{n_{2\omega} n_\omega^2 \lambda^2 c} \cdot \left( \frac{\sin x}{x} \right)^2 \quad (2.35)$$

in cui  $d$  è il coefficiente di generazione di seconda armonica ed è legato a  $\chi^{(2)}$  dalla relazione  $d = 1/2\chi^{(2)}$ ,  $P_\omega$  è la potenza della radiazione incidente,  $l$  è la lunghezza di interazione,  $n_\omega$  e  $n_{2\omega}$  sono gli indici di rifrazione rispettivamente alla frequenza della fondamentale e della seconda armonica e  $x = \Delta k l / 2$  dove  $\Delta k l$  è lo differenza di fase tra fondamentale e seconda armonica. Se  $\Delta k=0$ , allora  $\left( \frac{\sin x}{x} \right)^2$  tende ad 1 e l'efficienza è funzione unicamente di  $d^2$ ,  $P_\omega$ ,  $l^2$ . Tale condizione è definita di *phase-matching* e corrisponde al trasferimento completo di energia dalla radiazione fondamentale alla seconda armonica.<sup>[2]</sup>



**figura 2.24 - Trasferimento di energia dalla radiazione fondamentale alla seconda armonica**

Tuttavia a causa della dispersione dell'indice di rifrazione del mezzo che cresce in maniera monotona colla lunghezza d'onda, una situazione di perfetto phase-matching è difficile da ottenere se no entro lunghezze di interazione dell'ordine di qualche micron.



**figura 2.25 - Dispersione dell'indice di rifrazione del mezzo (curva discontinua) e assorbimento (curva continua) in funzione della lunghezza d'onda<sup>[2]</sup>**

Maggiore è lo sfasamento tra onda in ingresso e onda in uscita, minore è l'efficienza ( $\eta$ ).

Ecco perché nella realtà valori di  $\eta$  superiori al 40-50 % sono difficili da raggiungere sperimentalmente. Ciò significa che un laser di frequenza doppia generato per interazione di una sorgente laser con un mezzo otticamente non lineare ha una potenza dimezzata rispetto a quella del laser in ingresso che l'ha originato.

Volendo esplicitare il ritardo di fase in funzione della dispersione dell'indice di rifrazione, si ottiene:

$$\Delta\phi = \Delta kl = \frac{2\pi l}{\lambda_2} \Delta n \tag{2.36}$$

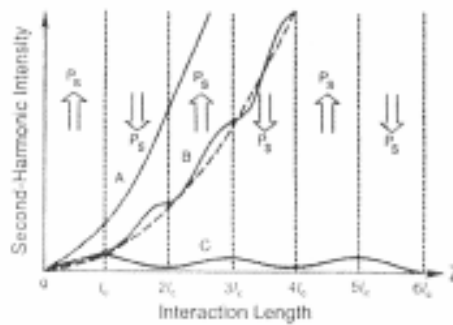
in cui  $\lambda_2$  è la lunghezza d'onda della seconda armonica ed è pari alla metà della lunghezza d'onda della radiazione fondamentale  $\lambda_1$  mentre  $\Delta n$  è la differenza tra l'indice di rifrazione a  $\lambda_2$  e a  $\lambda_1$  ( $\Delta n = n_{2\omega} - n_{\omega}$ ).

Quindi, nella realtà, non c'è un trasferimento di energia completo dalla radiazione fondamentale alla seconda armonica, ma periodicamente all'interno del mezzo i due campi si scambiano energia. Esiste una lunghezza di interazione definita lunghezza di coerenza  $l_c$  per la quale il trasferimento energetico è massimo così come l'intensità della seconda armonica.



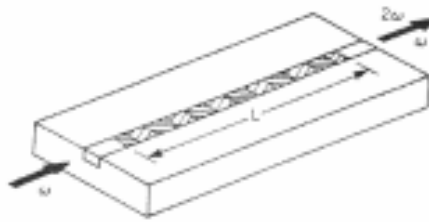
$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_2}{2(n_{2\omega} - n_\omega)} = \frac{\lambda_1}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (2.37)$$

Finchè  $l < l_c$ , l'intensità della radiazione fondamentale diminuisce a vantaggio della seconda armonica. Quando, invece,  $l > l_c$  il trasferimento di energia avviene in maniera opposta dalla seconda armonica alla fondamentale. Ed, infine, per  $l = 2l_c$ , la seconda armonica diminuisce fino ad annullarsi come è mostrato nella sezione C del grafico di figura 2.26.



**figura 2.26 - Intensità della seconda armonica in funzione della lunghezza di coerenza ( $l_c$ )**

Questo comportamento si ripete in maniera ciclica, rendendo il fenomeno di generazione di seconda armonica poco efficiente. Per ovviare a questo problema, sono stati messi a punto dispositivi in cui il coefficiente  $d$  è periodicamente modulato con un periodo di  $2l_c$ . Nello specifico, si realizza un sistema in cui il materiale NLO-attivo risulta polato alternativamente ogni lunghezza di coerenza in direzioni opposte. In tal modo si ottiene una situazione di *quasi-phase-matching*<sup>[78]</sup> (sezione B del grafico di figura 2.26) in cui, pur discostandosi dal caso ideale, si verifica un'interferenza costruttiva tra i campi oscillanti originati dai vari dipoli che costituiscono il materiale. Un'altra configurazione per tali dispositivi prevede l'alternanza di zone polate e, quindi, otticamente non lineari, e zone NLO-inattive.<sup>[79-82]</sup> In tal modo, sparisce la non-linearità laddove è previsto trasferimento di energia dalla seconda armonica alla fondamentale e con essa i contributi derivanti da interferenza distruttiva all'interno del materiale che determinano drastiche diminuzioni dell'efficienza.



*figura 2.27 - Schema di una guida d'onda per raddoppio di frequenza realizzata con materiale polato periodicamente per raggiungere le condizioni di quasi-phase-matching<sup>[3]</sup>*

Come vedremo più avanti, la generazione di seconda armonica, oltre ad esser stata storicamente uno dei primi fenomeni NLO osservati, è sicuramente il più usato nel quantificare e misurare le proprietà di ottica non lineare dei materiali, ma anche delle molecole.

### 2.10 Effetto elettro-ottico lineare o effetto Pockels

Quando un campo elettrico statico ( $E=E(0)$ ) o quasi come quello associato ad una radiazione a bassa frequenza colpisce un materiale NLO-attivo si ha una variazione dell'indice di rifrazione esprimibile come:

$$\nabla\left(\frac{1}{n^2}\right) = rE(0) \tag{2.38}$$

$$\boxed{\nabla\left(\frac{1}{n^2}\right) = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} = \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 n_0^2} \approx \frac{n^2 - n_0^2}{n_0^4}}$$

in cui  $r$  è il coefficiente elettro-ottico lineare mentre  $n_0$  è l'indice di rifrazione in assenza di campo elettrico.

Il parametro  $r$  è legato al coefficiente di generazione di seconda armonica  $d$  dalla relazione 2.39:

$$r = \frac{-4\pi d}{n^4} \tag{2.39}$$

L'effetto elettro-ottico è molto importante in quanto su di esso si basa il funzionamento di molti dispositivi opto-elettronici come l'interferometro di Mach-Zehnder.<sup>[83]</sup>

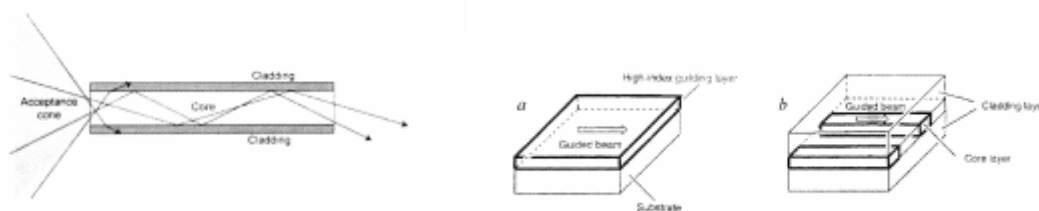
## 2.11 Applicazioni dei fenomeni ottici non lineari ai dispositivi

Ai fini delle applicazioni in ottica non lineare e della realizzazione dei dispositivi optoelettronici, le guide d'onda presentano tutta una serie di vantaggi rispetto ai materiali "bulk".

E' noto, infatti, che gli effetti ottici non lineari, per poter essere rilevati e sfruttati, necessitano di grandi intensità. Ciò si traduce nell'esigenza di un elevato rapporto potenza/area che è ottenibile con le guide d'onda in cui la luce è confinata in una o due dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. D'altra parte, se si volessero mantenere dei rapporti potenza/area elevati usando materiali bulk, sarebbe necessaria una sorgente laser estremamente focalizzata con uno spot di dimensioni piccolissime. Essendo questo un requisito difficile da ottenere e conservare su grandi distanze, si avrebbe una minore lunghezza di interazione e una minore efficienza nei fenomeni ottici non lineari.

Una guida d'onda è costituita, oltre che dal materiale otticamente attivo, da materiali di ricoprimento o cladding che hanno un indice di rifrazione minore rispetto a quello della guida, ma che devono essere compatibili con quest'ultima per non creare problemi di adesione.

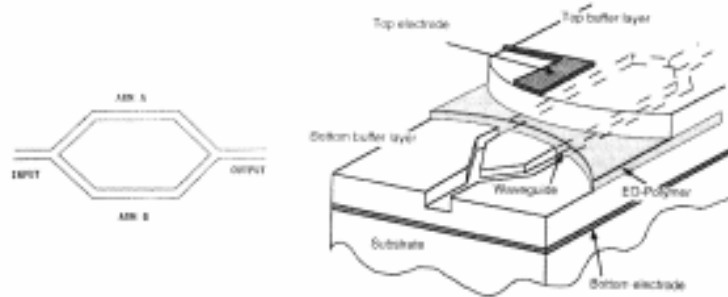
Come mostrato in figura, il materiale otticamente attivo può essere disposto a sandwich tra i due cladding o costituire il core di una fibra o ancora formare un canale circondato da materiale con indice di rifrazione minore. Indipendentemente dalla forma, le guide d'onda rispetto ai materiali bulk sono più facilmente integrabili nella struttura dei devices costituenti i links delle trasmissioni su fibra ottica.



**figura 2.28 - Confinamento della luce nelle guide d'onda. Guida d'onda planare (a) e a canale (b)**

Tra i dispositivi elettro-ottici basati su materiali NLO-attivi sottoforma di guide d'onda sicuramente il più menzionato è l'interferometro di Mach-Zehnder.<sup>[83]</sup>

Esso consente la modulazione di un segnale ottico di input in seguito all'applicazione di un campo elettrico che agisce sull'indice di rifrazione del mezzo otticamente non lineare.



**figura 2.29-Interferometro di di Mach-Zehnder**

In particolare, il segnale ottico in ingresso viene scisso in due rami A e B, uno dei quali (o anche tutti e due) costituito di materiale con proprietà di ottica non lineare. Applicando un campo elettrico al braccio realizzato con il mezzo NLO-attivo (o campi elettrici diversi ai due bracci fatti di materiale non lineare), si ottiene una variazione dell'indice di rifrazione e quindi differenti cammini ottici per le radiazioni che si propagano attraverso i due rami A e B. In tal modo, all'uscita, quando i due segnali si ricombinano, si registra una differenza di fase  $\Delta\varphi$  pari a:

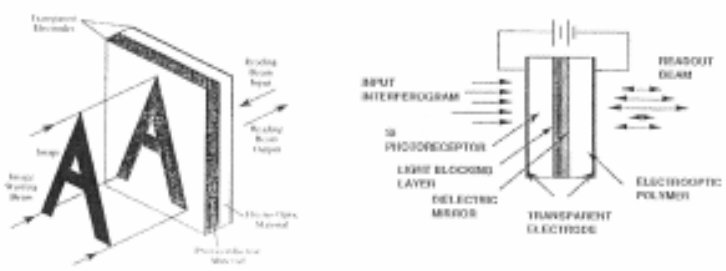
$$\Delta\varphi = \frac{2\pi\Delta nL}{\lambda} = \frac{\pi n^3 rEL}{\lambda} \quad (2.40)$$

in cui  $L$  e  $r$  sono rispettivamente lo spessore e il coefficiente elettro-ottico del materiale,  $\Delta n$  la variazione dell'indice di rifrazione,  $E$  il campo elettrico e  $\lambda$  la lunghezza della radiazione di input.

L'entità del campo elettrico necessaria a produrre un ritardo di fase di  $\pi$  è definito  $V_\pi$  ed ha un valore 5 V per modulatori realizzati con materiali inorganici come niobato di litio.<sup>[5]</sup>

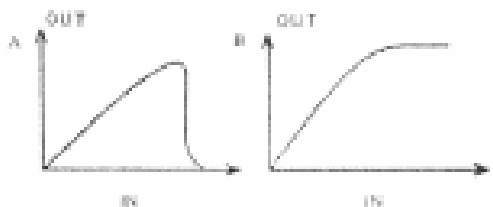
Oltre all'interferometro di Mach-Zehnder sopra descritto, altri dispositivi interessanti per i possibili risvolti futuri sono i modulatori spaziali in cui un raggio recante un'informazione attraversa un materiale fotorecettore sottoposto a campo elettrico.<sup>[44]</sup> Si genera, così, all'interno del fotorecettore una distribuzione di cariche che risente, però, dell'interazione del recettore colla radiazione di input. Il pattern di cariche sotto

l'influenza del campo elettrico è trasportato verso il blocking layer, rimanendo confinato tra quest'ultimo e il fotoconduttore. Ciò genera campi elettrici nell'adiacente materiale NLO-attivo e, conseguentemente, variazioni proporzionali dell'indice di rifrazione di una seconda radiazione (readout beam) che incide sul materiale otticamente non lineare e dal cui confronto colla radiazione incidente è possibile ricavare l'informazione originaria. Tale dispositivo può essere utile per trasmettere informazioni da un raggio ad un altro e quindi essere sfruttato per il processing puramente ottico dei segnali.



*figura 2.30 - Modulatore spaziali*<sup>[44]</sup>

Molto utili sono anche gli switches ottici in cui la luce può essere modulata in fase in maniera tale che due radiazioni che attraversano altrettante guide d'onda a distanza ravvicinata possono interferire in maniera costruttiva o distruttiva, dando origine ad una radiazione di output il cui livello di intensità può essere associato ai segnali logici 1 e 0 che sono alla base del sistema binario utilizzato dai computer. <sup>[2,44]</sup>



*figura 2.31 - Relazione input-output per uno switch ottico (A) e un limitatore spaziale (B)*<sup>[2]</sup>

Si definisce anche in questo caso un  $V_{\pi}$  che ammonta a 1 V per convertitori analogico-digitali di natura inorganica.<sup>[5]</sup>

Più è basso il valore di  $V_{\pi}$  più le proprietà ottiche del materiale sono da considerarsi buone. I materiali organici, data la più bassa costante dielettrica e quindi tempi di risposta minori rispetto agli inorganici, hanno potenzialmente dei  $V_{\pi}$  più bassi. Tuttavia, uno dei loro maggiori difetti è la stabilità temporale dell'orientamento dei dipoli molecolari che ne limita l'impiego nel tempo.

Quindi, una delle fasi critiche nella preparazione dei polimeri NLO-attivi rimane il poling, insieme alla necessità, relativamente alla realizzazione delle guide d'onda, di ridurre le perdite ottiche dovute ad assorbimento e scattering della luce. Il secondo fenomeno è dovuto a disomogeneità dei film polimerici da cui per litografia si ottengono le guide o anche a particelle presenti nell'atmosfera o alla impurezze presenti nei solventi da cui l'adozione di particolari accorgimenti come l'impiego di camere bianche e solventi ultra puri.

Per quanto, invece, riguarda l'assorbimento della luce, poiché la finestra utilizzata dalle telecomunicazioni ottiche si colloca nel vicino infrarosso dove c'è la minore attenuazione del segnale e la migliore trasparenza delle fibre ottiche, tutti i dispositivi che si interfacciano con esse come, per esempio, i modulatori elettro-ottici, devono essere realizzati con materiali NLO-attivi che non solo non assorbono a 1.3 e 1.55 micron, ma anche a 0.65 e 0.77 micron che sono le lunghezze d'onda delle seconde armoniche.<sup>[5]</sup>

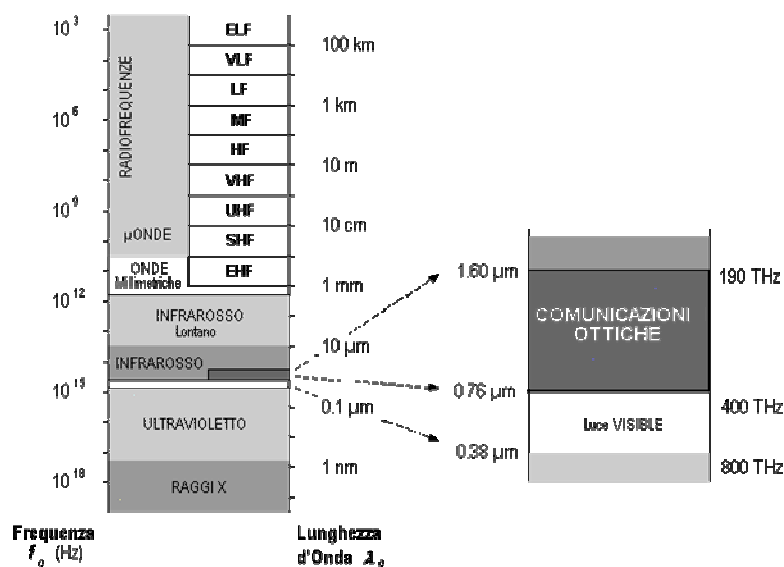


figura 2.32 - Lunghezze d'onda usate nelle comunicazioni ottiche<sup>[4]</sup>

Alla luce di quanto detto circa l'assorbimento, è evidente la necessità di materiali contenenti cromofori che assorbono sotto i 600 nm anche se, come discusso nei primi paragrafi, assorbimenti simili o addirittura superiori a quel valore, incrementando il momento di dipolo di transizione stato fondamentale-stato eccitato e quindi l'iperpolarizzabilità molecolare del primo ordine, influenzerebbero positivamente le proprietà NLO delle molecole. Da qui l'esigenza di coniugare nella progettazione e nella sintesi delle molecole otticamente non lineari diversi aspetti spesso in antitesi tra loro.

## Capitolo 3

### Presentazione dell'attività sperimentale

---

#### 3.1 Panoramica generale

Nei precedenti capitoli, è stato più volte ribadito che uno dei primi “step” nella realizzazione dei materiali NLO-attivi è la messa a punto di molecole con elevate proprietà di ottica non lineare. Seguendo questo sorta di protocollo, nel presente lavoro di tesi ci si è dapprima occupati della sintesi dei cromofori e, solo in un secondo momento, a partire da tali cromofori opportunamente funzionalizzati, dei sistemi macroscopici. In realtà, sono stati utilizzati vari approcci, dai classici polimeri NLO-attivi del tipo side-chain, in cui sono stati inseriti segmenti molecolari contenenti nuovi eterocicli, a composti reticolabili a basso peso molecolare. Si sono, altresì, sperimentati sistemi polimerici main-chain con un concatenamento regiolegolare delle unità cromoforiche inserite in catena.

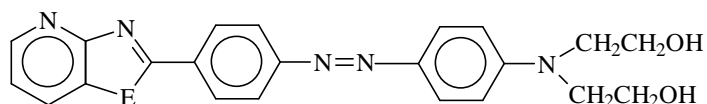
Una volta sintetizzato il cromoforo, si è proceduto colla messa a punto dei sistemi macroscopici che, prima di essere sottoposti a poling, sono stati caratterizzati per testarne la stabilità termossidativa e fotochimica in vista di una loro possibile applicazione nei dispositivi opto-elettronici.

Per alcuni sistemi macroscopici ovvero quelli più promettenti dal punto di vista delle proprietà NLO, sono state fatte alcune prove, a temperatura costante di 80 °C o 100 °C, per valutare i tempi di rilassamento attraverso misure in dinamico del coefficiente di generazione di seconda armonica ( $d_{33}$ ).

#### 3.2 Nuovi cromofori eterociclici sintetizzati

In uno “screening” riguardante diversi eterocicli, la nostra attenzione si è concentrata su sistemi molecolari contenenti piridina per le sue proprietà elettronegative migliori rispetto a quelle degli anelli benzenici. Inoltre, in virtù dell'esperienza maturata con cromofori benzimidazoloici e benzossazoloici<sup>[84-87]</sup>, che si sono mostrati particolarmente stabili, cosa già in parte nota in letteratura in cui spesso sono citati come agenti antifiamma,<sup>[88, 89]</sup> si è deciso di sintetizzare molecole contenenti unità piridoimidazoliche e piridoossazoliche (figura 3.1) che, funzionalizzate con gruppi terminali idrossialchilici, sono stati impiegate in reazioni di policondensazione per dare origine a poliuretani che presentano, tendenzialmente, rispetto ai poliesteri ottenuti a partire dagli stessi cromofori, delle temperature di transizione vetrosa più alta e quindi una maggiore resistenza al rilassamento dell'orientamento indotto col poling.

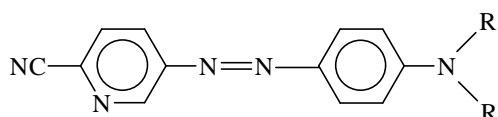




E = NH, O

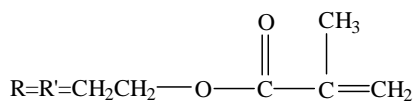
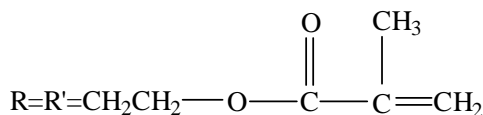
**figura 3.1- Struttura dei cromofori piridoimidazolici e piridoossazolici**

Procedendo su questa strada, si sono preparati altri due cromofori, uno contenente un residuo cianopiridinico (figura 3.2) ed un altro costituito dal bicyclo triazolo-tiadiazolo (figura 3.4) recante in posizione 5 un gruppo piridile.

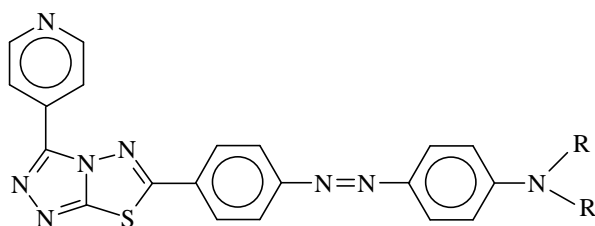


R=R'=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

R=CH<sub>3</sub> R'=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

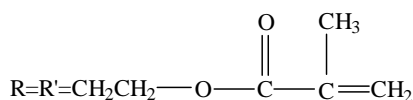
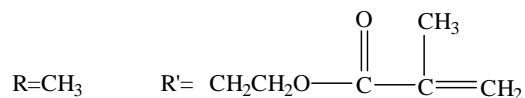


**figura 3.2 - Struttura del cromoforo cianopiridinico**



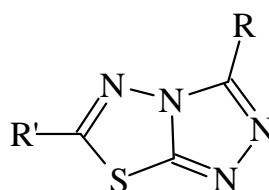
R=R'=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

R=CH<sub>3</sub> R'=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH



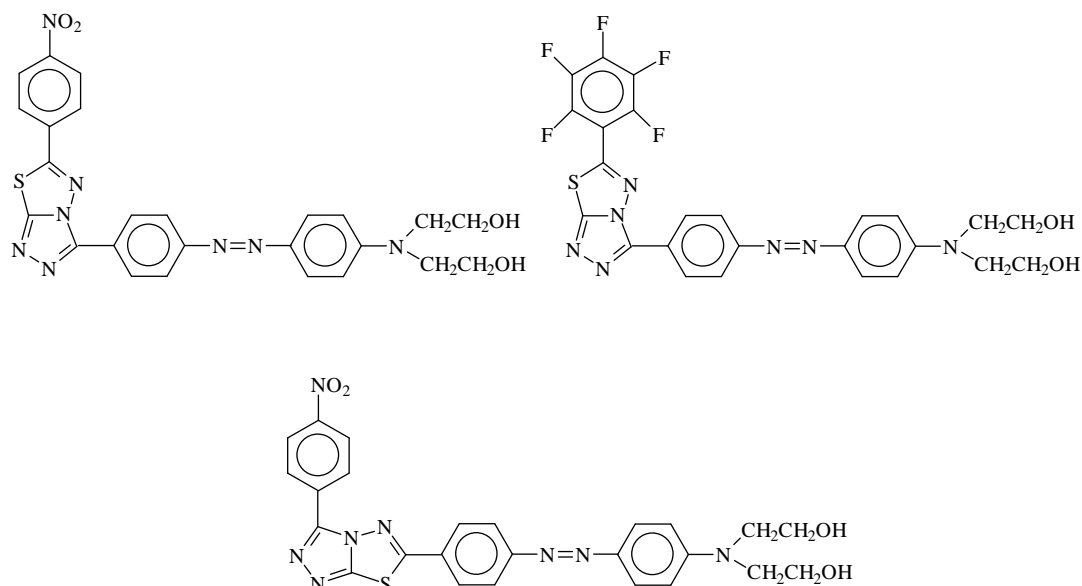
**figura 3.3 - Struttura del cromoforo piridil-triazolo-tiadiazolico**

Di quest'ultimo, dati i buoni risultati NLO, si è deciso di approfondire lo studio, realizzando, oltre ai polimeri di condensazione, anche quelli di addizione e un derivato dimetacrilato in vista di un processo di reticolazione in contemporanea col poling elettrico. Ma l'approfondimento è andato oltre al cromoforo citato, anche in virtù del fatto che in letteratura non c'è menzione alcuna dell'impiego del triazolo-tiadiazolo ai fini delle applicazioni in ottica non lineare. Attratti dalla possibilità, a livello sintetico, di poter mettere sostituenti diversi in posizione 2 e 5 del bicyclo (figura 3.4) e quindi di ottenere architetture differenti per i cromofori, si è cominciato a pensare a molecole NLO-attive triazolo-tiadiazoliche funzionalizzate nelle posizioni citate con gruppi elettron-accettori differenti rispetto alla piridina.



*figura 3.4 - Segmento triazolo-tiadiazolico*

Avvalendosi dei dati di letteratura che citano come gruppi elettronattrattori efficienti il nitrogruppo ma anche i gruppi perfluorurati,<sup>[5]</sup> che agiscono per lo più in virtù dell'effetto induttivo, si sono valutati, da un punto di vista teorico, gli effetti sulle proprietà ottiche non lineari di tali gruppi in posizione 2 e 5 del triazolo-tiadiazolo, mettendo in luce, a parità di elettron-accettore, le diversità derivanti proprio dalla posizione di sostituzione. Lasciandosi guidare dai calcoli teorici menzionati, si sono sintetizzati altri due cromofori triazolo-tiadiazolici (oltre quello con la piridina) e, per uno di questi si è provato a legare il gruppo elettron-attrattore, nello specifico il nitrogruppo, una volta al triazolo (posizione 5) e una volta al tiadiazolo (posizione 2) del bicyclo (figura 3.5) coll'intento di confermare o smentire quanto previsto, da un punto di vista teorico, relativamente alla maggiore attività NLO dell'uno rispetto all'altro.

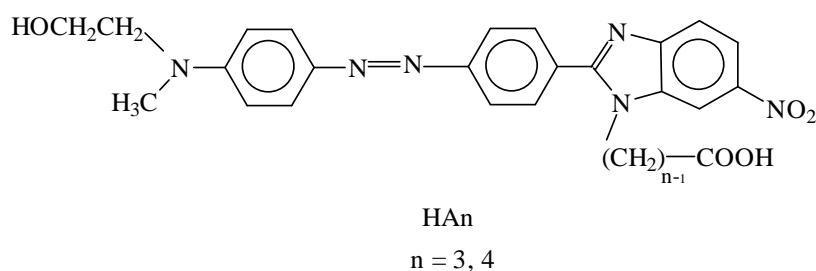


**figura 3.5 - Cromofori triazolo-tiadiazolici**

Anche in questo caso, come nei precedenti, si è proceduto alla sintesi dei poliuretani per reazione di condensazione a 120 °C sotto flusso di azoto.

### 3.3 Cromofori “idrossi-acidi” per polimeri main-chain

Basandosi su strutture di cromofori benzimidazolici già studiati<sup>[86, 87]</sup> e sfruttando la loro versatilità soprattutto in termini di funzionalizzazione dell’azoto di natura pirrolica in posizione 1 dell’eterociclo, si sono sintetizzati cromofori definiti “idrossi-acidi” per la presenza di un gruppo idrossialchilico e uno alchilcarbossilico rispettivamente in posizione terminale e laterale alla molecola.



**figura 3.6 - Cromofori “idrossi-acidi”**

A partire da questi cromofori, tramite una reazione di poliesterificazione a temperatura ambiente e con l’ausilio di catalizzatore e agente condensante opportuni, si sono preparati polimeri main-chain. In tal caso l’idea è quella di avere dei sistemi costituiti

unicamente di molecole con proprietà ottiche non lineari connesse tra loro senza l'utilizzo di altri comonomeri otticamente inattivi e, per di più, orientate in modo polare lungo la catena. Esempi simili in letteratura non ne esistono molti.

### **3.4 Sistemi reticolabili a basso peso molecolare**

I sistemi reticolabili a basso peso molecolare costituiscono un argomento piuttosto nuovo nell'ambito dell'ottica non lineare.<sup>[90]</sup> I vantaggi che essi offrono sono numerosi, non solo una grande stabilità temporale del poling comune a tutti i reticolati, ma anche la possibilità di un orientamento più efficiente in fase di poling, dovendo agire su molecole libere, non inserite in matrici polimeriche né dotate di vincoli di sorta. In particolare sono stati realizzati due tipi di cromofori polifunzionalizzati reticolabili: si tratta in entrambi i casi di derivati dimetacrilati di un cromoforo cianopiridinico (figura 3.2) e di uno triazolo-tiadiazolico (figura 3.3). Su entrambi sono state eseguite prove di reticolazione e poling in contemporanea.

### **3.5 Requisiti dei materiali NLO attivi e loro verifica attraverso opportune tecniche di caratterizzazione**

Nel secondo capitolo, si è fatto più volte riferimento ai requisiti che i materiali NLO-attivi devono possedere soprattutto in vista di un loro possibile impiego come guide d'onda in dispositivi elettro-ottici e nell'ambito dei sistemi di trasmissione a banda larga. Tra i requisiti indispensabili bisogna ricordare:

- una buona stabilità termossidativa e fotochimica per resistere alle varie condizioni d'uso;
- assenza di strutturazione per garantire una buona trasparenza ottica;
- discreta solubilità al fine di ottenere film sottili da soluzioni come richiesto dalle procedure di lavorazione;
- per i sistemi polimerici una  $T_g$  sufficientemente alta da garantire una certa stabilità temporale dell'isorientamento molecolare indotto col poling, ma non troppo elevata da costituire un problema durante il processo di rimozione della centrosimmetria statistica.

Al fine di valutare quanto sopra riferito, sono state fatte varie caratterizzazioni. Andiamo a vederle più in dettaglio.

#### **a) Microscopia ottica**

I monomeri e i polimeri sono stati osservati al microscopio in luce polarizzata per valutarne l'eventuale habitus cristallino nonché rammollimento, temperatura di fusione e di decomposizione. L'apparecchio usato è un microscopio ZEISS Axioskop con

programmatore di temperatura METTLER FP 90 collegato ad un microfornetto dotato di un ingresso per far fluire gas. Non a caso quest'ultimo è stato adoperato per le prove preventive di reticolazione sotto flusso di azoto dei bassi pesi reticolabili preparati.

#### **b) Risonanza magnetica nucleare (<sup>1</sup>H-NMR)**

L'identificazione dei campioni è stata condotta tramite NMR protonico, usando gli spettrometri VARIAN a 200 MHz e GEMINI a 200 e 300 MHz del Centro Interdisciplinare di Metodologie Chimico-fisiche (CIMCF) dell'Università "Federico II" di Napoli.

#### **c) Spettrofotometria**

Per la raccolta degli spettri di assorbimento ci si è serviti di uno spettrofotometro JASCO, utilizzando celle di quarzo di cammino ottico di 1 cm. Tale misura consente la determinazione della  $\lambda_{\max}$  indispensabile ai fini della possibile applicazione dei cromofori in materiali utilizzabili nei sistemi di trasmissione a banda larga dove potenza ovvero velocità di trasmissione e attenuazione del segnale derivanti da scattering e assorbimento dei materiali sono aspetti fondamentali.

#### **d) Calorimetria a scansione differenziale (DSC)**

Adoperando questa tecnica le temperature di fusione e le temperature di transizione vetrosa dei campioni sono state determinate con maggiore accuratezza rispetto a quanto fatto con la microscopia. La velocità di scansione impiegata è di 10 °C/min sotto flusso di azoto mentre l'apparecchio utilizzato è un PERKIN ELMER Pyris.

#### **e) Analisi termogravimetrica (TGA)**

Le temperature di decomposizione di cromofori e polimeri sono state valutate sotto flusso di aria con velocità di scansione di 10 °C/min, valutando le perdite di peso in percentuale in funzione della temperatura. Gli apparecchi usati sono TA Instruments e Mettler TGA 30.

#### **f) Viscosimetria**

La viscosità inerente dei polimeri è stata valutata con un viscosimetro di Ubbelohde alla temperatura di 25 °C usando concentrazioni di polimero di  $5 \cdot 10^{-3}$  g/mL. I solventi usati sono cloroformio e N, N-dimetilformamide.

#### **g) Spin coater**

Per la preparazione di film polimerici ci si è avvalsi di uno spin coater Model P6700SCS.

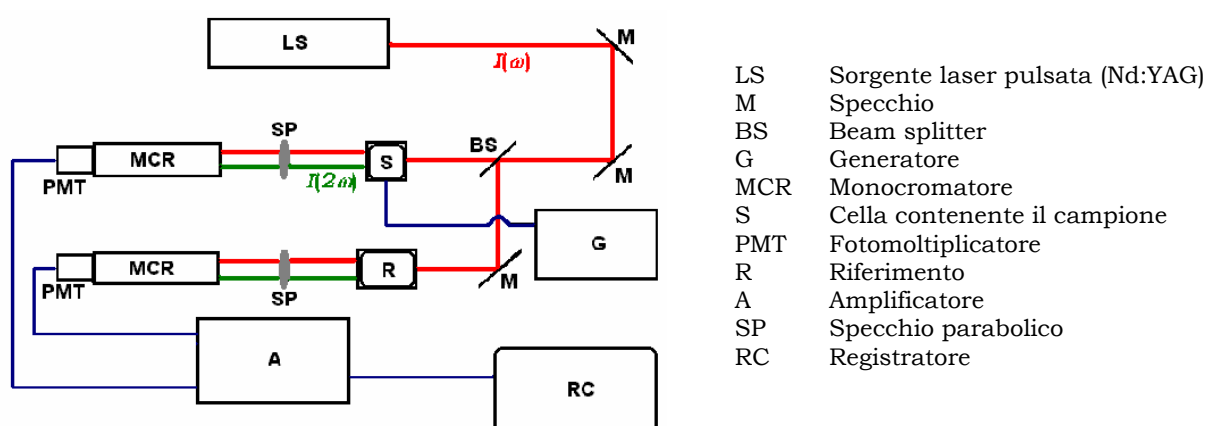
## h) Misure NLO

L'attività NLO dei cromofori e dei polimeri è stata valutata tramite misure di generazione di seconda armonica, usando la tecnica EFISH per le molecole e la tecnica delle frange di Maker per i polimeri. Per la valutazione delle proprietà ottiche molecolari ci si è avvalsi anche della tecnica EOAM che mostra in termini di andamento dei risultati un buon accordo colle misure EFISH.

### Tecnica EFISH

Questa tecnica richiede che le molecole, disperse in soluzione, vengano sottoposte all'azione contemporanea di un campo elettrico e di una radiazione laser pulsata. L'utilizzo di una radiazione di questo tipo ha lo scopo di prevenire eventuali elettrolisi e polarizzazioni della cella portacampione.

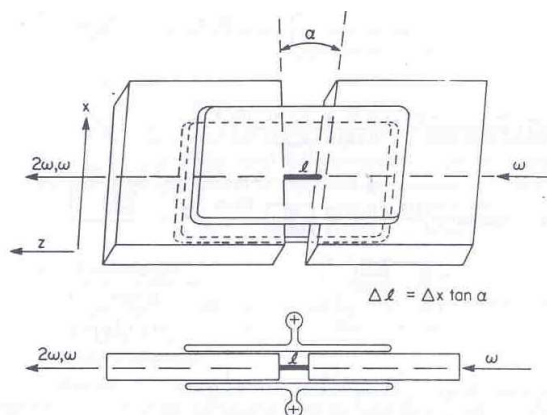
Il campo elettrico consente la rimozione della simmetria del mezzo e l'isoorientamento delle molecole NLO-attive in una direzione preferenziale mentre la radiazione laser produce il fenomeno di generazione di seconda armonica da rivelare. Nella figura è mostrato lo schema di un tipico setup per misure EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation).<sup>[2]</sup>



*figura 3.7 - Setup per misure EFISH*

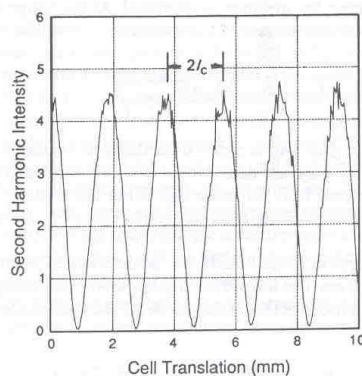
Come è possibile vedere, una sorgente laser Nd:YAG, combinata con un Raman shifter, produce una radiazione di 1.9  $\mu\text{m}$  che, scissa in due attraverso un beam splitter, è inviata al campione e al riferimento, generalmente un cristallo di quarzo, con coefficiente non lineare noto. Ciò elimina tutti i possibili errori derivanti dalle oscillazioni della sorgente laser.

Per ovviare, invece, al problema dello sfasamento tra fondamentale e seconda armonica generata che è causa dell'attenuazione di quest'ultima e della scarsa efficienza del fenomeno di trasferimento di energia tra le due onde ovvero per garantire la condizione di phase matching, la cella dove è collocato il campione è costituita da due rettangoli di vetro posizionati in maniera da formare un angolo  $\alpha$ .



**figura 3.8 - Cella per misure EFISH<sup>[2]</sup>**

Al disopra e al di sotto dei rettangoli sono collocati due elettrodi piani che assicurano un campo elettrico uniforme. La geometria è tale che, come mostrato nel disegno, ad ogni traslazione in direzione  $x$  della cella corrisponde una variazione  $\Delta l$  del cammino ottico attraverso il mezzo non lineare. In tal modo si ottiene un andamento dell'intensità della seconda armonica registrata del tipo mostrato in figura in cui continuamente fino ai bordi della cella la radiazione fondamentale e la seconda armonica si scambiano energia.



**figura 3.9 - Intensità della seconda armonica in funzione della lunghezza di coerenza ( $L_c$ )<sup>[2]</sup>**

Alla fine quello che si registra è la cosiddetta *free wave* in funzione di  $l$ , la lunghezza di coerenza di cui abbiamo parlato nel capitolo 2 e che compare in figura, la cui intensità, quando, non ci sono fenomeni di assorbimento da parte del campione, è esprimibile come:

$$I(2\omega) = I_{\max} \sin^2 \frac{\Delta\varphi}{2} \quad (3.1)$$

dove  $\Delta\varphi$  è la differenza di fase tra fondamentale e seconda armonica e  $I_{\max}$  è l'intensità massima della seconda armonica rilevata. Quest'ultima è proporzionale al quadrato del prodotto scalare  $\mu_z\beta_z$  che sono rispettivamente il momento di dipolo della molecola nello stato fondamentale in direzione parallela all'asse molecolare  $z$  e la contrazione del vettore iperpolarizzabilità del primo ordine per cui vale:

$$\beta_i = \sum_j \beta_{ij} \quad (3.2)$$

In conclusione, il fenomeno di generazione di seconda armonica è un “phase-sensitive process” e, quindi, ogni determinazione che su di essa si basa deve essere condotta con particolare cura e attenzione.

### **Misura di SHG per polimeri e frange di Maker**

Abbiamo detto che allo scopo di rimuovere la centrosimmetria del materiale, è necessario effettuare l'operazione di poling elettrico. L'apparato usato prevede un setup del tipo *corona poling* (vedi capitolo 2) dotato di un elettrodo a filo di oro del diametro di 25  $\mu\text{m}$  posto a distanza di 1 cm dalla superficie del film e posizionato in una camera sotto atmosfera controllata di azoto. Le temperature adottate per il processo di orientamento sono di 10 °-20 °C inferiori alla  $T_g$  e sono regolate con un'accuratezza di  $\pm 0.5$  °C.

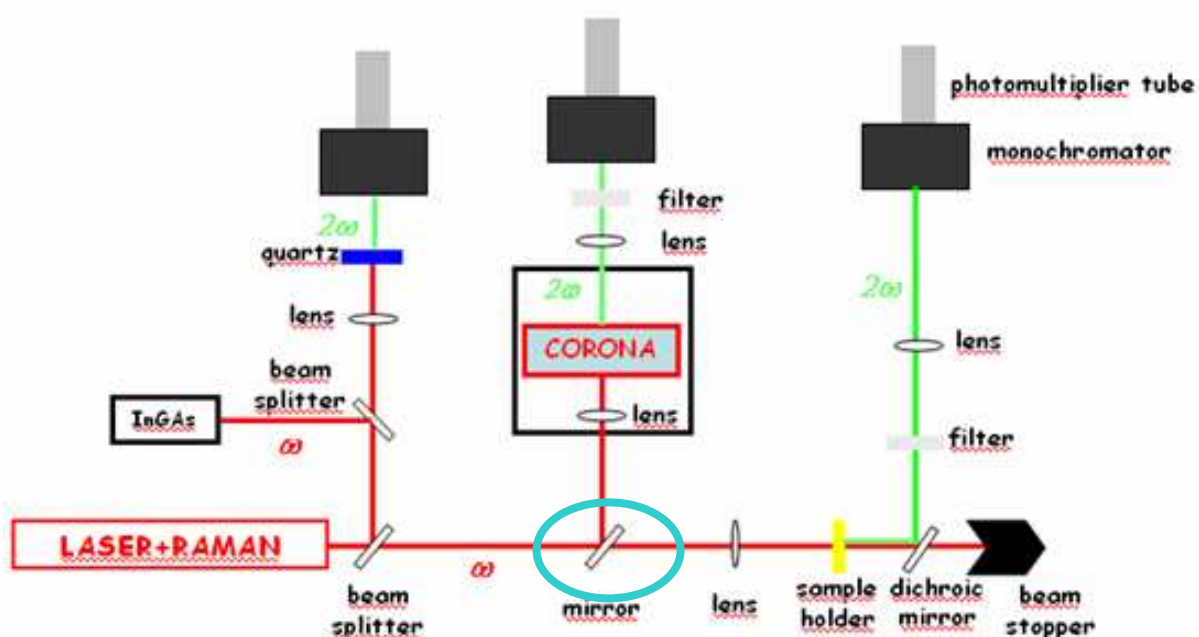
A tal fine, l'apparato consta anche di un controllore PID e di un generatore HV collegato con una messa a terra.

L'entità del campo elettrico applicato si aggira attorno ai 5-7 KV. La radiazione impiegata, prodotta con un laser Nd:YAG (con frequenza di 10 Hz, durata dell'impulso di 5 ns ed energia di 400 mJ per impulso) accoppiato con un Raman schifter (MolTech CRS-14), è di 1368 nm allo scopo di ovviare al fenomeno di “resonance enhancement” del segnale non lineare che, inficiando le misure, restituisce, valori di  $d_{33}$  superiori a quelli reali.

I tempi di poling variano tra i 10 e i 30 min. Nella figura sottostante, è riportata una riproduzione schematica dell'apparato di poling messo a punto dal gruppo di ricerca del Prof. Casalboni del Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma Tor Vergata col

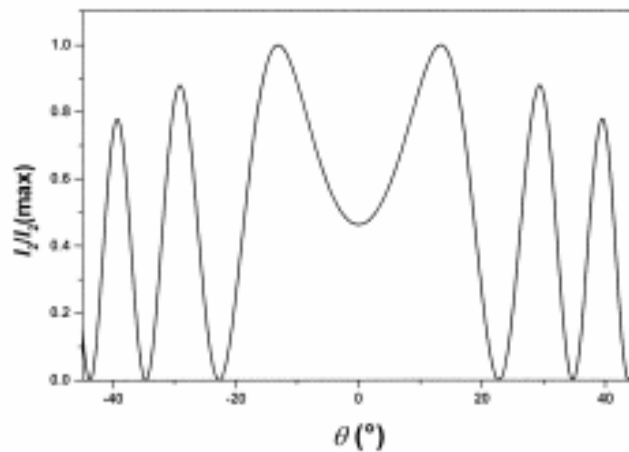


quale collaboriamo e che ha eseguito le misure di SHG sui materiali sintetizzati. L'apparato consente sia misure in situ che in assoluto. Nel primo caso, in un processo simultaneo di poling e di misura, la radiazione laser ( $\omega$ ), scissa in due, viene inviata, con l'ausilio di opportuni specchi, al riferimento (quarzo) e al campione posizionato nella sezione di corona poling dove è sottoposto contemporaneamente al processo di orientamento dipolare mentre il segnale di seconda armonica generata ( $2\omega$ ) è monitorato in funzione del tempo di poling. Nel secondo caso, invece, il campione, precedentemente polato nella sezione di corona poling, viene sistemato davanti al fascio laser, escludendo lo specchio cerchiato in azzurro (vedi figura 3.10) che serve per le misure in situ, e la seconda armonica può, così, essere registrata.



*figura 3.10 - Apparato di poling e misura del segnale SH*

In realtà, l'intensità di quest'ultima viene valutata in funzione dell'angolo di incidenza, cambiando il quale, si ottiene una variazione del cammino ottico all'interno del mezzo che causa frange di interferenza tra le due onde a frequenza  $\omega$  e  $2\omega$  che si propagano attraverso il film (frange di Maker).<sup>[91]</sup>



**figura 3.11 - Frange di Maker per un cristallo di quarzo delle dimensioni di 1 mm a  $\lambda=1064$  nm**

Dall'intensità massima della seconda armonica, così determinata, è, poi, possibile risalire, attraverso elaborazioni matematiche, al coefficiente  $d_{33}$ , ad essa relazionata attraverso altri parametri quali l'intensità dell'onda fondamentale, lo spessore dei film, la lunghezza di coerenza, l'indice di rifrazione del mezzo alle frequenze della fondamentale e della seconda armonica (rispettivamente  $n_{\omega}$  e  $n_{2\omega}$ ). Solo alcuni di questi parametri possono essere direttamente misurati da cui la necessità di un riferimento a coefficiente non lineare noto che consente di risalire al valore dei parametri non direttamente accessibili.

Gli spessori dei film sono stati misurati con un profilometro ALPHASTEP 200, mentre gli indici di rifrazione tramite ellissometria. Per quanto, invece, riguarda la determinazione dei parametri d'ordine, si sono effettuate misure di assorbimento UV-visibile prima e dopo il poling come menzionato nel capitolo 2.

### **Tecnica EOAM**

Nella tecnica EOAM (Electrooptical Absorption Measurements)<sup>[1, 92-103]</sup> viene monitorato l'effetto di un campo elettrico statico o quasi statico  $E(0)$  sul coefficiente di estinzione molare  $\epsilon$  di soluzioni di cromoforo molto diluite ( $\sim 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>). Le misure sono condotte sfruttando radiazioni sia polarizzate in direzione parallela che perpendicolare al campo elettrico (rispettivamente  $\psi = 0$  e  $\psi = 90^\circ$ ) e per diversi numeri d'onda ( $\tilde{\nu}$ ) all'interno della banda di assorbimento del cromoforo. Gli spettri registrati sono generalmente riportati in termini di  $L\epsilon/\tilde{\nu}$  contro  $\tilde{\nu}$  ( $= 1/\lambda$ ) dove  $L$  rende

conto del cambiamento relativo del coefficiente di estinzione molare in seguito all'applicazione del campo elettrico. In termini matematici si ha:

$$\varepsilon^E(\omega) = \varepsilon(\omega)[1 + L(\omega)(E(0))^2 + \dots] \quad (3.3)$$

o, anche:

$$L(\omega) = \frac{1}{(E(0))^2} \frac{\varepsilon^E(\omega) - \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \quad (3.4)$$

dove  $\varepsilon^E$  e  $\varepsilon$  sono il coefficiente di estinzione molare in presenza e in assenza di campo elettrico.

Il parametro  $L$  menzionato è, a sua volta, esprimibile tramite una serie di coefficienti  $E$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $I$  che possono essere desunti da un'analisi della forma e delle caratteristiche dello spettro elettroottico. Tali coefficienti sono in relazione con la differenza di momento di dipolo dello stato fondamentale ed eccitato  $\Delta\mu_{ag}$  e con il momento di dipolo della molecola nello stato fondamentale  $\mu_g$ .

I risultati ricavati dagli spettri di assorbimento elettroottici, combinati con quelli degli spettri puramente ottici attraverso cui è possibile determinare il momento di dipolo di transizione  $\mu_{ag}$  e  $\lambda_{ag}$ , permettono di ottenere  $\beta$  e  $\mu\beta$  (vedi capitolo 2).

## Capitolo 4

### Cromofori piridoimidazolici e piridoossazolici

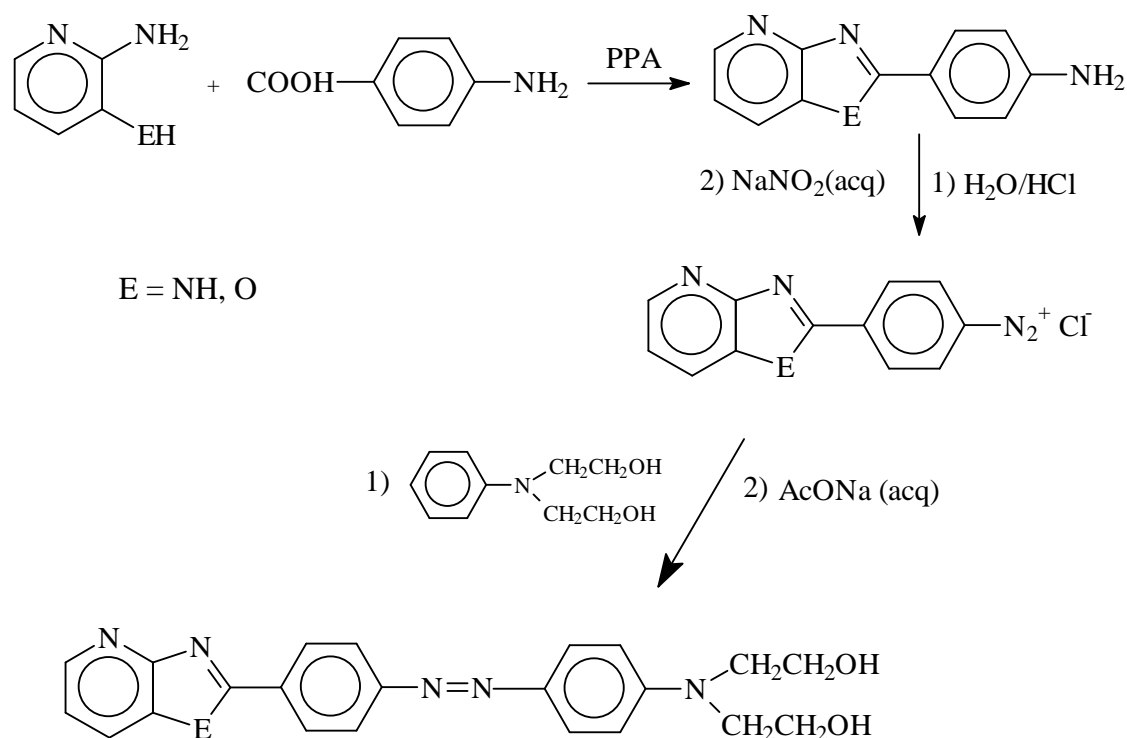
---

#### 4.1 Aspetti generali

In passato il gruppo di ricerca presso cui ho svolto la mia tesi di dottorato si è occupato di sistemi benzossazolici e benzimidazolici<sup>[84-87]</sup> noti per la loro stabilità tanto che alcuni derivati sono impiegati come agenti antinfiammatori.<sup>[88, 89]</sup> Partendo dalle evidenti analogie, si sono sintetizzati cromofori contenenti segmenti piridoimidazolici e piridoossazolici molto diffusi in natura e largamente usati in medicina.<sup>[104]</sup>

L'impiego della piridina al posto del benzene, oltre che dettato dalla ricerca di eterocicli nuovi nell'ambito dell'ottica non lineare, è da attribuirsi alle caratteristiche elettrone-deficienti di quest'ultima se confrontata col benzene col conseguente aumento dell'effetto "push-pull". Inoltre, essendo l'atomo di azoto del residuo piridoimidazolico e piridoossazolico un sito accettore di legami idrogeno, si è pensato ad un possibile incremento della temperatura di transizione vetrosa dei polimeri derivati che, come già accennato nel capitolo 2, è in relazione col decadimento dell'ordine polare indotto dall'operazione di poling. La ragione della scelta dei segmenti piridoimidazolici e piridoossazolici deve, inoltre, essere ricercata nella relazione che vede  $\beta$  inversamente proporzionale al quadrato di  $\Delta E_{ag}$  che è la differenza di energia tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato previsti dal modello a due livelli.<sup>[2, 5]</sup> Tale differenza di energia risulta in generale minore nel caso di eterocicli<sup>[105-107]</sup> rispetto al caso di sistemi di elettroni  $\pi$ -coniugati di tipo benzenico. Esistendo una relazione di proporzionalità inversa di tipo quadratico, ciò si traduce, per i sistemi eterociclici, in valori di  $\beta$  alti, requisito richiesto per le molecole NLO-attive.

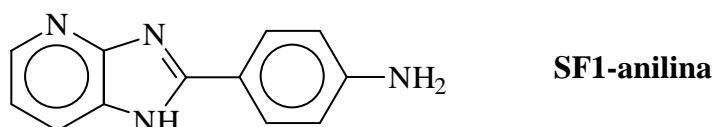
Così come è possibile vedere nello schema sottostante, il passaggio chiave nella sintesi dei cromofori piridoimidazolici e piridoossazolici è la ciclizzazione ad opera dell'acido polifosforico (PPA)<sup>[108, 109]</sup> di un precursore ammino alcol o diammino con un acido carbossilico, nello specifico, l'acido p-amminobenzoico. Questo metodo di sintesi è uno dei più comuni per il basso costo dei reagenti adoperati e per le alte rese raggiunte, nonostante negli ultimi tempi si stia diffondendo l'irradiazione con microonde come possibile strada di sintesi.<sup>[110]</sup>



*schema 4.1 - Sintesi dei cromofori piridoimidazolici e piridoosazolici*

## 4.2 Sintesi dei cromofori piridoimidazolici e piridoosazolici

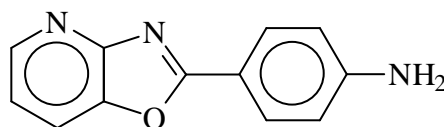
### 4.2.1 Sintesi di 2-(4-amminiofenil)-7-piridoimidazolo (SF1-anilina)



2.678 g di 2,3-diamminopiridina (titolo 98%; PM=109.13 g/mol; 0.02404 mol) , 3.330 g di acido 4-amminobenzoico ( titolo 99%; PM=137.14 g/mol; 0.02404 mol) insieme a ~59 g di PPA sono posti ad agitare in una beuta a pareti sottili alla temperatura di 210 °C per 6 h. Passate le 6 h, si versa la pasta agitata in 200 mL di acqua e ghiaccio. Si nota la formazione di un solido verde. Neutralizzando con una soluzione acquosa di NaOH, si ha viraggio verso tonalità violacee. Quindi il precipitato è filtrato sotto vuoto, lavato con acqua e asciugato in stufa per essere poi trattato con una soluzione acquosa di carbonato di sodio al 10 % in peso per allontanare tutti gli eventuali residui dell'acido polifosforico. Alla fine, si fa decantare, si filtra su buckner e si lava su filtro abbondantemente con acqua. Mp: 345 °C. Resa: 87 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 5.696

ppm (s, 2H); 6.631 ppm (d, 2H, J=8.6 Hz); 7.085-7.148 ppm (m, 1H); 7.807-7.905 ppm (m, 3H); 8.183 ppm (d, 1H); 13.598 ppm (s, 1H).

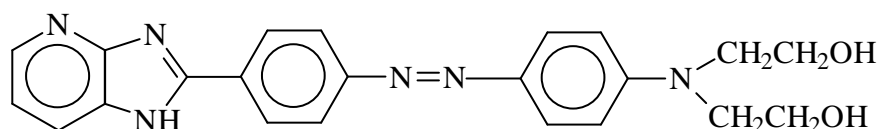
#### 4.2.2 Sintesi di 2-(4-amminofenil)-7-piridoossazolo (SF2-anilina)



**SF2-anilina**

La procedura è del tutto analoga a quella descritta nel paragrafo 4.2.1. La differenza è nell'impiego della 2-ammino-3-idrossipiridina al posto della 2,3-diamminopiridina. Il solido recuperato dalla reazione appare, però, di colore giallo. Mp: 260 °C. Resa: 85 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 6.135 ppm (s, 2H); 6.677 ppm (d, 2H, J=8.2 Hz); 7.243-7.270 ppm (m, 1H); 7.863 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 8.374 ppm (d, 1H); 8.005 ppm (d, 1H).

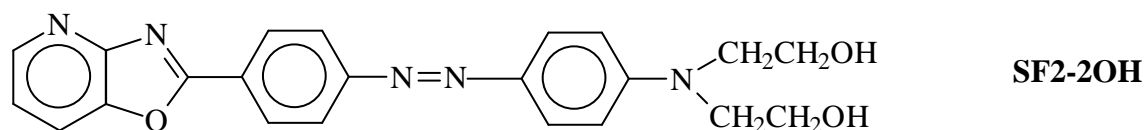
#### 4.2.3 Sintesi di 2-[4-(N, N-di-2-idrossietilamino)fenilazofenil]-7-piridoimidazolo (SF1-2OH)



**SF1-2OH**

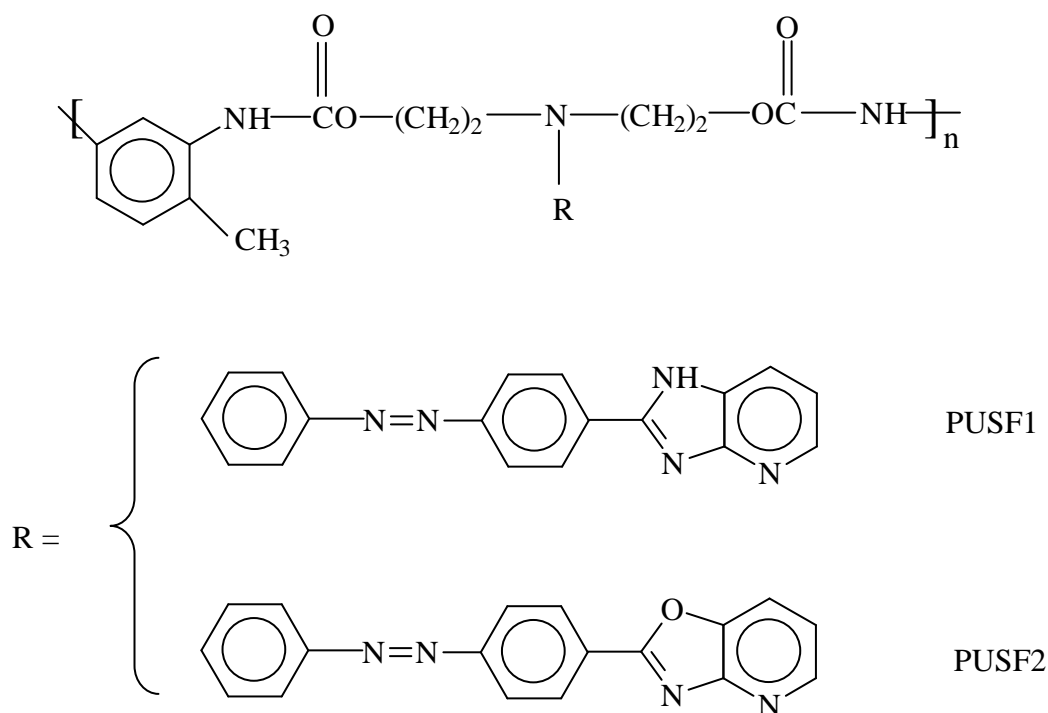
3 g di SF1-anilina (PM= 210.24 g/mol; 0.01427 mol) sono sospesi in 20 mL di acqua in un bagno acqua e ghiaccio. 3.7 mL di HCl al 37 % sono aggiunti alla sospensione. Quindi, goccia a goccia, evitando che la temperatura superi i 4 °C, si aggiungono 1.077 g di nitrito di sodio (PM=68.995 g/mol; 0.01561 mol) sciolto in acqua. Trascorsa ½ h dall'ultima aggiunta di NaNO<sub>2</sub>, si versa la soluzione del sale di diazonio in una soluzione costituita da acetato di sodio anidro (4.020 g) sciolto nella minima quantità di acqua e N,N-di-(2-idrossietil)anilina (2.586 g; PM=181.21 g/mol; 0.01427 mol) sciolta nella minima quantità di etanolo. Il tutto è lasciato ad agire a T<sub>amb</sub> per 20 min, fatto decantare, asciugato in stufa ed infine ricristallizzato da DMF/H<sub>2</sub>O. Il termogramma mostra due picchi endotermici, rispettivamente a 264 °C e a 272 °C. Resa: 60 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.575 ppm (m, 8H); 4.864 ppm (s, 2H); 6.659 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.208-7.272 ppm (m, 1H); 7.784 ppm (d, 2H, J=8.2 Hz); 7.912 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 8.016 ppm (d, 1H, J= 7.4 Hz); 8.357 ppm (d, 3H, J=8.4 Hz); 13.600 ppm (s, 1H).

#### 4.2.4 Sintesi di 2-[4-( N, N-di-2-idossietilamino)fenilazofenil]-7-piridossazolo (SF2-2OH)



Il metodo di sintesi impiegato è simile a quello previsto per il cromoforo SF1-2OH. Il composto cristallino ottenuto si presenta, però, di colore arancio scuro. Mp: 241 °C  
Resa: 74 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.572 ppm (s, 8H); 4.861 ppm (s, 2H); 6.826 (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.429-7.468 ppm (m, 1H); 7.749 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.895 ppm (d, 2H, J=7.4 Hz); 8.181 ppm (d, 1H, J= 8.2 Hz); 8.296 ppm (d, 2H, J=7.2 Hz); 8.513 ppm (d, 1H).

#### 4.3 Sintesi dei polimeri derivati



##### 4.3.1 Sintesi del polimero PUSF1

1.178 g di SF1-2OH (PM= 402.451 g/mol; 0.002927 mol), 0.510 g di toliilen-2,4-diisocianato (PM=174.16 g/mol; 0.002927 mol; ρ= 1.214 /mL), precedentemente distillato e conservato fino all'utilizzo sotto azoto, e 4 mL di N-metil-2-pirrolidone anidro sono posti in un pallone a pera da 100 mL. Il tutto è tenuto a riflusso sotto azoto

per 4 h a 110 °C. Passate le 4 h, si stacca il riflusso e si versa goccia a goccia il contenuto del pallone in una soluzione 9:1 metanolo/acqua. Si ottiene un solido arancio che è recuperato, asciugato in stufa e purificato, sciogliendolo nella minima quantità di DMF e precipitandolo nuovamente in metanolo/acqua nel rapporto rispettivamente 9:1. Resa: 57 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6) conferma la struttura ipotizzata.

#### 4.3.2 Sintesi del polimero PUSF2

La procedura è analoga a quella del PUSF1. Resa: 87 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6) conferma la struttura ipotizzata.

#### 4.4 Caratterizzazione dei cromofori

I cromofori sintetizzati sono stati sottoposti ad una serie di analisi per testarne la stabilità termica e fotochimica, ma anche per verificare che essi non assorbissero nelle regioni comunemente impiegate per le trasmissioni ottiche (vedi capitolo 2 ). I risultati ottenuti sono mostrati nella tabella sottostante.

Cromoforo	T <sub>f</sub> (° C)	T <sub>d</sub> (°C)	$\epsilon^*$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda^*_{\max}$ (nm)
SF1-2OH	272	281	3.5·10 <sup>4</sup>	470
SF2-2OH	241	276	3.0·10 <sup>4</sup>	485

\* misure eseguite tramite tecnica UV-vis in soluzione di N,N-dimetilformammide

**tabella 4.1 - Alcune caratteristiche dei cromofori SF1-2OH e SF2-2OH**

T<sub>f</sub> e T<sub>d</sub> sono rispettivamente le temperature di fusione e di decomposizione in corrispondenza di una perdita in peso percentuale del 5 % mentre  $\epsilon$  e  $\lambda_{\max}$  corrispondono all'assorbidività molare e alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento, entrambe determinate su soluzioni di cromoforo in N,N-dimetilformammide (DMF).

Invece, per quanto riguarda le misure NLO, esse sono state effettuate con tecnica EOAM su soluzioni di cromoforo in 1,4-diossano le cui  $\lambda_{\max}$ , pur evidenziano un certo "shift" solvatocromico, seguono il trend indicato in tabella 4.1 ovvero 452 nm per SF2-2OH contro i 442 nm di SF1-2OH. Considerando la stretta analogia strutturale tra i due cromofori, il valore di  $\mu\beta$  più alto per il piridoossazolico rispetto al piridoimidazolico è ascrivibile non tanto al diverso momento di dipolo, quanto al differente valore dell'iperpolarizzabilità molecolare del primo ordine (come si può anche notare dalla



tabella 4.2) che sembra essere influenzato più da  $\lambda_{\max}$  che da  $\varepsilon$ . Quindi, in tal caso, l'effetto predominante è dato dall'energia della transizione tra stato fondamentale e stato eccitato piuttosto che dal momento di dipolo di transizione (vedi capitolo 2).

Cromoforo	$\mu_g \beta_0 (\cdot 10^{-48} \text{ esu})$	$\mu_g^* (\cdot 10^{-18} \text{ esu})$	$\beta_0^\# (\cdot 10^{-30} \text{ esu})$
SF1-2OH	298	4.0	74
SF2-2OH	350	3.6	98

\* momento di dipolo della molecola nello stato fondamentale

# iperpolarizzabilità molecolare estrapolata a frequenza zero

**tabella 4.2 - Attività NLO dei cromofori SF1-2OH e SF2-2OH**

#### 4.5 Caratterizzazione dei polimeri

Anche i polimeri, così come i cromofori, sono stati caratterizzati tramite DSC e TGA. Nella tabella sottostante sono riportati i valori di temperatura di transizione e di decomposizione, rispettivamente  $T_g$  e  $T_d$ .

Polimero	$T_g$ (°C)	$T_d^*$ (°C)	$\eta_\#^{\text{inh}}$ (dL/g)
PUSF1	155	297	0.14
PUSF2	130	275	0.13

\* valore relativo ad una perdita in peso del 5 %

# misura effettuata su soluzioni di polimero in N, N-dimetilformammide

**tabella 4.3 - Alcune caratteristiche dei polimeri PUSF1 e PUSF2**

L'idea di preparare come sistemi condensati poliuretani consente di raggiungere temperature di transizione vetrosa tendenzialmente elevate così da stabilizzare l'ordine polare indotto col poling elettrico. Questi sistemi, infatti, grazie alla possibilità di formare legami ad idrogeno intramolecolari, mostrano generalmente delle  $T_g$  più alte rispetto ai poliesteri ottenuti a partire dagli stessi cromofori. [87]

Per quanto riguarda il PUSF1, esso ha una temperatura di transizione vetrosa più alta rispetto al PUSF2: ciò, probabilmente, è imputabile alla presenza sul cromoforo di siti donatori di legami idrogeno (gli idrogeni attaccati all'azoto N1 del sistema piridoimidazolico appunto) che sono in numero maggiore rispetto a quanto accade per il polimero contenente i segmenti piridoossazolici. Ciò sarebbe responsabile di una

maggior quantità di legami a idrogeno e della conseguente differenza di circa 20 °C delle temperature di transizione vetrosa dei due poliuretani. È utile precisare che  $T_g$  attorno ai 130 °C sono in linea con quelle notate nel caso di sistemi analoghi, come ad esempio i policondensati ottenuti a partire dagli analoghi cromofori benzossazolici.<sup>[84]</sup>

Di questi polimeri è stata misurata anche l'attività ottica non lineare presso il gruppo di ricerca del Prof. Maddalena del Dipartimento di Fisica dell'Università "Federico II" di Napoli, utilizzando un campo elettrico di 7 kV e operando alle temperature di transizione vetrosa dei due polimeri.

Polimero	$d_{33}^*$ (pm/V)
PUSF1	36
PUSF2	40

\* misurati alla lunghezza d'onda di 1500 nm

**tabella 4.4 - Caratteristiche NLO dei polimeri PUSF1 e PUSF2**

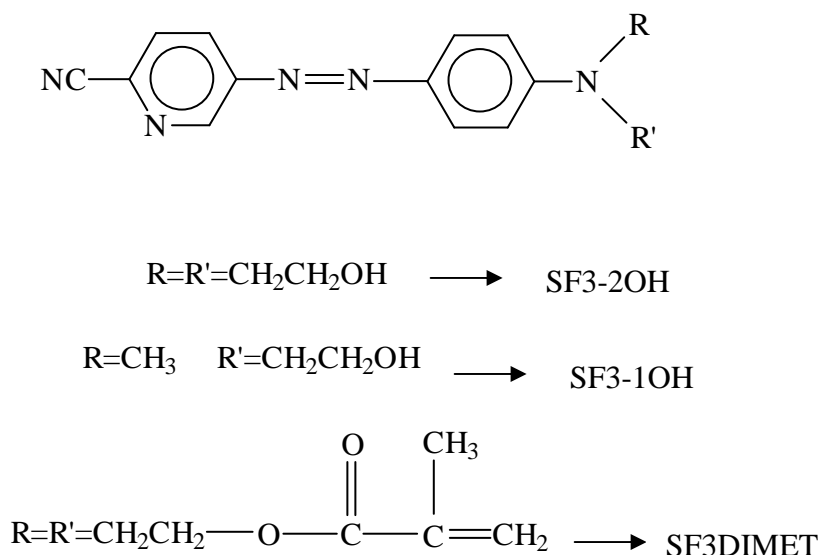
I valori di  $d_{33}$  riscontrati risultano piuttosto buoni (soprattutto se si considera che le misure sono state effettuate a  $\lambda=1500$  nm ovvero lontani dalla condizione di "resonance enhancement"). Ciò non stupisce se si prende in considerazione l'attività ottica non lineare dei cromofori SF1-2OH e SF2-2OH. Questi, infatti, pur avendo momenti di dipolo ( $\mu_g$ ) non molto alti a causa della mancanza del nitrogruppo, presente, invece, in cromofori analoghi,<sup>[84, 87, 90]</sup> godono di valori di iperpolarizzabilità  $\beta_0$  (vedi tabella 4.2) piuttosto buoni e, nel caso del cromoforo SF2-2OH, addirittura superiore rispetto a quello registrato per il DMANS (4-dimetilammino-4'-nitrostilbene)<sup>[111, 112]</sup> che, insieme al Disperse Red 1 o, con un acronimo, DR 1 (N-etil-N-(2-idrossietil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina),<sup>[34, 41]</sup> costituisce nel campo dell'ottica non lineare un riferimento a livello molecolare ( $(\beta_0^{\text{EOAM}})^{\text{DMANS}}=89.2 \cdot 10^{-30}$  esu). Inoltre, è possibile notare come il cromoforo coll'attività NLO più alta (SF2-2OH) dia origine al materiale colle prestazioni NLO migliori (PUSF2). Ciò, se da una parte, è atteso in virtù delle citate relazioni tra  $\beta$  e  $d_{33}$  (vedi capitolo 2), non sempre è riscontrabile, date le difficoltà, note a tutti gli studiosi dei materiali, di tradurre caratteristiche microscopiche in proprietà macroscopiche.

## Capitolo 5

### Cromofori cianopiridinici e sistemi derivati

#### 5.1 Aspetti generali

Proseguendo nei nostri studi sugli eterocicli, abbiamo sintetizzato cromofori cianopiridinici dalla struttura riportata nella figura 5.1.

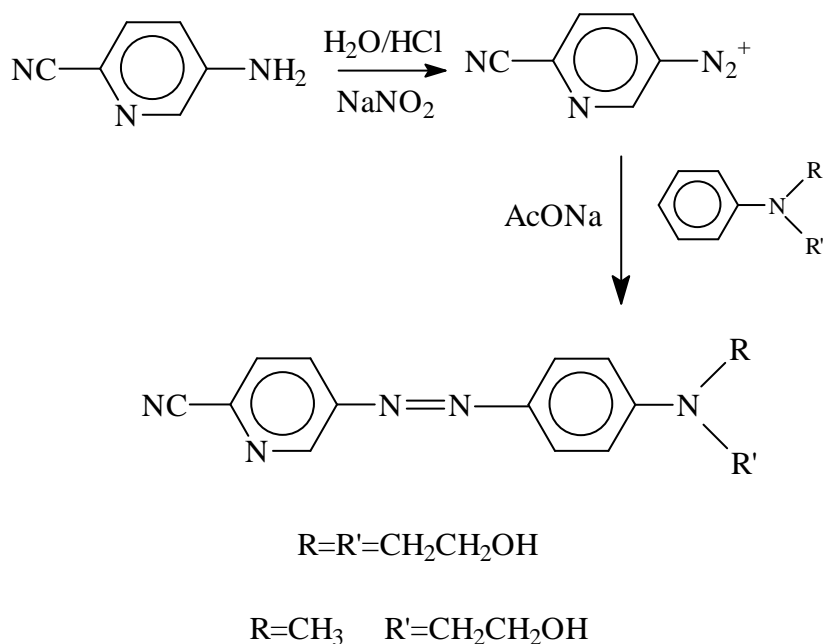


*figura 5.1- Struttura dei cromofori cianopiridinici sintetizzati*

L'idea di un cromoforo del genere è stata ispirata dalla facilità e dall'economicità della sintesi realizzata attraverso un'unica reazione a partire da un prodotto commerciale, la 5-ammino-2-cianopiridina impiegata in medicina per la preparazione di farmaci antitumorali sperimentali,<sup>[113]</sup> molti dei quali protetti da brevetto. L'economicità e la facilità di sintesi sopra citate sono aspetti importanti soprattutto in vista di una applicazione reale di tali sistemi per la produzione a livello industriale di devices optoelettronici.

Inoltre è noto che segmenti NLO-attivi di piccole dimensioni, sebbene meno attivi di altri dotati di un "path" di coniugazione più esteso e di un momento di dipolo maggiore, possono orientarsi meglio in fase di poling non solo perché il loro orientamento comporta problemi sterici minori rispetto al moto di cromofori più lunghi e più ingombranti, ma anche perché, come accennato nel capitolo 2, momenti di dipolo alti sono responsabili dell'accoppiamento dei dipoli molecolari e della diminuzione dell'attività dei materiali otticamente non lineari.

Oltre ai classici sistemi NLO-attivi, a partire da un derivato dimetacrilato del cromoforo cianopiridinico (SF3DIMET), sfruttando la sua scarsa tendenza a cristallizzare, si sono realizzati film amorfi da soluzione. In linea di principio ciò dovrebbe consentire un migliore orientamento in fase di poling rispetto al caso in cui i cromofori sono legati covalentemente ad una matrice polimerica. Inoltre la presenza sul cromoforo di funzioni metacriliche permetterebbe di ottenere, per omopolimerizzazione del cromoforo stesso, un sistema reticolato dall'elevata stabilità. L'idea è quella di realizzare film sottili di SF3DIMET, di orientarli per applicazione di un campo elettrico e in contemporanea indurre termicamente la polimerizzazione mediante un iniziatore radicalico in modo da bloccare l'orientazione dei cromofori. Ciò porterebbe non solo ad un materiale con un'elevata stabilità temporale dell'isorientamento dipolare, ascrivibile alla presenza di nodi reticolari, ma anche ad un mezzo macroscopico privo di unità NLO-inattive.<sup>[90]</sup>



*schema 5.1 - Schema di sintesi del cromoforo cianopiridinico*

## 5.2 Sintesi dei cromofori cianopiridinici

### 5.2.1 Sintesi di 2-ciano-5-[4-(N,N-di-2-idossietilamino)fenilazo]-piridina (SF3-2OH)

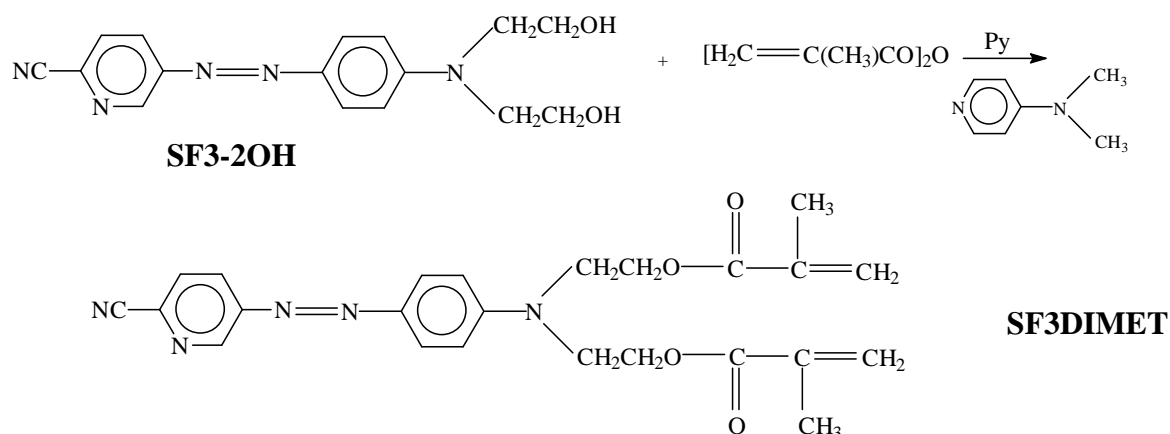
2 g di 5-ammino-2-cianopiridina (titolo 96%; PM=119.13 g/mol; 0.01612 mol) sono sospesi in 20 mL di acqua in un bagno di acqua e ghiaccio. 4.1 mL di acido cloridrico concentrato sono aggiunti alla sospensione. Poi goccia a goccia, controllando che la temperatura non superi i 4 °C, si aggiunge nitrito di sodio acquoso (PM=68.995 g/mol; 0.01761 mol). Passati 40 min dall'ultima aggiunta, si versa la soluzione bruna di sale di diazonio in una soluzione costituita da AcONa anidro (4.543 g) sciolto nella minima

quantità d'acqua e 3.005 g di N,N-di-(2-idossietil)anilina (PM=181.24 g/mol; 0.01658 mol) sciolti nella minima quantità di etanolo. Si lascia ad agitare per 15 min a temperatura ambiente. Quindi, il composto è fatto decantare e filtrato su buckner per essere asciugato in stufa a 100 °C per 4 h prima di essere purificato per cristallizzazione da DMF/H<sub>2</sub>O. Alla fine si ottiene un composto marrone sericeo con sfumature tendenti al verde. Mp: 210 °C. Resa: 47 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 4.872 ppm (s, 2H); 6.883 ppm (d, 2H, J=9.4 Hz); 7.791 ppm (d, 2H, J=9.2 Hz); 8.046-8.192 ppm (m, 2H); 9.023 ppm (d, 1H, J=1.8 Hz). <sup>1</sup>H-NMR (Py-d<sub>5</sub>): δ 3.905 ppm (t, 4H, J=5.4 Hz); 4.108 ppm (t, 4H, J=6.0 Hz); 7.054 ppm (d, 2H, J=9.4 Hz); 7.849-8.152 ppm (m, 4H); 9.257 ppm (d, 1H, J=2.0 Hz).

### 5.2.2 Sintesi di 2-ciano- 5-[4-(N-metil-N-2-idossietilamino)fenilazo]-piridina (SF3-10H)

La procedura sintetica è analoga a quella descritta nel paragrafo 5.2.1. La differenza è nell'utilizzo della N-metil-N-(2-idrossietil)anilina al posto della N,N-di-(2-idossietil)anilina sciolta in acetone anziché in etanolo. Il composto cristallino a scaglie recuperato è di colore bordeaux. Il termogramma rivela due picchi endotermici a 152 °C e a 166 °C. Resa: 69 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.104 ppm (s, 3H); 3.585 ppm (t, 4H, J<sub>1</sub>=3.8 Hz; J<sub>2</sub>=4.0 Hz); 6.875 ppm (d, 2H, J=9.2 Hz); 7.819 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 8.085-8.212 ppm (m, 2H); 9.042 ppm (d, 1H, J=2.0 Hz). <sup>1</sup>H-NMR (Py-d<sub>5</sub>): δ 3.060 ppm (s, 3H); 3.710 ppm (t, 2H, J=6.0 Hz); 4.003 ppm (t, 2H, J=5.8 Hz); 4.800 ppm (s, 1H); 6.922 ppm (d, 2H, J=11.2 Hz); 7.841-8.190 ppm (m, 4H); 9.261 ppm (d, 1H, J=2.6 Hz).

### 5.2.3 Sintesi di 2-ciano-5-[4-(N,N-di-2-metacrilossilamino)fenilazo]-piridina (SF3DIMET)



3 g di SF3-2OH (PM=311.313 g/mol; 0.009637 mol) sono sciolti in 15 mL di piridina in una beutina SVL da 100 mL munita di tappo. Sono aggiunti 0.069800 g di 4,4-dimetilamminopiridina (PM=122.17 g/mol; 0.0005660 mol). Quindi, poco alla volta e in un bagno acqua e ghiaccio, sono aggiunti 4 mL di anidride metacrilica (PM= 154.17 g/mol;  $\rho$ =1.035 g/mL; 0.02685 mol). Il bagno acqua e ghiaccio è, quindi, rimosso e il tutto è lasciato ad agitare a temperatura ambiente per una notte. Al mattino, si versa il contenuto della beutina in 50 mL di acqua, ottenendo un olio che è estratto con cloroformio, lavato per 3 volte con acqua, anidrificato con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, ridotto di volume tramite evaporatore rotante e precipitato in eptano. Allontanando per decantazione l'eptano, si ottiene una pasta scura con sfumature sul rosso che è analizzata con TLC. In base a quanto ottenuto dalla TLC, si è proceduto alla purificazione con colonna cromatografia, usando come eluente cloroformio e come fase stazionaria gel di silice. Alla fine, le varie frazioni di soluzione cloroformica, ottenute dalla colonna, sono state analizzate con TLC e le aliquote pulite unite e svaporate, recuperando un olio scuro con sfumature sul rosso che non cristallizza a freddo. Resa: 82 %. <sup>1</sup>H-NMR (Acetone-d<sub>6</sub>):  $\delta$  1.896 ppm (s, 3H); 2.821 ppm (s, 3H); 3.998 ppm (t, 4H, J<sub>1</sub>=4.8 Hz, J<sub>2</sub>=5.6 Hz); 4.453 ppm (t, 4H, J<sub>1</sub>=4.8 Hz, J<sub>2</sub>=5.8 Hz); 5.628 ppm (s, 2H); 6.064 ppm (s, 2H); 6.917 ppm (d, 2H, J=9.6 Hz); 7.877-8.294 ppm (m, 4H); 9.089 ppm (d, 1H, J= 2.2 Hz).

### **5.3 Sintesi dei sistemi derivati**

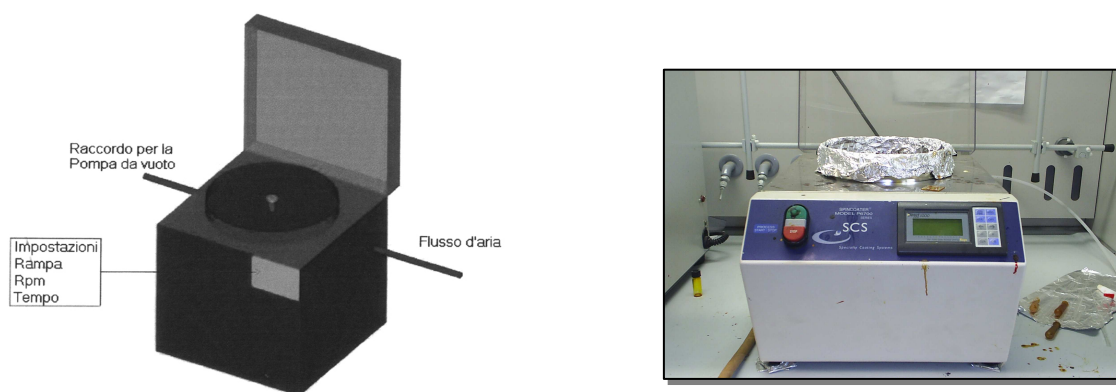
#### **5.3.1 Sintesi del polimero PUSF3**

1.291 g di SF3-2OH (PM=311.326 g/mol; 0.004146 mol) sono posti a riflusso sotto azoto alla temperatura di 120 °C per 4 h insieme a 0.60 mL di tolilene-2,4-diisocianato (PM= 174.16 g/mol; 0.004146 mol;  $\rho$ =1.214 g/mL) e 4.4 mL di N-metil-2-pirrolidone anidro. Passate le 4 h di reazione, il tutto è versato sotto agitazione in 100 mL di metanolo. Il composto è recuperato e purificato, ridisciogliendolo a caldo nella minima quantità di N,N-dimetilformamide e riprecipitandolo in 100 mL di metanolo. Resa: 94 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) conferma la struttura ipotizzata.

#### **5.3.2 Preparazione dei film di SF3DIMET da reticolare ed orientare: prove effettuate**

Sul cromoforo SF3DIMET sono state fatte, inizialmente, delle prove di reticolazione in assenza di campo elettrico allo scopo di trovare le condizioni ottimali per un successivo ed eventuale processo di poling e reticolazione in contemporanea. Dapprima, per le

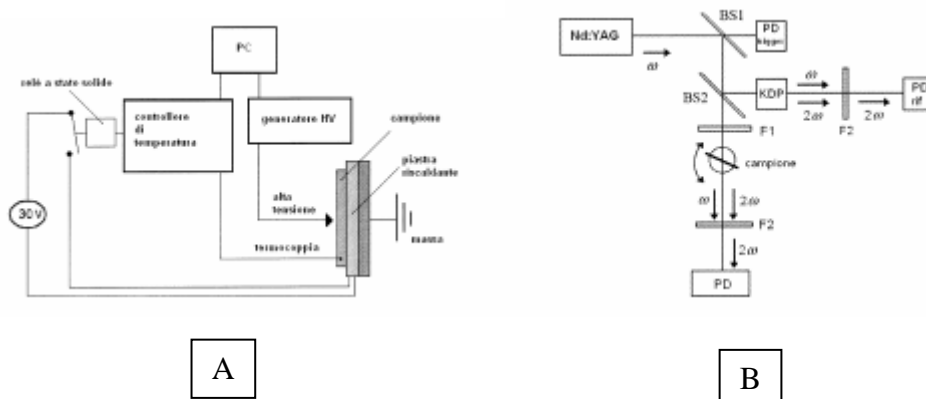
suddette prove, ci si è serviti dell'apparecchio DSC perché le quantità di materiale investite in questo caso sono più piccole rispetto a quelle usate nella preparazione di film per spin coating. Si è così visto che il cromoforo dimetacrilato in assenza di iniziatore non riesce a reticolare anche cambiando le condizioni operative ovvero la temperatura (da 108 °C a 200 °C) e la durata (da 15 min a 1 h) dell'isoterma. Si è, quindi, proceduto alla preparazione di miscele solide costituite dal cromoforo e da benzoilperossido al 2 % in peso. In tal caso, con isoterma sia a 108 °C sia a 200 °C, si riesce ad ottenere reticolazione; una prova di ciò è che il composto reticolato, recuperato dalle capsuline di metallo, usate per l'analisi DSC, risulta insolubile sia in acetone che in DMF a differenza del basso peso prima della reticolazione che è, invece, molto solubile. Si è, quindi, deciso di passare alla preparazione di film di SF3DIMET mescolato con iniziatore. Tra i vari solventi usati (acetone, piridina, cloroformio, acetato di etile), la piridina si è dimostrata il solvente migliore data la migliore qualità ottica dei film reticolati ottenuti. Diverse prove hanno portato alla messa a punto di un programma di "spinning" per l'ottenimento di buoni film di SF3DIMET in miscela con benzoilperossido (2 % in peso) in piridina. Tale programma di "spinning" prevede una prima "ramp" di 5 sec a velocità di 1000 rpm per un tempo di 60 sec; quindi, una seconda "ramp" di 1 sec a velocità di 2000 rpm per un tempo di 20 sec.



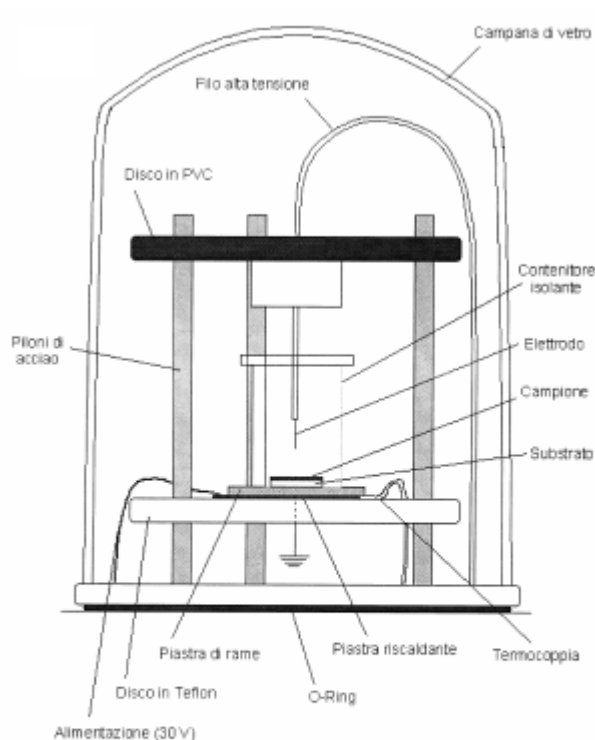
*figura 5.2- Spin coater*

Una volta ottenuti, i vetrini sono stati sottoposti a riscaldamento a 110 °C per 30 min in flusso di azoto, servendosi di una sorta di polmone che racchiudesse l'intero sistema di riscaldamento, un programmatore METTLER FP90 dotato di microfornetto ovvero simulando l'apparato di poling presente al Dipartimento di Fisica dell'Università "Federico II" di Napoli presso il gruppo del Prof. Maddalena col quale sono poi stati

fatti i reali esperimenti di poling e reticolazione che è dotato, però, di una camera di poling ad atmosfera controllata di argon.



**figura 5.3 - A) Schema dell'apparato sperimentale di poling; B) Schema dell'apparato per le misure SHG**



**figura 5.4 - Camera di poling ad atmosfera controllata**

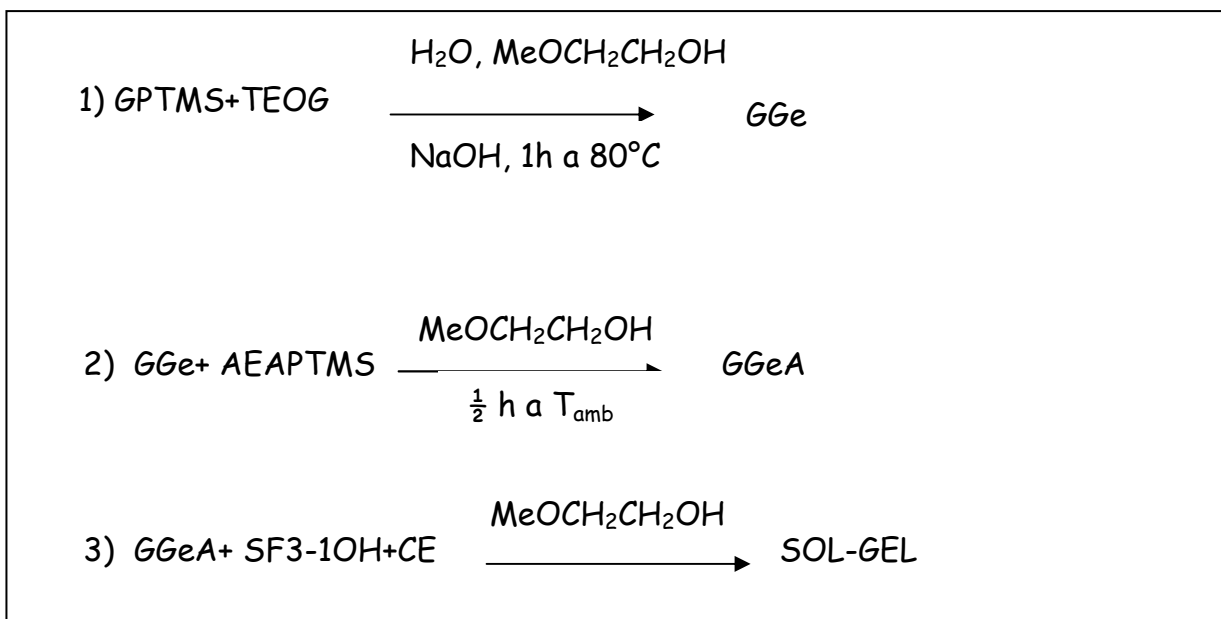
Si sono effettuate prove analoghe su vetri preparati di fresco e non e in presenza e in assenza del polmone di gas inerte citato precedentemente. Si è visto che la presenza del polmone e l'impiego di vetri preparati con soluzioni di cromoforo e iniziatore



preparate di lì a poco sono condizioni necessarie affinché la reticolazione avvenga. A questo punto, si è provato a modificare il programma di reticolazione, aggiungendo ai 30 min a 110 °C un'ulteriore mezz'ora a 150 °C per aumentare il grado di reticolazione. A tal punto, si è deciso di passare a prove di "polatura" e reticolazione simultanee. I vetrini preparati e tenuti ad asciugare in un essiccatore per evitare scariche durante il poling dovute alla presenza di solvente residuo sono stati conservati per 3 giorni al buio in essiccatore. I vetrini, tenuti a 60 °C in assenza di campo elettrico, sono stati tenuti per ½ h a 110 °C sotto un potenziale di 7 kV e poi per un'altra mezz'ora a 150 °C sempre sotto l'azione del campo elettrico. Si è visto che, a parità di procedura di poling adottata, soltanto regolando opportunamente il flusso di argon diretto nella campana contenente l'apparato di poling, si riesce a "polare" e reticolare i vetrini e a registrare un segnale di seconda armonica. Ciò è, probabilmente, dovuto al fatto che la presenza di quantità non trascurabili di ossigeno atmosferico promuove le reazioni di terminazione radicaliche, "bloccando", così, l'intero processo di reticolazione.

### **5.3.3 Sol-gel GGeA3/SF**

A partire dal cromoforo SF3-1OH si sono realizzati in collaborazione col gruppo di ricerca della Prof.ssa Brusatin del Dipartimento di Ingegneria chimica- Settore Materiali dell'Università di Padova sistemi sol-gel di diversa natura. L'idea di base è quella di avere i cromofori covalentemente legati a matrici inorganiche dall'elevata stabilità termica. In particolare, il cromoforo SF3-1OH è stato inserito in matrici di silicio e matrici ibride germanio-silicio. I migliori risultati in termini di attività ottica non lineare sono stati ottenuti colle matrici ibride che hanno un tempo di gelazione nettamente superiore a quello delle matrici unicamente a base di silicio.<sup>[114]</sup> Questo consente la formazione del network tridimensionale in un periodo di tempo più lungo, lasciando al sistema la mobilità necessaria al processo di poling. La procedura sperimentale, riassunta nello schema sottostante, prevede che 3-glicidossipropiltrimetossisilano (GPTMS) e tetraetossigeranio (TEOG) nel rapporto molare di 7:3 siano posti in 2-metossietanolo e riscaldati a 80 °C per 1 h in presenza di NaOH ( $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{GPTMS}}=0.003$ ).

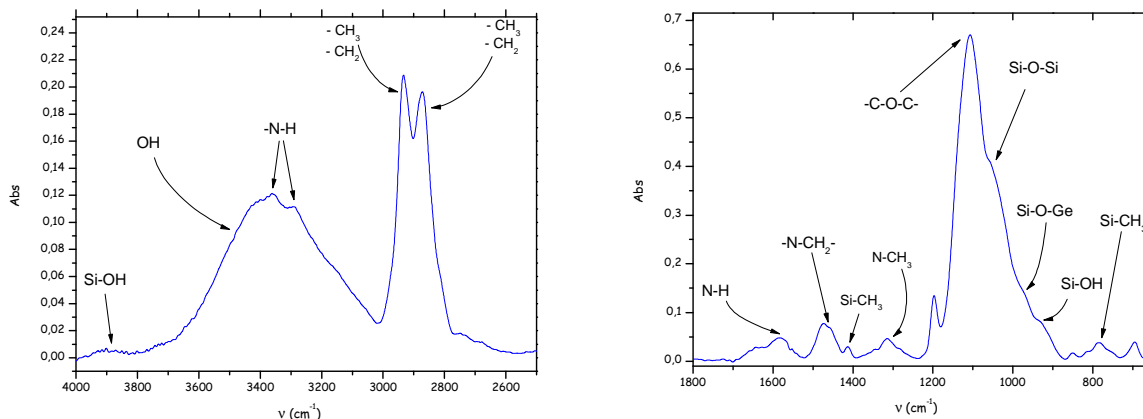


*schema 5.2 - Preparazione del sol-gel GGeA3/SF*

NAME	STRUCTURE
GPTMS	
TEOG	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_4\text{Ge}$
AEAPTMS	
SF3-1OH	
CE	

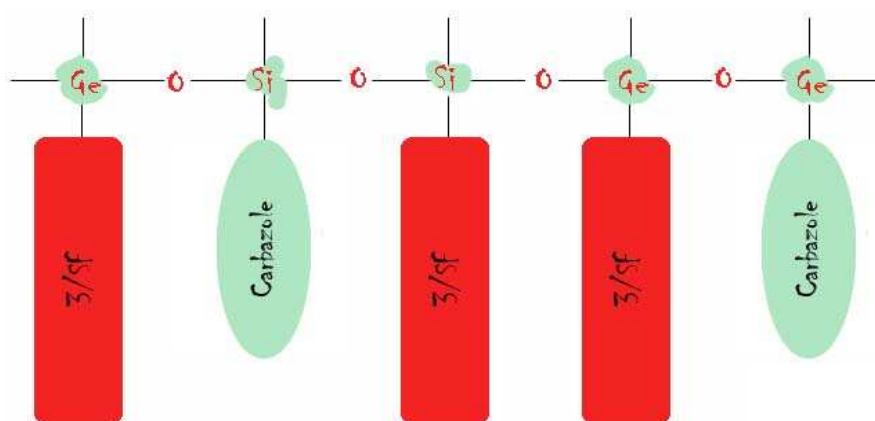
*tabella 5.1 - Legenda delle varie sigle usate*

Sia il GPTMS che il TEOG sono preventivamente miscelati con acqua prima di essere addizionati a 2-metossietanolo. L'ammontare di acqua impiegato è rispettivamente 3 volte le moli di GPTMS e 2 volte le moli di TEOG. Quindi alla soluzione si aggiunge [3-(2-amminoetilammino)propil]trimetossisilano (AEAPTMS) tale che  $n_{\text{AEAPTMS}}/(n_{\text{GPTMS}}+n_{\text{TEOG}})=0.48$  e si tiene il tutto ad agitare a temperatura ambiente per 30 min, ottenendo la matrice inorganica denominata GGeA.



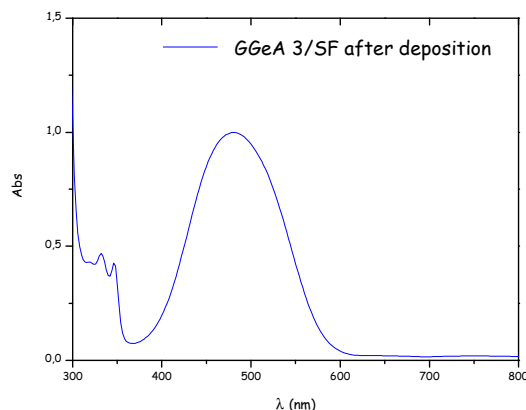
**figura 5.5- Spettri FT-IR della matrice GGeA**

Infine si aggiunge il cromoforo SF3-1OH sciolto in 2-metossietanolo (10 mg/mL) insieme al 9H-carbazolo-9-etanolo (CE), usato come spaziatore ( $n_{\text{SF3-1OH}}/n_{\text{9H-carbazolo-9-etanolo}}=1.5$ ), e si lascia agitare per 1-2 min a  $T_{\text{amb}}$ , ottenendo così il sistema GGeA3/SF. Si può, quindi, procedere alla preparazione dei film tramite tecnica dello spin-coating.



**figura 5.6 - Rappresentazione schematica monodimensionale della matrice GGeA contenente il cromoforo SF3-1OH (indicato come "3/SF") e il N-((2-idrossi)etil)carbazolo (indicato semplicemente come "carbazole")**

Sono state eseguite varie prove, usando diverse concentrazioni di cromoforo, ma i migliori risultati in termini di proprietà NLO si sono ottenuti con sistemi aventi una concentrazione molare di cromoforo pari al 20 % rispetto alle moli totali di silicio e germanio ovvero  $n_{SF3-1OH}/(n_{GPTMS}+n_{TEOG})=0.20$ .



**figura 5.7 - Spettro UV-vis della matrice GGeA contenente SF3-1OH e il carbazolo CE**

Come è possibile vedere dalla tabella sottostante nella quale sono riportati gli esperimenti più salienti eseguiti su film del sistema GGeA3/SF aventi tutti la suddetta concentrazione di cromoforo (20 % in moli), esiste una forte dipendenza dell'attività ottica non lineare dal trattamento termico cui i film sono sottoposti prima del poling.

SAMPLE	THERMAL CURING	POLING PARAMETER	$d_{33}$ (pm/V) ( $\lambda=1064$ nm)
P1	1 h 80°C VACUUM	2h 90°C 2h 120°C HV = 9 kV	17 ± 3
P2	1 h 80°C VACUUM 2 h 90°C 1 h 120°C	1h 120°C HV = 9 kV	10 ± 2
P3	1 h 80°C VACUUM 2 h 90°C 1 h 120°C	2h 120°C HV = 9 kV	22 ± 4
P4	1 h 80°C VACUUM 2 h 90°C	2h 120°C HV = 9 kV	15 ± 3
P5	1 h 80°C VACUUM 2 h 90°C 2 h 120°C	2h 120°C HV = 9 kV	12 ± 2

**tabella 5.2 - Dipendenza del  $d_{33}$  dal trattamento termico**

In tal modo si passa da un valore minimo di  $d_{33}$  di 10 pm/V a quello massimo registrato di 22 pm/V.

Nella figura 5.7 è mostrata la foto di un film sol-gel ottenuto per spin-coating e sottoposto al processo di orientamento dipolare.



*figura 5.8-Film del sistema GGeA3/SF*

#### 5.4 Caratterizzazione di cromofori e sistemi derivati

In questo capitolo è stata descritta la stessa unità NLO-attiva inserita in matrici diverse, dai classici polimeri condensati ai sistemi sol-gel ai reticolati organici. Nella tabella sottostante sono riportate alcune caratteristiche salienti del cromoforo cianopiridinico diidrossietilico.

CROMOFORO	$\lambda^*_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon^*$ ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$ )	$\mu\beta^{\#}$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)
SF3-2OH	490	$3.2 \cdot 10^5$	563

\* misurati in soluzione di N, N-dimetilformammide

# misurato con tecnica EOAM in 1,4-diossano

*tabella 5. 3 - Caratteristiche del cromoforo SF3-2OH*

L'idea è sempre quella di trovare un giusto compromesso tra efficienza e stabilità temporale dell'orientamento dipolare indotto col poling. Infatti, se è vero che le matrici inorganiche sono dotate di elevata stabilità termica, è altrettanto vero che in seguito alla formazione di network tridimensionali la mobilità molecolare si riduce e il processo di orientamento, talvolta, non riesce a raggiungere i risultati sperati. Da qui la necessità di prendere in considerazione anche i tradizionali polimeri condensati come il PUSF3 le cui caratteristiche, desunte attraverso analisi DSC e TGA, sono visibili in tabella 5.4.

Benché, infatti, contraddistinto da una stabilità termica inferiore rispetto ai sol-gel, questo tipo di sistemi risulta migliore in termini di mobilità molecolare in fase di poling elettrico.

Polimero	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$\eta_{\#}^{inh}$ (dL/g)
PUSF3	136	300	0.11

# misura effettuata su soluzione di polimero in N, N-dimetilformamide

**tabella 5.4-Alcune caratteristiche salienti del poliuretano PUSF3**

Non è un caso, infatti, che, a differenza di quanto accade per i sol-gel, i tempi richiesti per il processo di poling sono nettamente più piccoli, 10 min rispetto alle 2 ore dei sistemi GGeA3/SF. Nella tabella 5.5 sono mostrate le condizioni di poling e di misura impiegate che hanno portato ad un valore di  $d_{33}$  di 8.9 pm/V. Accanto agli indici di rifrazione alla lunghezza d'onda della radiazione fondamentale e della seconda armonica, è possibile trovare il parametro d'ordine e l'entità del campo elettrico applicato che è di 7 kV.

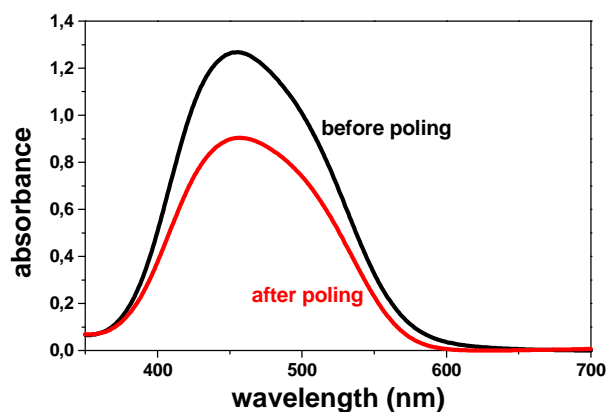
Nella figura 5.8, invece, compaiono gli spettri di assorbimento prima e dopo il poling di PUSF3 dai quali è possibile ricavare  $\Phi$ .

<b>PU-SF3</b>
$T_g = 136^\circ\text{C}$
$T_{\text{poling}} = 116^\circ\text{C}$
$V_{\text{poling}} = 7 \text{ kV per } 10 \text{ min}$
$\Phi = 0.29$
$n(\lambda=1368 \text{ nm}) = 1.6509$
$n(\lambda=684 \text{ nm}) = 1.735$
<b><math>d_{33} = 8.9 \text{ pm/V}</math></b>

n è l'indice di rifrazione alla lunghezza d'onda indicata

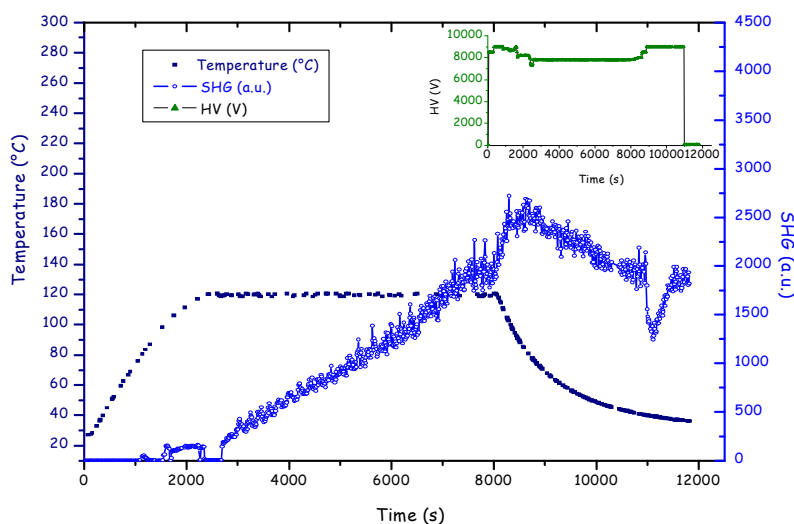
**tabella 5.5**

A determinare un valore di  $d_{33}$  in linea con quelli registrati per sistemi analoghi a base di molecole più attive sono, presumibilmente, le dimensioni di SF3-2OH che consentirebbero di orientare i cromofori in maniera più efficace senza quelle difficoltà e quei problemi di ingombro sterico che, invece, si incontrano nell'orientamento di segmenti NLO più lunghi.

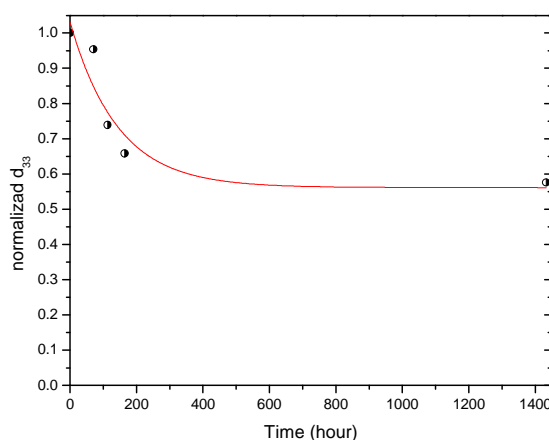


**figura 5.9**

Per il sistema sol-gel c'è da fare una precisazione. Tutte le misure di  $d_{33}$  sono state effettuate a lunghezza d'onda di 1064 nm. Considerando che il comoforo assorbe attorno a 480 nm, non lontano dalla seconda armonica di 532 nm, tali misure sono affette da "resonance enhancement" e i valori reali sono inferiori rispetto a quelli di tabella 5.2 di un fattore  $\geq 10$ . Alla luce di ciò, in un confronto tra i vari tipi di sistemi studiati, i tradizionali polimeri organici risultano vincenti. Nonostante le prestazioni in termini di attività NLO dei sol-gel non siano delle migliori, la stabilità dell'orientamento polare è assicurata dalla presenza della matrice inorganica tanto da rimanere pressoché costante nell'arco di 56 giorni a parte l'iniziale perdita di attività del 35 % avutasi durante i primi 8 giorni di misura.



*figura 5.10 - Segnale SH , temperature e campo elettrico applicato ( HV) in funzione del tempo durante il processo di poling (misure in situ della seconda armonica generata)*



*figura 5.11 - Stabilità temporale del poling per sistemi sol- gel GGeA3/SF*

L'apparato usato dal gruppo di Padova è mostrato nella figura sottostante. Anche in tal caso, le misure della seconda armonica generata sono in situ così come nel caso del PUSF3 sul quale, invece, ha lavorato il gruppo di ricerca del Prof. Casalboni (Tor Vergata).

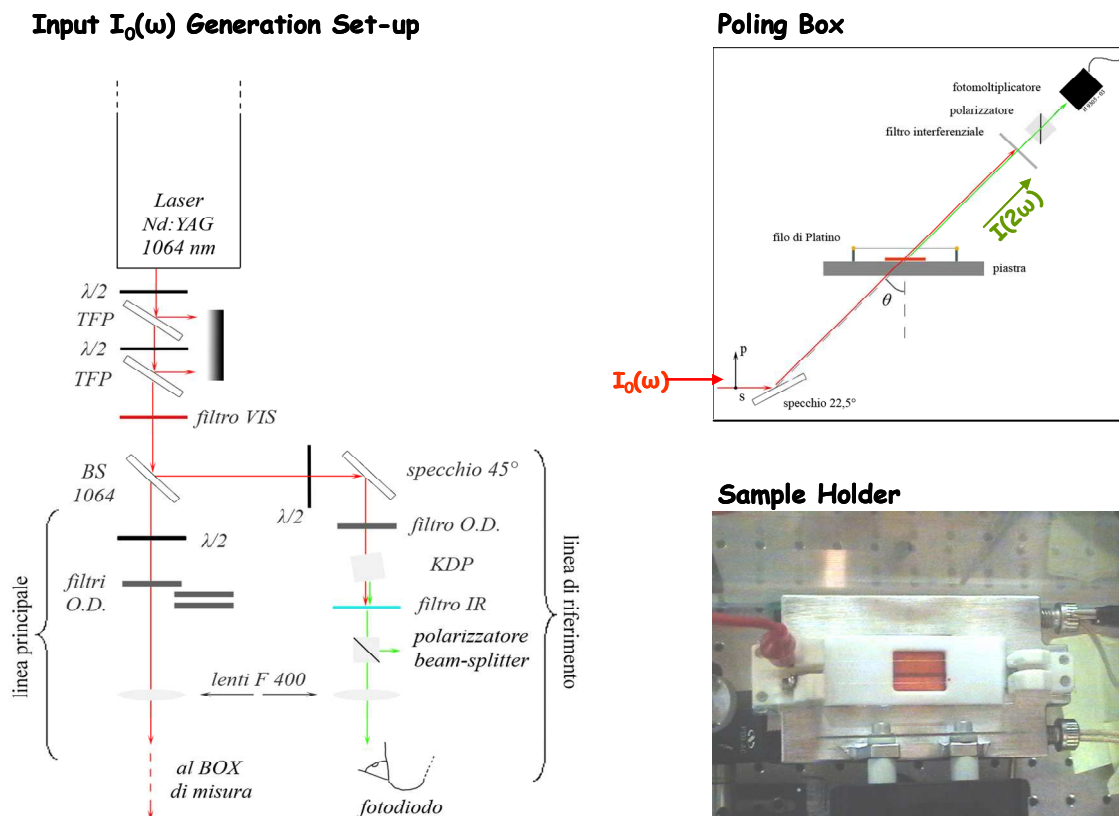


figura 5.12 - Poling e SHG setup

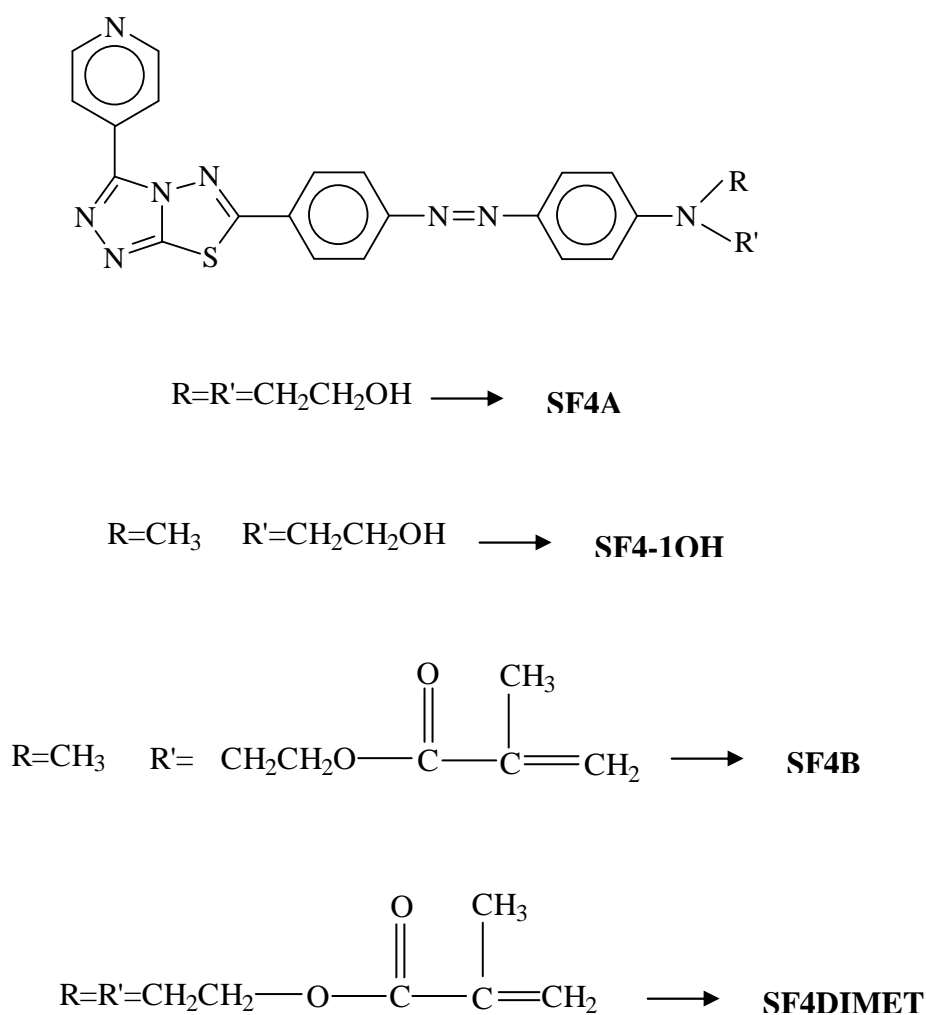


## Capitolo 6

### Cromofori piridil-triazolo-tiadiazolici e polimeri derivati

#### 6.1 Aspetti Generali

Il gruppo di ricerca dove si è svolto questo lavoro di tesi si occupa da anni della sintesi di cromofori contenenti unità eterocicliche.<sup>[84, 86, 115-118]</sup> Proseguendo lungo questo filone di ricerca è stato preparato il cromoforo SF4 diversamente funzionalizzato, caratterizzato dalla presenza dell'eterociclo triazolo-[3,4-b]tiadiazolo. Questo eterociclo è conosciuto per la sua attività biochimica, in particolare come agente antibatterico e antifungino.<sup>[119-121]</sup>



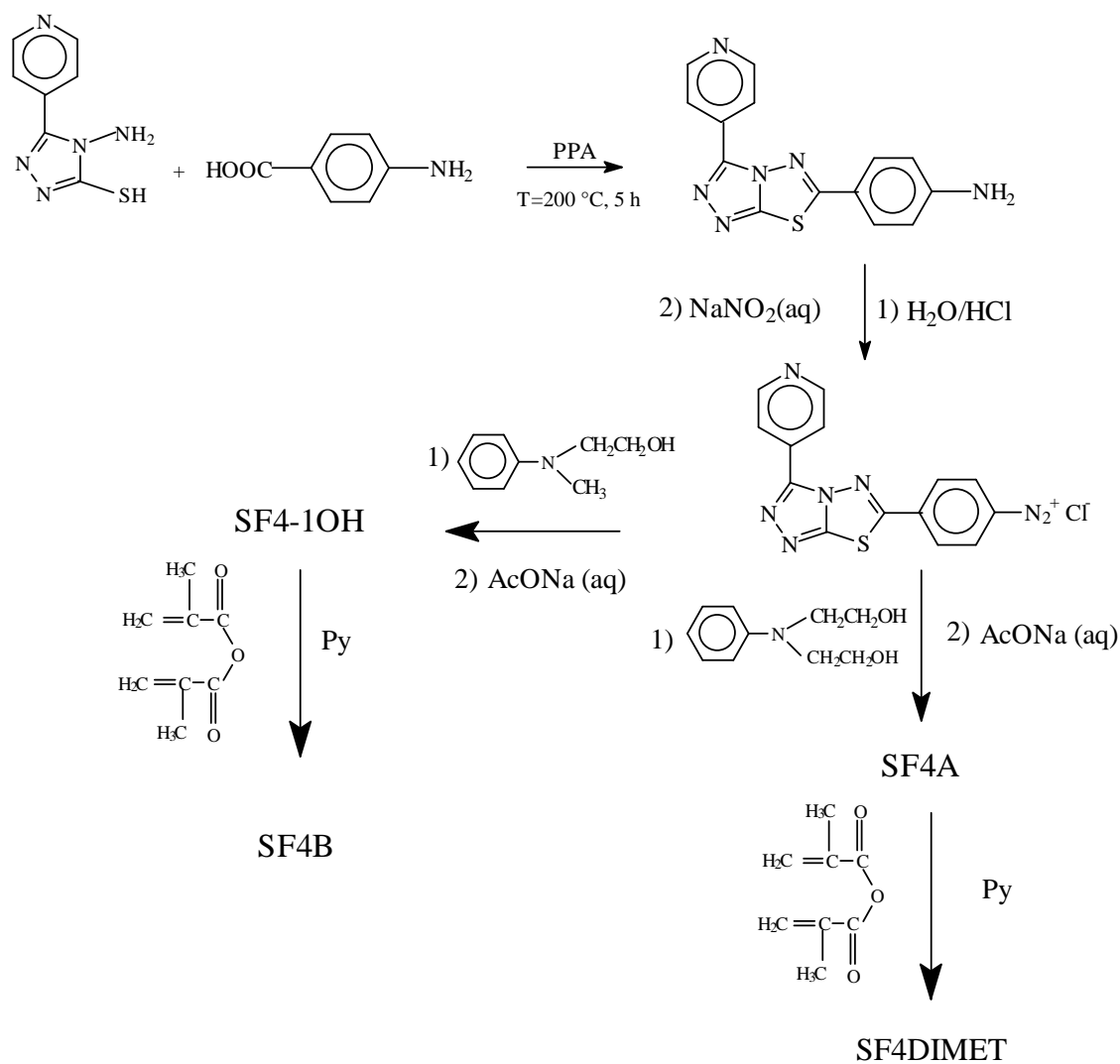
*figura 6.1 - Struttura molecolare del cromoforo SF4*

Non sono riportati, invece, in letteratura cromofori NLO attivi contenenti l'eterociclo suddetto e ci è sembrato, quindi, interessante studiarne la possibile applicazione in ottica non lineare. Diverse sono le motivazioni che hanno spinto ad una simile scelta. L'elevato numero di atomi di azoto elettronegativi e dell'atomo di zolfo<sup>[27,122]</sup> conferiscono, per effetto induttivo, a tutto l'eterociclo, una buona capacità elettronegativa, potenziata anche dalla presenza del residuo piridinico in posizione 5 del bicyclo. Inoltre, l'introduzione di un gruppo ingombrante come la piridina lateralmente al cromoforo ostacola l'accoppiamento antiparallelo dei dipoli molecolari che è causa del decadimento dell'ordine acentrico e polare indotto col poling.<sup>[21, 123]</sup>

La conformazione planare del triazolo-tiadiazolo, dovuta alla presenza dei due anelli fusi, favorisce, poi, la coniugazione degli elettroni  $\pi$ , influenzando positivamente le prestazioni NLO dei cromofori. Ancora non va dimenticata una caratteristica comune a tutti i cromofori eterociclici per i quali la presenza di un eterociclo, in accordo con il modello a "due livelli", determina una minore perdita di energia di stabilizzazione aromatica nel passaggio dallo stato elettronico fondamentale al primo stato elettronico eccitato e, quindi, una diminuzione di  $\Delta E_{ag}$  che compare al denominatore nell'espressione di  $\beta$  (vedi capitolo 2).

## **6.2 Sintesi dei cromofori contenenti l'eterociclo triazolo-[3,4-b]tiadiazolo (SF4A, SF4B e SF4DIMET)**

Per la sintesi dei cromofori SF4A, SF4B e SF4DIMET il primo passo è stata la preparazione dell'eterociclo triazolo-[3,4-b]tiadiazolo. Il precursore, il 3-(4-piridil)-4-ammino-5-tiol-1,2,4-triazolo, è un prodotto commerciale che può, però, anche essere ottenuto, secondo quanto indicato da Hoggart,<sup>[124, 125]</sup> per idrazinolisi in presenza di  $N_2H_4$  del prodotto della reazione dell'idrazide dell'acido isonicotinico con solfuro di carbonio. Il triazolo commerciale viene ciclizzato con l'acido-4-amminobenzoico (anch'esso commerciale) in acido polifosforico quale agente disidratante. Dall'anilina formatasi dalla ciclizzazione si prepara il sale di diazonio che viene copulato con diverse aniline a seconda del cromoforo desiderato. Per quanto riguarda, invece, SF4B e SF4DIMET, essi si ottengono per reazione di metacrilazione con metilmetacrilato rispettivamente da SF4-1OH e SF4A.



*figura 3.2 - Schema di sintesi del sistema SF4*

### 6.2.1 Sintesi 2-(4-amminofenil)-5-(4-piridil)-1,2,4-triazolo [3,4-b]-1,3,4 tiadiazolo (Anilina SF4)

3.000 grammi di 4-ammino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazolo-3-tiolo 97 % (15.06 mmol, PM=193.25 g/mol) sono posti in una beuta da 250 mL assieme a 2.065 grammi di acido 4-amminobenzoico al 99 % (15.06 mmol, PM=137.14 g/mol). Al tutto vengono aggiunti 75 grammi di acido polifosforico. La beuta viene riscaldata per 5 ore su un piastra a 200 °C sotto agitazione.

Trascorso il periodo di reazione, il contenuto della beuta viene versato in un becker contenente 200 mL di acqua e ghiaccio. Si ha una sospensione di colore giallo/verde; ovviamente la presenza di prodotti di idrolisi dell'acido polifosforico impartisce alla soluzione un pH fortemente acido, quindi l'ammino-gruppo è in forma protonata. Per

deprotonare l'ammino-gruppo bisogna portare la soluzione a  $\text{pH} \approx 5$ ; ciò viene fatto aggiungendo molto lentamente una soluzione concentrata di NaOH. Al variare del pH la sospensione vira al verde chiaro. Il solido precipitato viene filtrato sottovuoto e lavato con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Una volta filtrato e lavato su filtro abbondantemente con acqua, viene seccato in stufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  per un giorno. Esso si presenta colore verde scuro e all'osservazione al microscopio ottico si presenta in forma di microcristalli verdi. Mp:  $165\text{ }^\circ\text{C}$ . Resa: 85 %.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  6.220 ppm (s, 2H); 6.69 ppm (d, 2H,  $J=8.2$  Hz); 7.70 ppm (d, 2H,  $J=8.8$  Hz); 8.20 ppm (d, 2H,  $J=5.8$  Hz); 8.78 ppm (d, 2H,  $J=5.8$  Hz).

### **6.2.2 Sintesi del 2-{4-[4-(N,N-di-2-idrossietilammino)fenilazo]fenil} - 5 - (4 - piridil)-1,2,4 - triazolo [3,4 - b] - 1,3,4 - tiadiazolo (SF4A)**

Si pesano 1.500 grammi di anilina SF4 (5.096 mmol, PM= 294.358 g/mol) e si mettono in una beuta di 100 mL con circa 20 mL di acqua, ottenendo una sospensione acquosa. La beuta viene immersa in un bagno di ghiaccio e acqua e si aspetta finché il contenuto della beuta non arrivi a una temperatura compresa tra  $0^\circ$ - $4^\circ$  C. Si aggiungono 1.3 mL di acido cloridrico concentrato e la sospensione acquosa diventa marrone. Sotto continua agitazione, si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione acquosa contenente 0.385 g di  $\text{NaNO}_2$  (5.555 mmol, PM = 68.995 g/mol). Si fa reagire il tutto per 40 minuti. Quindi si versa il contenuto della beuta in un becker contenente una soluzione formata da 1.430 g di acetato di sodio, 0.923 g N,N-di-(2-idrossietil)anilina (5.096 mmol, PM=181.20 g/mol), 50 mL di acqua e 150 mL di etanolo. Immediatamente precipita un solido rosso molto fine. Si filtra tutto sotto vuoto e si ricristallizza da DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ . Resa: 53 %. Mp:  $297\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  3.58 ppm (m, 8H); 4.83 ppm (s, 2H); 6.87 ppm (d, 2H,  $J=9.2$  Hz); 7.79 ppm (d2H,  $J=9.4$  Hz.); 7.93 ppm (d, 2H,  $J=8.8$  Hz); 8.18-8.26 ppm (m, 4H); 8.84 ppm (d, 2H,  $J=6.4$  Hz).

### **6.2.3 Sintesi del 2 - {4 - [4-(N-2-idrossietil - N - metilammino) fenilazo] fenil} - 5 - (4 - piridil) -1,2,4 - triazolo [3,4 - b] - 1, 3, 4 - tiadiazolo (SF4 - 1OH)**

4.0 grammi di anilina SF4 (13.58 mmol, PM= 294.358 g/mol) sono posti in una beuta da 100 mL; si aggiungono circa 50 mL di acqua, ottenendo una sospensione acquosa. La beuta viene messa in un bagno di ghiaccio e acqua e si aspetta finché il contenuto della beuta non arrivi a una temperatura compresa tra i  $0^\circ$ - $4^\circ$  C. Si aggiungono 3.3 mL di acido cloridrico e la sospensione acquosa diventa marrone. Sotto continua agitazione si aggiunge goccia a goccia una soluzione acquosa contenente 0.974 grammi di  $\text{NaNO}_2$

(14.11 mmol, PM= 68.995 g/mol). Si fa reagire il tutto per 40 minuti. Quindi si versa il contenuto della beuta in un becker contenete una soluzione 3.81 grammi di acetato di sodio, 2.005 g N-metil-N-(2-idrossietil)anilina (13.26 mmol, PM=151.20g/mol), 50 mL di acqua e 100 mL di etanolo. Precipita subito un solido rosso molto fine. Si filtra tutto sotto vuoto e si ricristallizza da DMF/H<sub>2</sub>O. Mp: 287 °C. Resa: 58 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.07 ppm (s, 3H); 3.55 ppm (m, 4H); 4.80 ppm (s, broad, 1H); 6.84 ppm (d, 2H J=9.2 Hz); 7.80 ppm (d, 2H, J = 8.8 Hz); 7.93 ppm (d, 2H, J = 8.4 Hz); 8.18-8.26 ppm (m, 4H); 8.83 ppm (d2H, J = 5.0 Hz).

#### **6.2.4 Sintesi del 2-{4-[4-(N – metaacriloilossietil –N-metilammino)fenilazo] fenil} – 5 – (4 –piridil)-1,2,4 – triazolo [3,4 – b] – 1,3,4 – tiadiazolo (SF4B)**

4.000 grammi di SF4-1OH (8.762 mmol, PM=456.54 g/mol) sono sciolti in 16 mL di piridina in una beuta con il tappo SVL, a questi si aggiungono 0.0630 grammi di N,N-dimetilamminopiridina che funge da catalizzatore. La beuta è posta in un bagno di acqua e ghiaccio sotto continua agitazione. Si aggiungono lentamente 1.7 mL di anidride metacrilica (11.39 mmol, PM= 154.17 g/mol). Tappata la beuta, si lascia a reagire sotto continua agitazione per tutta la notte al riparo dalla luce in quanto l'anidride metacrilica è fotosensibile. La miscela di reazione viene versata in un becker contenente 100 mL di acqua; si ha precipitazione di un solido rosso che viene filtrato sotto vuoto, recuperato, lavato abbondantemente con acqua. La purificazione del prodotto di reazione viene fatta tramite cromatografia su colonna. Il solido recuperato e disciolto in cloroformio viene caricato in colonna, usando come fase stazionaria gel di silice e come fase mobile una miscela cloroformio/metanolo al 2 % in volume di metanolo. La purezza del prodotto recuperato dalla colonna è confermata da analisi su lastre TLC. La soluzione del cromoforo viene versata in un becker contenete n-esano e precipita un solido cristallino di colore rosso. Mp: 203 °C. Resa: 20 %. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.80 ppm (s, 3H); 3.01 ppm (s, 3H); 3.65 ppm (t, 2H, J=5.8 Hz); 4.26 ppm (t, 2H, J=5.4 Hz); 5.46 ppm (s, 1H); 5.96 ppm (s, 1H); 6.67 ppm (d, 2H, J=9.0 Hz); 7.77 ppm (d, 2H, J=9.3 Hz); 7.85 ppm (d, 2H, J=8.1 Hz); 7.92 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 8.19 ppm (d, 2H, J= 4.2 Hz); 8.74 ppm (d, 2H, J= 4.2 Hz).

#### **6.2.5 Sintesi 2-{4-[4-(N,N-dimetacriloilossietilammino)fenilazo]fenil}–5–(4 – piridil)-1,2,4– triazolo [3,4 – b] –1,3,4–tiadiazolo (SF4DIMET)**

3.222 grammi di SF4A ( 6.6 mmol, PM= 486.25 g/mol) sono messi a reagire con 2.656 grammi ( 17.2 mmol, PM=154.17 g/mol) di anidride metacrilca e 0.0475 grammi di

N,N-dimetilamminopiridina ( 4.0 mmol, PM=122.17 g/mol) in 16 mL di piridina anidra. La procedura di sintesi è del tutto analoga a quella descritta nel paragrafo 6.2.4. Mp: 203 °C. Resa: 18 %. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.813 ppm (s, 6H); 3.683 ppm (t, 4H, J=5.7 Hz); 4.268 ppm (t, 4H, J=5.7 Hz); 5.472 ppm (s, 2H); 5.979 ppm (s, 2H); 6.770 ppm (d, 2H, J = 9.3 Hz); 7.768 – 7.944 ppm (m, 6H); 8.173-8.193 ppm (m, 2H); 8.725 ppm (d, 2H, J=4.8 Hz).

#### **6.2.6 Sintesi del poliuretano del cromoforo SF4A (PUSF4)**

0.413 grammi di SF4A (PM= 486.526 g/mol) e 0.951 mL di toluene-2,4-diisocianato (PM= 174.16, ρ=1.214 g/mL), precedentemente distillato, insieme a 4 mL di N-metil-2-pirrolidone anidro vengono messi in un pallone a pera da 50 mL munito di refrigerante. Si riscalda a T=120 °C sotto azoto per 4 ore. Alla fine del tempo di reazione, il contenuto del pallone, diventato un liquido viscoso, viene versato in un becker contenente 100 mL di metanolo e, così, precipita un solido rosso che è recuperato tramite filtrazione sotto vuoto e purificato attraverso dissoluzione in DMF e riprecipitazione in 100 mL di metanolo. Infine, il polimero ottenuto viene recuperato tramite filtrazione sotto vuoto, lavato abbondantemente in metanolo e seccato in stufa per due giorni a 100 °C. Resa: 85 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) conferma la struttura ipotizzata.

Analisi elementare per (C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>n</sub>: *teorica*: C 59.99, H 4.27 N 21.20 %; *sperimentale*: C 59.08, H 4.35, N 21.11 %.

#### **6.2.7 Sintesi del copolimero metilmetacrilato e SF4B al 10 % (PMASF4 10)**

0.500 grammi di SF4B (PM= 493.38 g/mol) e 0.97 mL di metilmetacrilato (MMA) (PM=100.12 g/mol, ρ = 0.936 g/mL ) vengono sciolti in una fiala di vetro in 5 mL di piridina anidra, aggiungendo 0.016 grammi di α, α'-azoisobutirronitrile (AIBN) (0.10 mmol) che ha la funzione di iniziatore radicalico. Dopo cicli alternati di congelamento-vuoto-azoto-scongelo, la fiala è chiusa sotto vuoto e, dopo l'attivazione dell'iniziatore alla temperatura di un bagno d'acqua calda, è messa a reagire in stufa a 80 °C per 3 giorni. Passato questo tempo, la fiala viene rotta e il prodotto di reazione, che è un liquido viscoso, ripreso con piridina, viene precipitato in metanolo. Quindi il precipitato formato è recuperato e sciolto in piridina, è filtrato su setto poroso per allontanare il vetro eventualmente presente. Infine il tutto è versato in becker contenete 100 mL di metanolo sotto continua agitazione, ottenendo un solido rosso che è purificato tramite dissoluzione in 20 mL di DMF e precipitazione in 100 mL di

metanolo. Dopo recupero tramite filtrazione sotto vuoto, il polimero viene fatto seccare in stufa per due giorni a 100 °C. Resa: 82 %. L'analisi al  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) mostra che la percentuale di cromoforo presente nel copolimero è 8 %.

### **6.2.8 Sintesi del copolimero metilmetacrilato e SF4B al 20 % (PMASF4 20)**

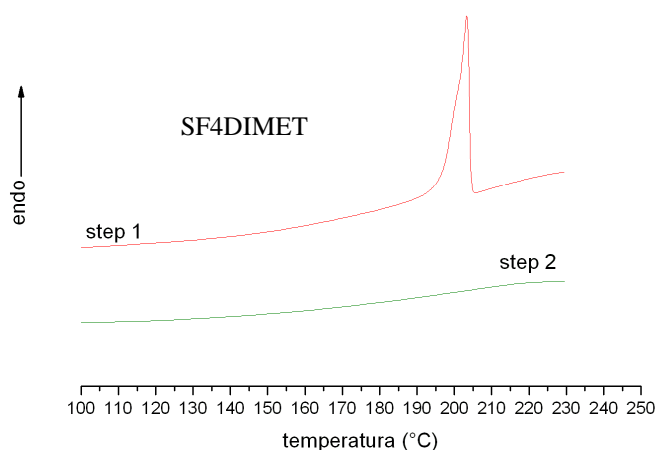
La procedura di sintesi è del tutto analoga a quella descritta nel paragrafo 6.2.7 per il PMASF4 10 ovviamente si è usata una percentuale in moli del cromoforo del 20 %. Resa: 80 %. L'analisi al  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) mostra che la percentuale di cromoforo presente in matrice polimerica è del 18 %.

### **6.3 Caratterizzazioni chimico – fisiche dei cromofori**

I cromofori sintetizzati sono stati caratterizzati con tecnica DSC.

Entrambi i termogrammi di SF4-1OH e SF4A mostrano un picco endotermico di fusione molto stretto, indice della purezza dei campioni, ma subito dopo la fusione si ha decomposizione. In particolare, per il cromoforo SF4-1OH il picco si osserva alla temperatura di 282 °C, mentre per il cromoforo SF4A a temperatura più alta, a 297 °C, concordemente colla possibilità, nel secondo caso, di formare un maggior numero di legami a idrogeno intramolecolari .

In figura 6.2 è riportato il termogramma DSC relativo al cromoforo dimetacrilato SF4DIMET. In questo caso il campione, portato a fusione, è stato raffreddato e nuovamente riscaldato fino a  $T > T_f$ . Si osserva che, una volta fuso (temperatura di fusione attorno ai 203 °C ), il campione non ricristallizza più. Questo è deducibile sia dal profilo della curva in fase di raffreddamento sia durante il secondo riscaldamento in cui non sono presenti picchi endotermici relativi alla fusione. Ciò è dovuto, probabilmente, ad una parziale reticolazione del composto. A conferma di quanto esposto, sul campione, dopo i tre “steps” termici, sono state fatte prove di solubilità in cloroformio. A differenza del “tal quale”, il campione sottoposto al trattamento termico sopra descritto risulta poco solubile in cloroformio, in accordo con l'ipotesi di parziale reticolazione.



*figura 6.2- Termogramma DSC del cromoforo SF4DIMET relativo ai due “steps” di riscaldamento*

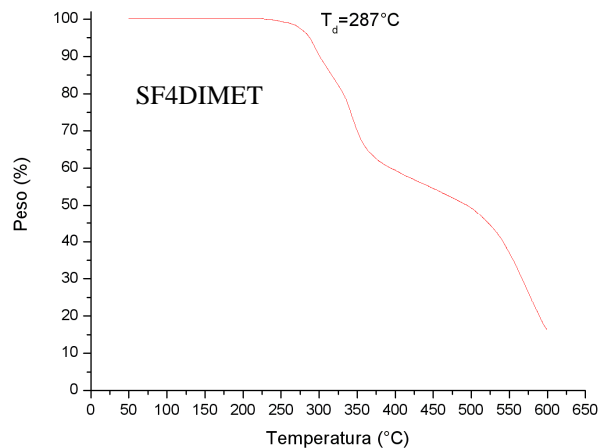
Dal cromoforo SF4DIMET, non sottoposto ad alcun processo di reticolazione e sciolto in cloroformio è possibile ottenere attraverso la tecnica dello spin-coating film amorfi trasparenti (come mostrato in figura 6.3). In questo caso, ovviamente, il film è completamente solubile in cloroformio data la totale assenza di reticolazione.



*figura 6.3-Film amorfo del cromoforo SF4DIMET su supporto di vetro*

La stabilità termica dei cromofori è stata valutata mediante analisi termogravimetrica condotta in aria. I cromofori presentano una buona stabilità termica con temperatura di decomposizione (definita come la temperatura a cui il campione perde il 5 % in peso) superiore a 270 °C.

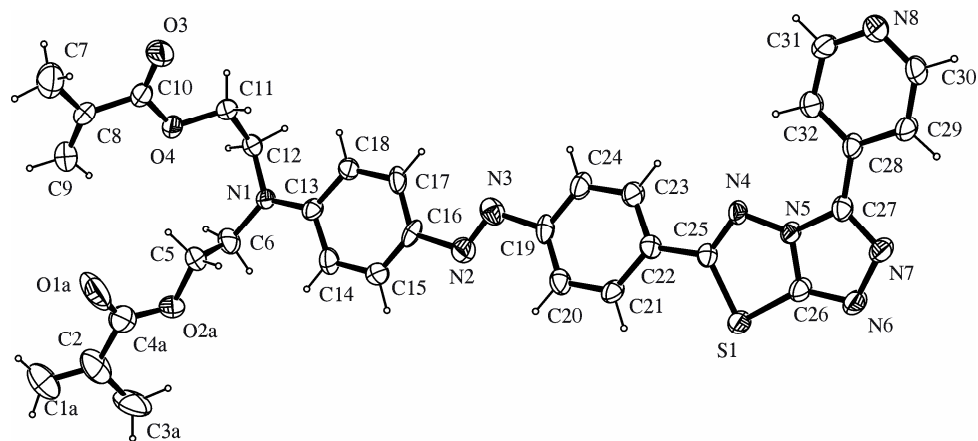




**figura 6.4- Termogramma TGA del cromoforo SF4DIMET**

Sui campioni sono stati registrati spettri UV-vis che danno indicazioni circa l'assorbimento ottico dei polimeri; questa caratterizzazione risulta importante ai fini delle misure di SHG sui polimeri e dell'utilizzo dei materiali finali nel campo delle trasmissioni ottiche.

Su un cristallo singolo del cromoforo SF4DIMET è stata effettuata l'analisi di diffrazione di RX. In tal modo è stato possibile determinare la struttura molecolare, con particolare riguardo alla conformazione del cromoforo.



**figura 6.5 - Struttura molecolare, ottenuta per via cristallografica, di SF4DIMET**

Di seguito sono riportati alcuni angoli di torsione e di legame (gradi) e distanze di legame (Å) per il cromoforo SF4DIMET. I numeri in parentesi rappresentano le deviazioni standard sull'ultima cifra significativa.

### RISULTATI CRISTALLOGRAFICI- struttura di figura 6.5

Sistema cristallino, gruppo spaziale	Triclino, P-1
Dimensioni della cella elementare	a = 7.974(6) Å, $\alpha = 74.22(7)^\circ$ b = 10.921(10) Å, $\beta = 88.76(6)^\circ$ c = 17.657(9) Å, $\gamma = 84.89(10)^\circ$
Z	2
C(13)-N(1)	1.351(8)
C(16)-N(2)	1.442(8)
N(2)-N(3)	1.212(8)
C(19)-N(3)	1.462(9)
C(25)-N(4)	1.300(8)
C(25)-S(1)	1.733(7)
C(13)-N(1)-C(12)	120.6(6)
C(12)-N(1)-C(6)	118.3(5)
C(23)-C(22)-C(25)-S(1)	-164.2(6)
C(24)-C(19)-N(3)-N(2)	175.9(7)
C(15)-C(16)-N(2)-N(3)	179.5(7)
C(13)-N(1)-C(6)	121.1(6)
C(32)-C(28)-C(27)	123.1(6)
C(29)-C(28)-C(27)	119.6(6)
C(15)-C(16)-N(2)	116.2(7)
N(3)-N(2)-C(16)	112.0(7)
N(2)-N(3)-C(19)	111.3(7)
C(29)-C(28)-C(27)	119.6(6)
C(22)-C(25)-S(1)	122.2(5)
N(4)-C(25)-C(22)	120.7(6)
N(5)-C(27)-C(28)-C(32)	-6.1(1)
C(23)-C(22)-C(25)-N(4)	12.9(1)
C(20)-C(19)-N(3)-N(2)	-7.3(1)
C(17)-C(16)-N(2)-N(3)	0.3(1)
C(16)-N(2)-N(3)-C(19)	179.1(6)

Si evidenzia una conformazione sostanzialmente coplanare di tutta la parte della molecola comprendente il sistema bis-fenilazo, l'eterociclo triazolo-tiadiazolo nonché l'anello piridinico.

In tabella sono riportati tutti i dati forniti dalle caratterizzazioni DSC, TGA e UV-vis.

	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	λ* (nm)	ε* (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
SF4-1OH	282	302	486	4.9 *10 <sup>4</sup>
SF4A	297	309	489	2.6*10 <sup>4</sup>
SF4B	203	275	462	3.0*10 <sup>4</sup>
SF4DIMET	203	287	465	3.2*10 <sup>4</sup>

\* misurato tramite tecnica UV-visibile in soluzione di N,N-dimetilformammide (SF4-1OH e SF4A) e cloroformio (SF4B e SF4DIMET)

**tabella 6.1-Caratteristiche chimico – fisiche dei cromofori**

#### 6.4 Caratterizzazioni chimico –fisiche dei polimeri

Per verificare se i polimeri sintetizzati avessero i requisiti richiesti per le applicazioni NLO, si sono effettuate analisi RX, DSC, TGA.

I polimeri, analizzati con tecnica RX, risultano tutti amorfi, mostrando il consueto spettro ad aloni diffusi.

Poiché tale condizione deve conservarsi anche dopo il *poling*, onde evitare strutturazioni e quindi compromettere la trasparenza dei materiali, si sono spettrati i campioni dopo averli sottoposti a ricottura per 1 ora, ciascuno a temperatura di 20 °C superiore alla T<sub>g</sub>. Si è osservata di nuovo in tutti i casi assenza di strutturazione. A conferma dei dati RX, si sono effettuate analisi DSC sui campioni “ricotti” che non hanno evidenziato alcun picco endotermico attribuibile alla fusione di campioni cristallini.

Invece, l'analisi DSC sui polimeri non ricotti ha evidenziato le seguenti temperature di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>).

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
PUSF4	170	303
PMASF4 10	136	263
PMASF4 20	150	262

**tabella 6.2 –Caratteristiche termiche dei polimeri**

Nella tabella precedente, oltre alla  $T_g$ , sono riportate anche le temperature di decomposizione ( $T_d$ ) (sempre valutate in corrispondenza di una perdita di peso del 5 %). Le temperature di decomposizione sono state ottenute tramite tecnica TGA, e sono utili per valutare la stabilità termossidativa dei materiali polimerici. La differenza tra i valori  $T_d$  e  $T_g$ , per uno stesso campione, è fondamentale al fine di poter effettuare una procedura di poling (condotta intorno alla  $T_g$ ) senza degradare il materiale.

I risultati ottenuti dall'analisi tramite tecnica DSC hanno confermato il *trend* previsto per quanto riguarda i polimeri contenenti il cromoforo SF4. Il poliuretano, probabilmente per la possibilità di formare legami di idrogeno tra le catene, ha una  $T_g$  più alta rispetto ai polimeri di addizione. Per questi ultimi, all'aumentare della concentrazione cromoforica, si osserva un incremento della temperatura di transizione vetrosa, in linea col fatto di introdurre in catena un numero mediamente maggiore di "unità rigide". Quanto detto è confermato dalle  $T_g$  dei polimeri metacrilici al 10 % e 20 % in moli di cromoforo.

Sui materiali sintetizzati sono state misurate le densità attraverso la tecnica della flottazione. Dalla densità, nota l'unità monomerica e, nel caso dei copolimeri, la percentuale in moli delle due unità monomeriche, è stato possibile ricavare il numero di unità cromoforiche per unità di volume (tabella 6.3). Questi dati sono importanti, come si vedrà in seguito, per correlare la diversa attività NLO misurata per i polimeri alla quantità di cromoforo realmente presente.

In tabella 6.3 sono riportati anche i valori di viscosità inerente dei polimeri.

	$\eta^{inh}$ (dL/g)	$d^*$ (g/cm <sup>3</sup> )	N (10 <sup>20</sup> molec/cm <sup>3</sup> )
PUSF4	0.10*	1.335	12
PMASF4 10	0.10 <sup>#</sup>	1.231	4
PMASF4 20	0.13 <sup>#</sup>	1.264	8

\*misure eseguite in soluzione di N-metil-2-pirrolidone a 25 °C

<sup>#</sup>misure eseguite in soluzione di cloroformio a 25 °C e ad una concentrazione di polimero pari a 0.154 g/dL

\*misure eseguite a 25 °C tramite tecnica della flottazione in sospensioni di tetracloruro di carbonio/n-eptano

***tabella 6.3- Caratteristiche chimico -fisiche dei polimeri***

Sul cromoforo SF4A sono state fatte misure di attività NLO del secondo ordine attraverso la tecnica EOAM, eseguite al Politecnico di Kaiserslautern (Germania) dal

gruppo di ricerca del professore Kuball. Come si può osservare dalla tabella 6.4, il valore di  $\mu_g\beta_0$  per questo cromoforo è maggiore rispetto a quello del DMANS (4-dimetilammino-4'-nitrostilbene) ( $(\mu_g\beta_0)^{\text{DMANS}} = 659 \cdot 10^{-48} \text{ esu}$ ) (vedi capitolo 4).

	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\mu_g\beta_0$ ( $10^{-48}$ esu)
SF4A	468	776

**tabella 6.4 - Attività NLO del cromoforo SF4A ottenuta tramite tecnica EOAM in soluzione di 1,4-diossano**

### 6.5 Caratterizzazioni NLO dei polimeri

Allo scopo di misurare le proprietà NLO dei polimeri sintetizzati, si sono effettuate, in collaborazione con il gruppo di ricerca del prof. Casalboni dell'Università degli Studi di Roma di Tor Vergata, misure di generazione di seconda armonica.

Il materiale, ridotto in film sottile, viene sottoposto all'operazione di *poling*, attraverso l'applicazione di un campo elettrico come già descritto nel capitolo 2 e, poi, fatto attraversare da una radiazione di una certa lunghezza d'onda. In particolare si è utilizzato un laser Nd<sup>3+</sup>YAG (ittrio-alluminio-granato) che, grazie all'accoppiamento con una cella Raman a metano, opera ad una lunghezza d'onda di 1368 nm cui corrisponde una seconda da armonica di 684 nm. I film sono stati ottenuti sciogliendo i campioni in piridina ed effettuando la deposizione mediante *spin-coating* operante a 1000 rpm per 60 secondi e successivamente a 2000 rpm a 20 secondi. Gli spessori dei film, misurati con profilometro sono compresi fra i 200 – 400 nm.

Nella tabella 6.5 sono riportati i voltaggi e il tempo di *poling* a cui sono stati sottoposti i campioni.

	d.d.p. (KV)	tempo (m)
PUSF4	4.5	10
PMASF4 10	6	30
PMASF4 20	6	60

**tabella 6.5 - Dati relativi all'operazione di poling**

Lo strumento per la misura SHG è stato calibrato con un cristallo di quarzo per cui sono note le proprietà NLO ( $d_{11} = 0.335 \text{ pm/V}$ ).<sup>[126]</sup>

Quando un'onda investe un materiale NLO-attivo, si generano onde a diverse frequenze. Avendo queste onde velocità di propagazione differenti, possono verificarsi fenomeni di interferenza distruttiva, cosa che può accadere nel caso in cui l'onda fondamentale e la seconda armonica sono sfasate l'una rispetto all'altra. Questa differenza di fase è causa di un'attenuazione nella generazione del segnale di seconda armonica (SHG).

Allora, affinché il segnale SHG sia efficace, deve verificarsi la cosiddetta condizione di *phase matching* o adattamento di fase (vedi capitolo 2). In altri termini, non deve esistere alcun sfasamento tra la prima e la seconda armonica.

Le misure NLO vengono riportate in funzione di due grandezze: il parametro d'ordine ( $\Phi$ ) e il coefficiente di generazione di seconda armonica ( $d_{33}$ ).

$\Phi$  rende conto del grado di orientamento raggiunto col *poling*. Il suo valore può variare tra zero, che corrisponde a sistemi completamente isotropi, e uno, che è associato a sistemi completamente ordinati.

L'orientamento che si determina col *poling* produce una variazione dello spettro di assorbimento del polimero. In particolare, ammettendo che l'orientamento conseguente il *poling* renda la molecole meno libere di seguire le oscillazioni del campo ottico di una radiazione della quale si voglia misurare l'assorbimento, si osserva, per campioni polati, una diminuzione di assorbanza.

E' bene precisare che il grado di orientamento raggiunto col *poling* non dipende, esclusivamente, dalle caratteristiche del materiale, bensì anche dalle caratteristiche e dalla dinamica di *poling*.

Nella tabella 6.6 sono riportati i valori misurati di  $\Phi$  e di  $d_{33}$  dei polimeri così come i valori degli indici di rifrazione che servono per valutare i  $d_{33}$ .

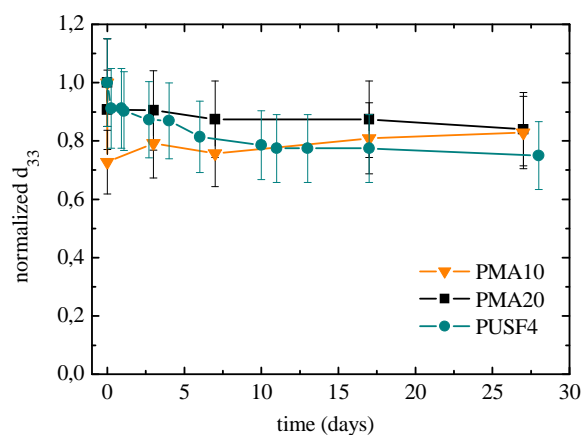
	$T_{\text{poling}}$	n (1368 nm)	n (684 nm)	$\Phi$	$d_{33}$
PUSF4	150	1,75	1.84	0.26	11
PMASF4 10	125	1,57	1.61	0.29	7.4
PMAS4 20	140	1,64	1.70	0.33	11.5

**tabella 6.6 - Caratteristiche NLO dei polimeri**

Il più basso  $\Phi$  per i polimeri del sistema SF4 si osserva per il PUSF4; questo va relazionato a tre fattori:

- la maggiore concentrazione di residui cromoforici nella catena polimerica;
- la presenza di legami a ponte di idrogeno;
- il doppio ancoraggio del monomero alla catena polimerica che influisce in maniera negativa sulla mobilità molecolare all'interno della matrice.

Inoltre, il PMASF4 10, pur avendo un parametro d'ordine maggiore rispetto al PUSF4, ha un  $d_{33}$  minore: la cosa è spiegabile in base alla bassa concentrazione di cromoforo nel copolimero. Per quanto riguarda, invece, il confronto tra il poliuretano e il polimetacrilato al 20 %, i loro valori di  $d_{33}$  sono molto simili. Essendo, tuttavia, il parametro d'ordine di PUSF4 minore rispetto a quello di PMASF4 20, la giustificazione di tale comportamento deve essere cercata nel maggior numero di molecole per unità di volume che si riscontra nel caso del poliuretano e che sarebbe capace di compensare la differenza di parametro d'ordine tra i due sistemi, portando a valori simili del coefficiente di generazione di seconda armonica. Per i tre polimeri sono, poi, state fatte misure di stabilità temporale del poling in funzione del tempo alla temperatura di 80 °C. Dal grafico di figura 6.6 ci si rende conto che i tre sistemi hanno tutti una buona stabilità e, anzi, che, entro l'errore sperimentale, non ci sono grosse differenze, aggirandosi i  $d_{33}$ , dopo 28 giorni, tra il 75 % e l'85 % dei loro originari valori al tempo  $t=0$ . In realtà, un simile comportamento è piuttosto inaspettato nel caso dei polimetacrilati per i quali, generalmente, non si riscontrano elevate stabilità temporali del poling.<sup>[127]</sup>



**figura 6.6 -  $d_{33}$  normalizzato ( $d_{33}(t)/d_{33}(t=0)$ ) in funzione del tempo. Temperatura di invecchiamento 80 °C**

## **6.6 Prove di reticolazione sotto procedura di poling per film del cromoforo SF4DIMET**

Come già esposto in precedenza, dal cromoforo SF4DIMET, mescolato con benzoilperossido al 2 % in peso, si è cercato di ottenere i sistemi reticolati di cui abbiamo parlato nel capitolo 2. Benché sistemi di questo tipo, sciolti in cloroformio, diano origine a film amorfi capaci di rimanere tali per lunghi periodi (circa un mese), la cristallizzazione del campione in seguito al riscaldamento necessario all'operazione di poling è un processo inevitabile. Per ovviare al problema, si è deciso di mescolare il cromoforo SF4DIMET con SF4B, rinunciando a elevati gradi di reticolazione coll'intento di ostacolare la cristallizzazione senza, però, diluire il cromoforo, introducendo unità NLO-inattive. Tuttavia, probabilmente a causa delle strette analogie tra la struttura di SF4DIMET e SF4B, la cristallizzazione avviene. Si è, così, pensato di usare un composto triacrilato commerciale, il tris[2-(acriloilssi)-etil]isocianurato, fino ad arrivare a miscele costituite dal 50 % in peso di cromoforo e dal 48%, sempre in peso, di triacrilato. Una volta preparati i film per spin-coating da soluzioni di cloroformio dei due reticolanti e dell'iniziatore (benzoilperossido), si sono effettuate prove di poling e reticolazione in contemporanea che non hanno portato a risultati esaltanti. Inoltre, quando si usano grosse concentrazioni di triacrilato e per effetto termico durante il poling si ha l'opacizzazione del film, è difficile distinguere tra cristallizzazione e una possibile separazione di fasi.

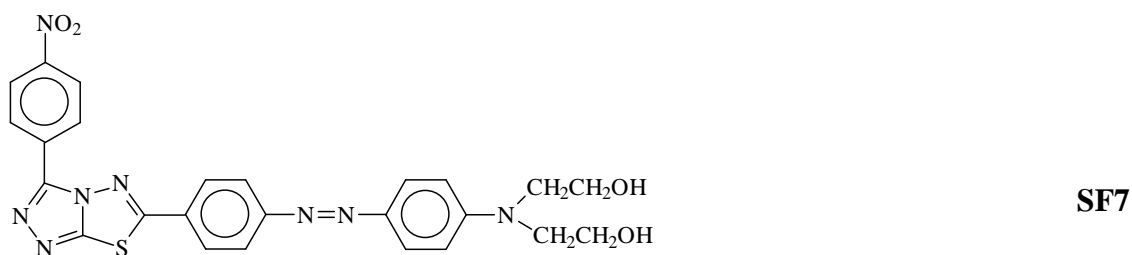
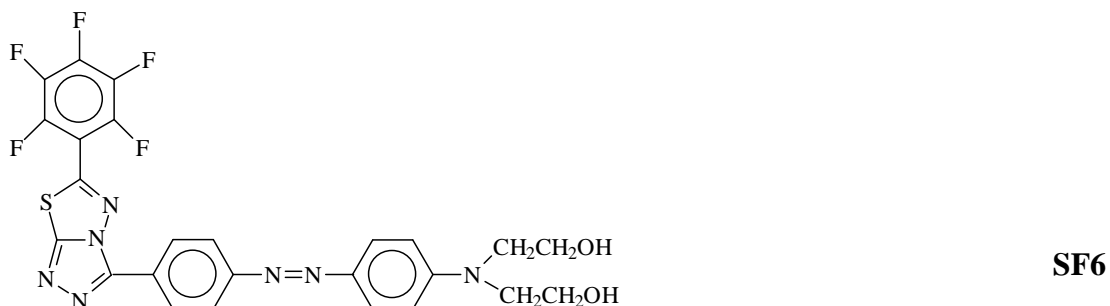
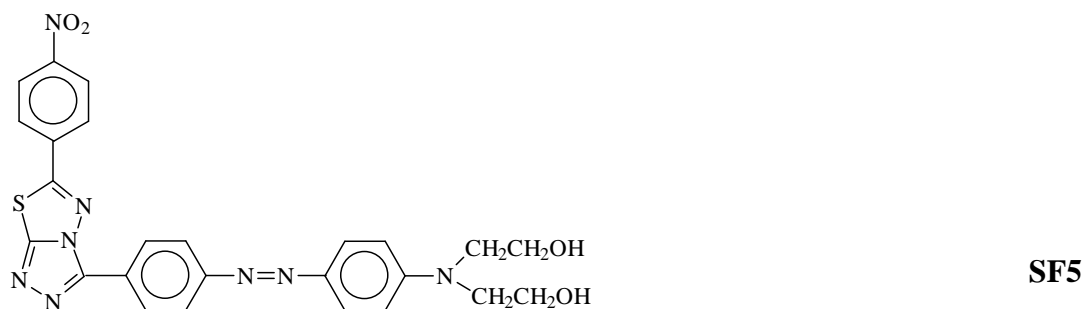


## Capitolo 7

### Cromofori triazolo-tiadiazolici e polimeri derivati

#### 7.1 Aspetti Generali

Spinti dai risultati ottenuti col cromoforo SF4, si è deciso di continuare a lavorare sui sistemi triazolo-tiadiazolici. Si sono, così, realizzati i cromofori denominati SF5, SF6, SF7 mostrati nella figura 7.1.



*figura 7.1 - Strutture dei cromofori SF5, SF6 e SF7*

Anche in questo caso valgono, infatti, le considerazioni sviluppate per SF4 in cui l'elevata concentrazione di eteroatomi, in particolare azoto e zolfo, incrementa il potere elettroneficiente del triazolo-tiadiazolo.<sup>[27,122]</sup> Ancora la "rigidità" connessa alla natura del bicyclo ha influenza sulla planarità del sistema e, quindi, sulle prestazioni ottiche non lineari così come il pendaglio laterale, non più un residuo piridinico, ma un nitro o pentafluorofenile, agisce sulla forma dei cromofori, ostacolandone l'accoppiamento

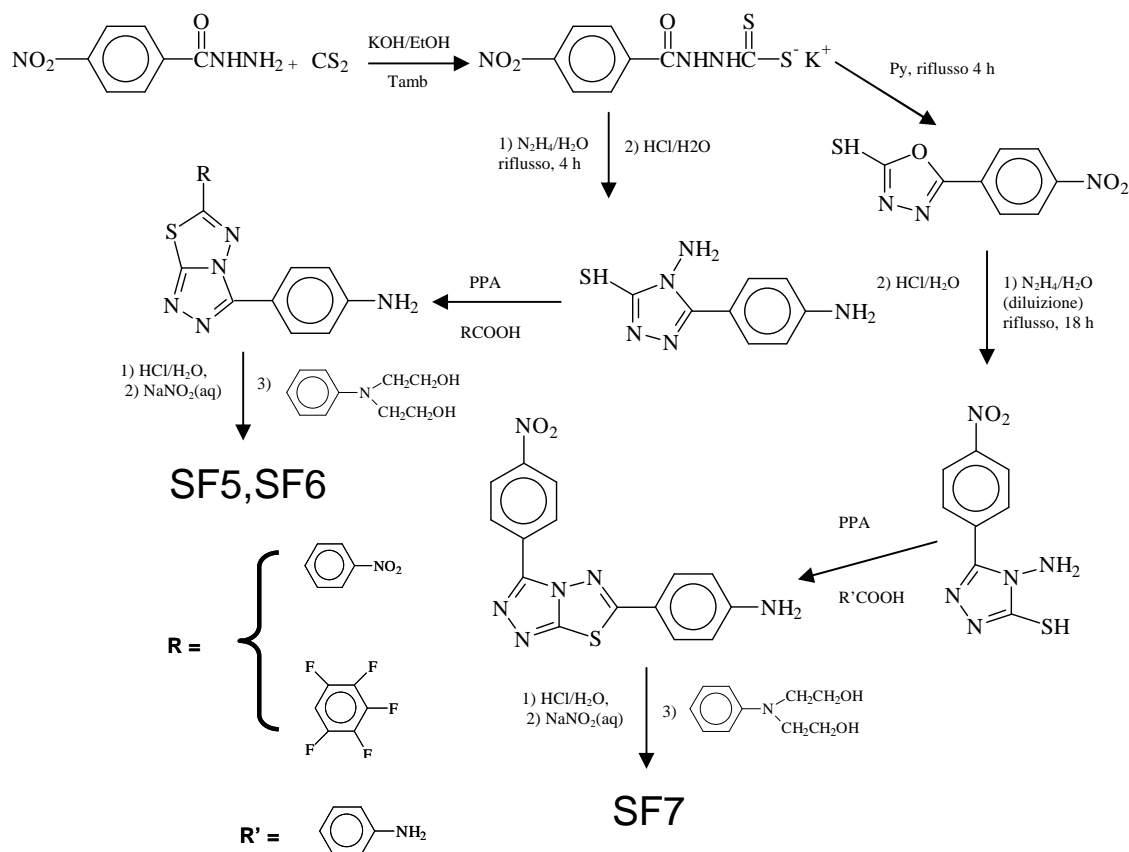
antiparallelo che è causa della perdita dell'attività non lineare macroscopica.<sup>[21, 123]</sup> Si è così deciso non solo di preparare cromofori con diversi gruppi elettron-attrattori legati al triazolo-tiadiazolo, ma anche di variare l'architettura molecolare costruendo cromofori collo stesso gruppo elettron-attrattore una volta legato al triazolo del biciclo, un'altra al tiadiazolo.

Importanti linee guida, in tal senso, sono stati i calcoli teorici effettuati dal Prof. Peluso dell'Università di Salerno (vedi tabella 7.1) che mostrano attività ottiche non lineari più elevate per i cromofori aventi il gruppo elettron-attrattore legato al triazolo ovvero in posizione 5 del biciclo.

<b>Cromoforo</b>	$\mu\beta$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)	$\mu\beta/(\mu\beta)_{\max}$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)
SF5	1031.81	0.35
SF6	582.33	0.20
SF7	2949.13	1

*tabella 7.1 - Attività NLO teoriche*

Così, per uno stesso cromoforo, si sono realizzati due diversi isomeri (SF5 e SF7), entrambi contenenti il nitrofenile come gruppo elettron-attrattore, ma legato, una volta al tiadiazolo e, un'altra, al triazolo. I dati sperimentali, ottenuti tramite misure EFISH ed EOAM, confermano quanto previsto teoricamente, offrendo una valida giustificazione agli sforzi sintetici fatti per il cromoforo SF7 per cui può verificarsi la riduzione del nitrogruppo ad opera dell'idrazina come mostrato nel seguente schema di sintesi.<sup>[124, 125]</sup>



**schema 7.1 - Sintesi dei cromofori SF5, SF6, SF7**

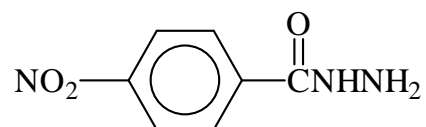
D'altra parte, diluizioni eccessive portano a reazioni incomplete. Solo uno studio sistematico delle condizioni operative ha permesso di arrivare alla sintesi di SF7 con buone rese.

Oltre al fatto che i gruppi elettron-accettori (nitrofenile e pentafluorofenile) da noi scelti sono notoriamente tra i più forti,<sup>[5]</sup> la sostituzione dell'idrogeno col fluoro, nel caso del pentafluorofenile, diminuisce i problemi di perdita ottica riscontrabili per i materiali NLO-attivi di natura organica, inseriti nei modulatori elettro-ottici, per i quali l'assorbimento a lunghezze d'onda tipiche delle telecomunicazioni ottiche, che è causa dell'attenuazione del segnale ottico (vedi introduzione e capitolo 2), dipende, in parte, dagli assorbimenti associati agli "overtone" vibrazionali dei gruppi NH, CH e OH.<sup>[18]</sup>

Una volta ottenuti e caratterizzati i cromofori, si è proceduto alla preparazione dei relativi poliuretani come già fatto per gli altri sistemi NLO-attivi realizzati in questo lavoro di tesi.

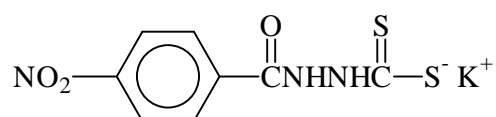
## 7.2 Sintesi dei cromofori SF5, SF6, SF7

### 7.2.1 Sintesi dell'idrazide dell'acido 4-nitrobenzoico



25.000 g di cloruro di p-nitrobenzoile (PM=185.560 g/mol; 0.1347 mol) sono posti in 300 mL di etanolo all'ebollizione per 1 h. La soluzione viene concentrata fino a 50 mL circa. Sono aggiunti 300 mL di acqua. Si osserva, così, precipitazione di un solido bianco cristallino a scaglie (il p-nitrobenzoato di etile) che è recuperato per filtrazione sotto vuoto e asciugato all'aria. Successivamente, tale composto viene aggiunto poco alla volta ad una soluzione all'ebollizione costituita da 200 mL di etanolo e 65.3 mL di idrazina monoidrata (PM=50.06 g/mL; 1.347 mol;  $\rho=1.032$  g/mL). La soluzione al procedere della reazione e delle aggiunte di estere etilico vira dal giallo al rosso. Si lascia all'ebollizione per 15 min dopo l'ultima aggiunta. Quindi si fa raffreddare in un bagno ad acqua. Si ottiene, così, un solido cristallino giallo. Mp: 218 °C. Resa: 70 %.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  4.624 ppm (s, 2H); 8.003 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 8.250 ppm (d, 2H, J=8.2 Hz); 10.103 ppm (s, 1H).

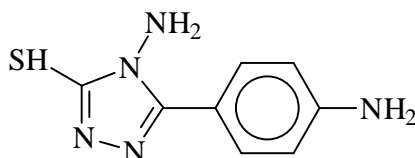
### 7.2.2 Sintesi del 2-(4-nitrobenzoidrazinacarboditioato di potassio (sale potassico K)



6.615 g di idrossido di potassio (PM=56.110 g/mol; 0.1179 mol), sciolti in 132 mL di etanolo assoluto, sono posti in un pallone SVL da 500 mL dotato di tappo insieme a 12 g di idrazide dell'acido 4-nitrobenzoico (PM=181.50 g/mol; 0.006624 mol). Quindi sono aggiunti in due volte successive 12 mL di disolfuro di carbonio (PM=76.140 g/mol;  $\rho=1.266$  g/mL; 0.19953 mol). Immediatamente si osserva formazione di un solido di colore arancio. Si aggiungono altri 97 mL di etanolo assoluto e si lascia ad agitare per una notte a temperatura ambiente. Il giorno dopo, il composto arancio è filtrato sotto vuoto, lavato sempre con etanolo assoluto freddo e asciugato tramite pompa a membrana alla temperatura di 70 °C. Alla fine, si recupera in maniera

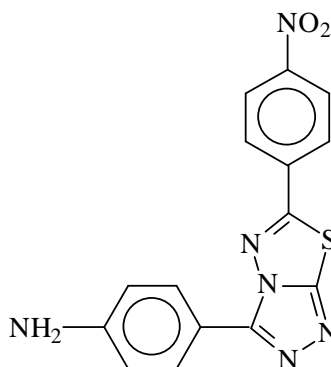
quantitativa, un solido arancio con cristalli aghiformi. I processi di decomposizione e di fusione avvengono in contemporanea alla temperatura di 155 °C. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.068 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 8.277 ppm (d, 2H, J=8.6 Hz); 9.772 ppm (s, 1H); 10.639 ppm (s, 1H).

### 7.2.3 Sintesi di 4-ammino-5-(4-amminofenil)-4H-tiol-1,2,4-triazolo-3-tiolo (NH<sub>2</sub>-triazolo)



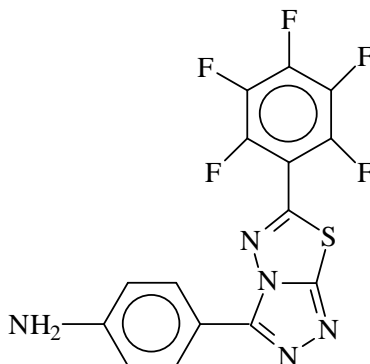
21.210 g di sale potassico K (PM=295.378 g/mol; 0.07181 mol) sono posti in 106 mL di etanolo. Sono aggiunti 37.2 mL di idrazina monoidrata. Il tutto è posto a riflusso con contabelle per 5 h. La soluzione, inizialmente rossiccia, acquista sfumature verdi. Si osserva, altresì, sviluppo di gas. Saggiando con una cartina al piombo (II) acetato, si può testare lo sviluppo, durante la reazione, di acido solfidrico evidenziata dalla deposizione su carta di un solido scuro (PbS). Trascorse 5 h di riflusso, si versa in acqua fredda e si acidifica fino a pH=5 con HCl al 37 %, ottenendo 23.829 g di un solido bianco. Dallo spettro <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) ci si rende conto che il composto ottenuto è in realtà una miscela di 5-(4-nitrofenil)-1,3,4-ossadiazolo-2-tiolo (NO<sub>2</sub>-ossadiazolo) e 4-ammino-5-(4-amminofenil)-4H-tiol-1,2,4-triazolo-3-tiolo (NH<sub>2</sub>-triazolo) nel rapporto 70:30 (come si evince dallo spettro <sup>1</sup>H-NMR). Dei 23.829 g, una piccola aliquota è investita nelle caratterizzazioni volte ad accertare l'identità e la composizione della miscela, mentre 21.775 g sono trattati a riflusso per 4 h con 40 mL di acqua e 80.6 mL di idrazina monoidrata. Trascorse le 3 h di reazione, si stacca il riflusso, si versa in acqua fredda (50 mL) e si acidifica sempre con HCl al 37 %. Si ottiene un solido bianco. Mp: 265 °C. Resa: 40 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 5.544 ppm (s, 2H); 6.413 ppm (m, 2H); 7.510 ppm (m, 2H); 13.422 ppm (s, 1H).

#### 7.2.4 Sintesi di 2-(4-nitrofenil)-5-(4-amminofenil)-1,2,4-triazolo [3,4 – b]-1,3,4 tiadiazolo (SF5-anilina)



4.000 g di NH<sub>2</sub>-triazolo (PM=207.26 g/mol; 0.01930 mol), 3.225 g di acido p-nitrobenzoico (PM= 167. 12g/mol; 0.01930 mol) e ~102 g di acido polifosforico (PPA) sono posti ad agitare in una beuta da 250 mL a pareti sottili. La temperatura della piastra è aumentata progressivamente da 100 °C fino a 200 °C nell'arco di una ventina di minuti. All'aumentare della temperatura si ottiene una pasta agitata di colore marrone. Il tutto è lasciato a 200 °C per ulteriori 5 h. Quindi, la pasta marrone è versata sotto agitazione in circa 200 mL di acqua e ghiaccio. Si ottiene, così, un solido fine di colore giallo. A tal punto, si porta il pH a 5 con una soluzione acquosa di NaOH, munendosi di un bagno acqua e ghiaccio per evitare localmente bruschi aumenti di temperatura durante la neutralizzazione. In corrispondenza del pH desiderato, si ha variazione di colore, ottenendo un solido color "mattoncino" che è recuperato, lavato con una soluzione al 10 % di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acquoso, in seguito, filtrato sotto vuoto, lavato abbondantemente con acqua e asciugato in stufa a 120 °C per 4 h. Si ottiene, così, un solido cristallino color "mattoncino". Il termogramma DSC rivela due picchi endotermici a 234 °C e a 250 °C. Resa: 83 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 5.725 ppm (s, 2H); 6.687 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 7.921 ppm (d, 2H, J=8.6 Hz); 8.220 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 8.352 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz).

### 7.2.5 Sintesi di 2-(2,3,4,5,6-pentafluoro)-5-(4-amminofenil)-1,2,4-triazolo [3,4-b]-1,3,4 tiadiazolo (SF6-anilina)



Si è usata la stessa procedura descritta in precedenza per l'SF5-anilina. La differenza sta nell'acido impiegato che, in tal caso, è l'acido 2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzoico. Anche il tempo necessario per portare la temperatura dal valore iniziale di 100 °C al valore finale di 200 °C è più alto (fino a cinquanta minuti) poiché l'acido pentafluorobenzoico sublima attorno ai 150 °C e quindi tende ad allontanarsi dall'ambiente di reazione prima ancora di reagire. Mano a mano che, invece, esso reagisce, la sublimazione non costituisce più un problema e la temperatura può essere incrementata fino a 200 °C e proseguire così la reazione. Il composto decompone senza fondere a 280 °C, comportamento questo confermato anche dall'osservazione al microscopio ottico e dall'analisi termogravimetrica. Resa: 70 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 5.710 ppm (s, 2H); 6.631 ppm (d, 2H, J=8.2 Hz); 7.817 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz).

### 7.2.6 Sintesi di 2-(4-nitrofenil)-5-{4-[4-(N,N-di-2-idrossietilammino)fenilazo]fenil}-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF5)

3.000 g di SF5-anilina (PM= 338.350 g/mol; 0.008867 mol) sono sospesi in 20 mL di acqua in una beuta a pareti sottili da 100 mL. Il tutto è posto in un bagno a ghiaccio. E' aggiunto HCl al 37 % (4.6 mL). Quindi, controllando che la temperatura non superi i 4 °C, si aggiungono goccia a goccia 0.667 g di nitrito di sodio (PM=68.995 g/mol; 0.009665 mol) sciolto nella minima quantità d'acqua. All'aggiunta di sodio nitrito la sospensione si scurisce. Passati 40 min dall'ultima aggiunta di nitrito, si versa la sospensione contenente il sale di diazonio in una soluzione contenente 5.000 g di acetato di sodio anidro sciolto nella minima quantità d'acqua e 1.607 g di N, N-di-(2-idrossietil)anilina (PM= 181.24 g/mol; 0.008867 mol). Si ottiene, così, un solido fine

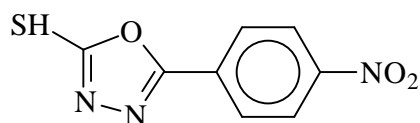
microcristallino bordeaux che è ricristallizzato da DMF/H<sub>2</sub>O. Mp: 277 °C (dec.). Resa: 46 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.569 ppm (s, 8 H); 4.845 ppm (m, 2H); 6.801 ppm (d, 2H, J=8.0 Hz); 7.698 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.858 ppm (d, 2H, J=8.6 Hz); 8.242- 8.401 ppm (m, 6H).

### 7.2.7 Sintesi di 2-(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)-5-{4-[4-(N,N-di-2-idrossietilammino)fenilazo]fenil}-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF6)

La procedura sintetica è del tutto analoga a quella precedente e così pure la purificazione. Il solido, sempre microcristallino, si presenta, di un rosso meno cupo rispetto a quanto osservato per il cromoforo SF5. Il composto mostra lo stesso comportamento a fusione della SF6-anilina. Resa: 60 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.574 ppm (s, 8H); 4.819 ppm (m, 2H); 6.831 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.727 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.885 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 8.291 ppm (d, 2H, J=8.2 Hz).

### 7.2.8 Sintesi di 4-ammino-5-(4-nitrofenil)-4H-1,2,4-triazolo-3-tiolo (NO<sub>2</sub>-triazolo)

#### Step1: Sintesi di 5-(4-nitrofenil)-1,3,4-ossadiazolo-2-tiolo (NO<sub>2</sub>-ossadiazolo)

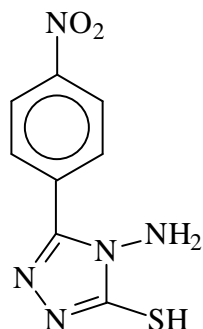


8.110 g di sale potassico K (PM=295.378g/mol; 0.02746 mol) insieme a 52 mL di piridina sono posti a riflusso per 4 h in un pallone SVL da 100 mL munito di refrigerante. Dopo pochi istanti, la sospensione si trasforma in una soluzione rossiccia e, immediatamente dopo, si osserva la formazione di un solido di colore arancio. Trascorse le 4 h, si stacca il riflusso e si versa il contenuto del pallone in 73 mL di acqua. Il solido formatosi durante la fase di riflusso in piridina si ridiscioglie in acqua, ottenendo una soluzione di acqua e piridina dalla quale, per successiva neutralizzazione con HCl al 37 % fino a pH=4, precipita un solido giallo che è filtrato, asciugato in stufa e ricristallizzato da etanolo e acqua grossomodo nel rapporto di 1:1. Nello specifico, il solido è sciolto in etanolo all'ebollizione (~100 mL). Quindi si concentra la soluzione, arrivando ad un volume di ~40 mL; a questo punto, mentre l'etanolo continua ad allontanarsi per evaporazione, si comincia ad aggiungere acqua arrestandosi prima che, per ulteriore aggiunta di acqua, si osservi precipitazione. Si ottiene, così, un solido cristallino aghiforme. Mp: 207 °C (dec.). Resa: 67 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.995 ppm (d, 2H, J=.7 Hz); 8.222 ppm (d, 2H, J=8.7 Hz). Talvolta nello spettro <sup>1</sup>H-NMR è



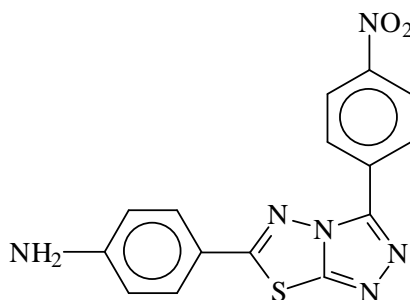
possibile osservare un picco molto slargato (broad) nell'intervallo 14-15 ppm relativo al gruppo -SH.

### Step 2: Reazione di conversione di NO<sub>2</sub>-ossadiazolo in NO<sub>2</sub>-triazolo



2.001 g di nitrofenilossadiazolo (NO<sub>2</sub>-ossadiazolo) (PM=223.211 g/mol; 0.008965 mol) sono posti a riflusso in un pallone SVL da 1 L insieme a 150 mL di una soluzione costituita da 7.2 mL di idrazina monoidrata (PM=50.06 g/mol; ρ=1.032 g/mL; 0.1484 mol) e 391 mL di acqua. Passate 10 h, si aggiungono all'ambiente di reazione altri 150 mL di soluzione di acqua e idrazina e si lascia reagire a riflusso per altre 4 h. Trascorso questo tempo, si aggiungono i rimanenti mL della soluzione e si fa rifluire per ulteriori 4 h. Quindi, si versa il contenuto del pallone in un becker da 1 L, riprendendo con acqua fredda e, dopo aver predisposto un bagno acqua e ghiaccio, si neutralizza con HCl al 37 % fino a pH=4. Si ottiene, così, un composto giallo chiaro che è filtrato e lavato con acqua. Mp: 182 °C. Resa: 46 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 5.836 ppm (s, 2H); 8.336 ppm (m, 4H); 14.162 ppm (s, 1H).

### 7.2.9 Sintesi di 2-(4-amminofenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF7-anilina)



0.900 g di NO<sub>2</sub>-triazolo (PM=237.241 g/mol; 0.003794 mol), 0.520 di acido 4-amminobenzoico (PM=137.140 g/mol; 0.003794 mol) e ~30 g di acido polifosforico (PPA) sono messi a reagire per 4 h a 200 °C, innalzando progressivamente la temperatura da 100 °C a 150 °C a 200 °C nell'arco di 20 min. Col procedere del tempo di reazione, si forma una pasta dalle tonalità verdi. Trascorse le 4 h di reazione, si fa colare la pasta in 100 mL di acqua e ghiaccio. Si ottiene, così, un solido giallo-verde. Per neutralizzazione a freddo con idrossido di sodio acquoso, si ha un viraggio all'arancio. Il solido, così ottenuto, è filtrato e lavato con una soluzione al 10 % in peso di carbonato di sodio. Dopo decantazione, si filtra sotto vuoto e si lava sul filtro con acqua ripetutamente, recuperando un solido arancio che è posto in stufa a 120 °C ad asciugare per 4 h. Mp: 249 °C (dec.). Resa: 82 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 6.250 ppm (s, 2H); 6.664 ppm (d, 2H, J=8.8 Hz); 7.670 ppm (s, 2H, J=8.8 Hz); 8.373 ppm (dd, 4H).

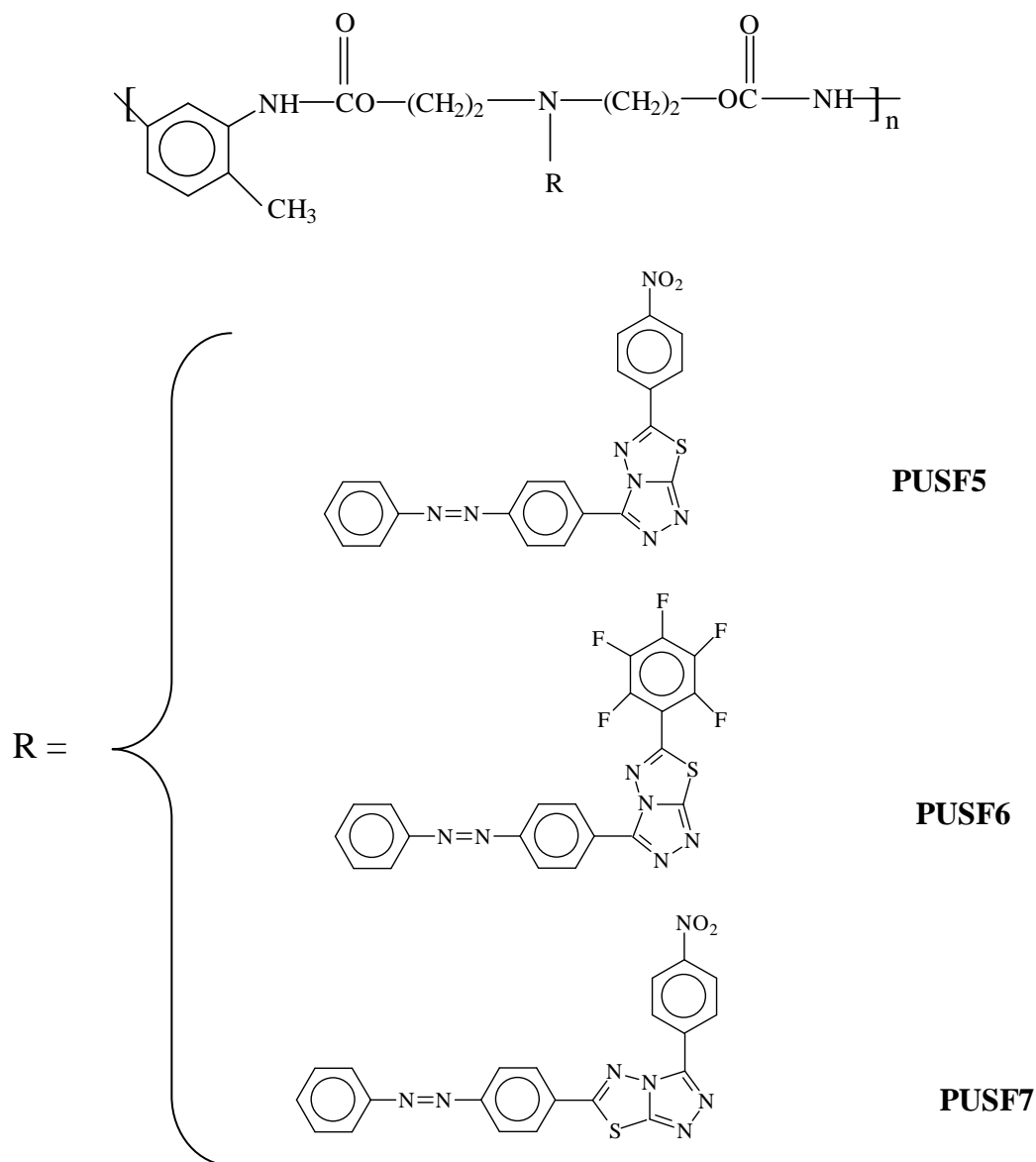
### 7.2.10 Sintesi di 2-{4-[4-(N,N-di-2-idrossietilammino)fenilazo]fenil}-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-triazolo[3,4-b]-1,3,4-tiadiazolo (SF7)

0.900 g di SF7-anilina (PM= 338.351 g/mol; 0.002660 mol) sono sospesi in 10 mL di acqua e posti in un bagno acqua e ghiaccio. E' aggiunto HCl al 37 % (0.7 mL). Quindi, goccia a goccia, stando attenti a che la temperatura non superi i 4 °C, si aggiunge una soluzione acquosa di nitrito di sodio (PM=68.995 g/mol; 0.002899 mol). Passati 40 min dall'ultima aggiunta di nitrito, si versa il sale di diazonio in una soluzione costituita da 2.658 g di acetato di sodio triidrato (PM=136.08 g/mol; 0.009368 mol) sciolto nella minima quantità di acqua e 0.497 g di N, N-di-(2-idrossietil)anilina (PM=181.24 g/mol; 0.003652 mol) sciolti nella minima quantità di etanolo. Dopo pochi istanti si ottiene un composto color "mattoncino" che è ricristallizzato da DMF/H<sub>2</sub>O, stando attenti ad usare la quantità strettamente necessaria di DMF per la dissoluzione. Alla fine si recupera per

filtrazione su buckner un solido microcristallino color “mattone” che è lavato su filtro con un po’ di etanolo ed asciugato in stufa a 120 °C per 4 h. L’analisi DSC rivela che il cromoforo comincia a decomporre senza fondere attorno a 299 °C. Questo risultato è confermato anche dall’analisi termogravimetrica. Resa: 55 %. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6): δ 3.460 ppm (m, 8H); 4.700 ppm (s, broad, 2H); 6.705 ppm (d, 2H, J=8.7 Hz); 7.625 ppm (d, 2H, J=7.8 Hz); 7.759 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 8.015 ppm (d, 2H, J=7.8 Hz); 8.293 ppm (d, 2H, J=8.7 Hz); 8.406 ppm (d, 2H, J=8.1 Hz).

### 7.3 Sintesi dei polimeri PUSF5, PUSF6, PUSF7

I polimeri PUSF5, PUSF6 e PUSF7 sono stati preparati secondo la stessa procedura. Perciò, riportiamo la sintesi di uno solo di questi, il PUSF5.



### 7.3.1 Sintesi del polimero PUSF5

0.944 g di SF5 (PM= 530.57 g/mol; 0.00178 mol), 0.310 g di toliilen-2,4-diisocianato (PM=174.16 g/mol; 0.00178 mol;  $\rho$ = 1.214 /mL), precedentemente distillato e conservato fino all'utilizzo sotto azoto, e 4 mL di N-metil-2-pirrolidone anidro sono posti in un pallone a pera da 100 mL. Il tutto è tenuto a riflusso sotto azoto per 4 h a 110 °C. Passate le 4 h, si stacca il riflusso e si versa goccia a goccia il contenuto del pallone in una soluzione 9:1 metanolo/acqua. Si ottiene un solido rosso-arancio (PUSF5) che è recuperato, asciugato in stufa e purificato attraverso dissoluzione nella minima quantità di DMF e precipitazione in metanolo/acqua nel rapporto rispettivamente 9:1. Resa: 80 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6) conferma la struttura ipotizzata.

### 7.3.2 Sintesi del polimero PUSF6

1.077 g di SF6 (PM= 575.52 g/mol; 0.00187 mol), 0.310 g di toliilen-2,4-diisocianato (PM=174.16 g/mol; 0.00187 mol;  $\rho$ = 1.214 /mL) e 4 mL di N-metil-2-pirrolidone anidro sono processati secondo quanto indicato nel paragrafo 7.3.1. Anche il recupero e la purificazione del polimero risultante PUSF6 sono analoghi. Resa: 85 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6) conferma la struttura ipotizzata.

### 7.3.4 Sintesi del polimero PUSF7

0.375 g di SF7 (PM= 575.52 g/mol; 0.0007062 mol), 0.123 g di toliilen-2,4-diisocianato (PM=174.16 g/mol; 0.0007062 mol;  $\rho$ = 1.214 /mL) e 4 mL di N-metil-2-pirrolidone anidro sono posti a reagire secondo la procedura descritta nel paragrafo 7.3.1, ottenendo il poliuretano PUSF7. Resa: 79 %. L'<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6) conferma la struttura ipotizzata.

## 7.4 Caratterizzazione dei precursori, dei cromofori e dei polimeri

I cromofori sono stati sottoposti alla caratterizzazione termica tramite analisi DSC e TGA per testarne la stabilità termica e termossidativa. Nella tabella 7.2 sono riportati i risultati di queste analisi in cui la temperatura di decomposizione ( $T_d$ ) è relativa ad una perdita in peso del 5 %.

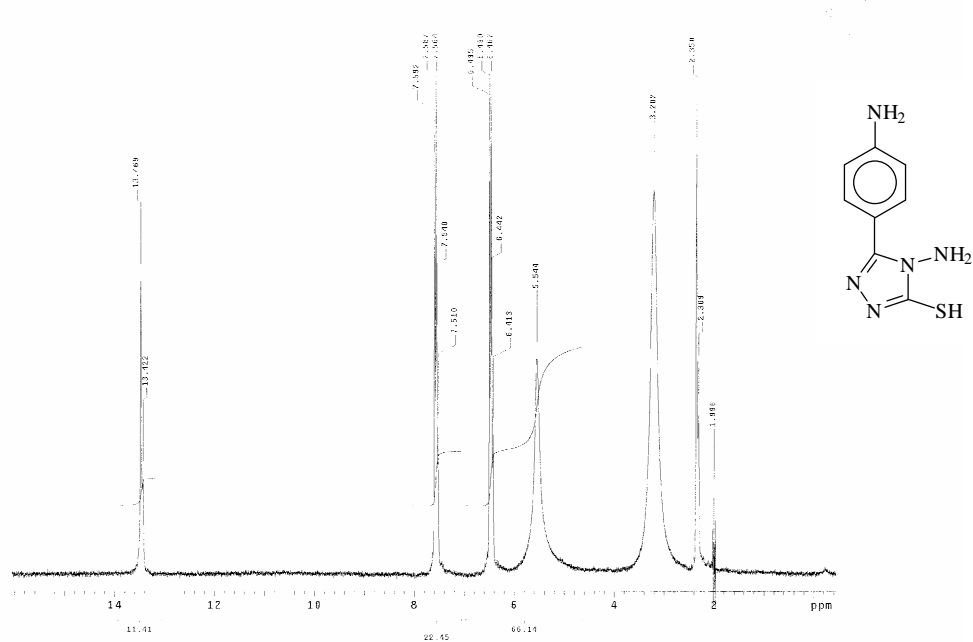
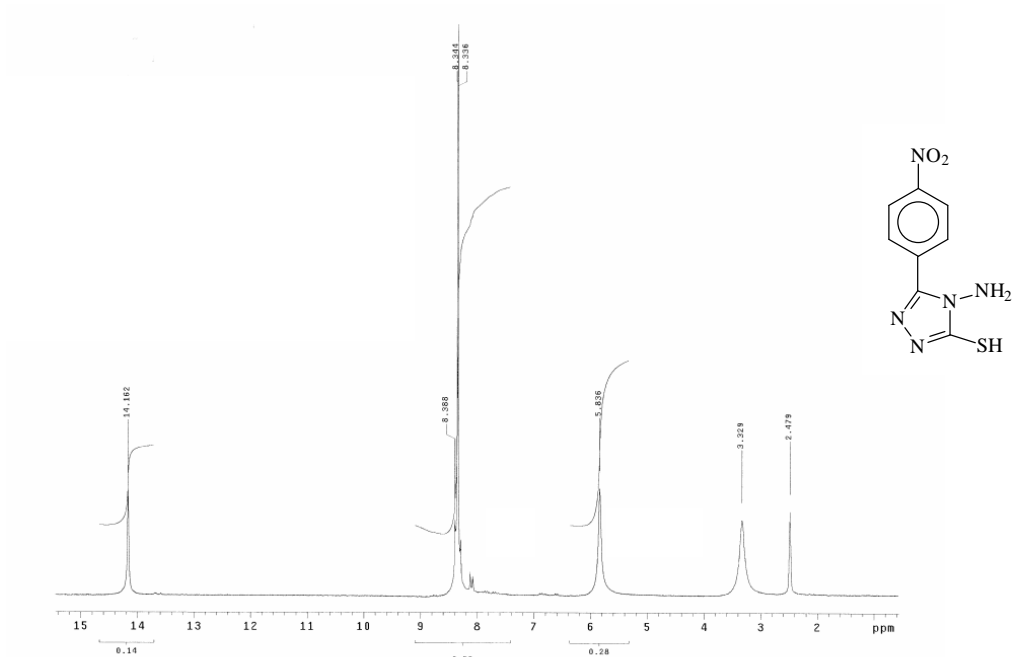
Cromoforo	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	λ* <sub>max</sub> (nm)	ε* (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
SF5	277	277	469	2.6·10 <sup>4</sup>
SF6	-	280	468	2.5·10 <sup>4</sup>
SF7	-	299	489	4.0·10 <sup>4</sup>

\*misurato tramite tecnica UV-visibile in soluzione di N,N-dimetilformamide

**tabella 7.2 - Temperature di fusione (T<sub>f</sub>) e di decomposizione (T<sub>d</sub>) dei cromofori SF5, SF6 e SF7**

Mentre nel caso dei cromofori SF6 e SF7, la decomposizione è in contemporanea colla fusione, nel caso del cromoforo SF5 il termogramma rivela un picco di fusione attorno ai 277 °C e subito dopo decomposizione ovvero i due fenomeni sono distinguibili l'uno dall'altro.

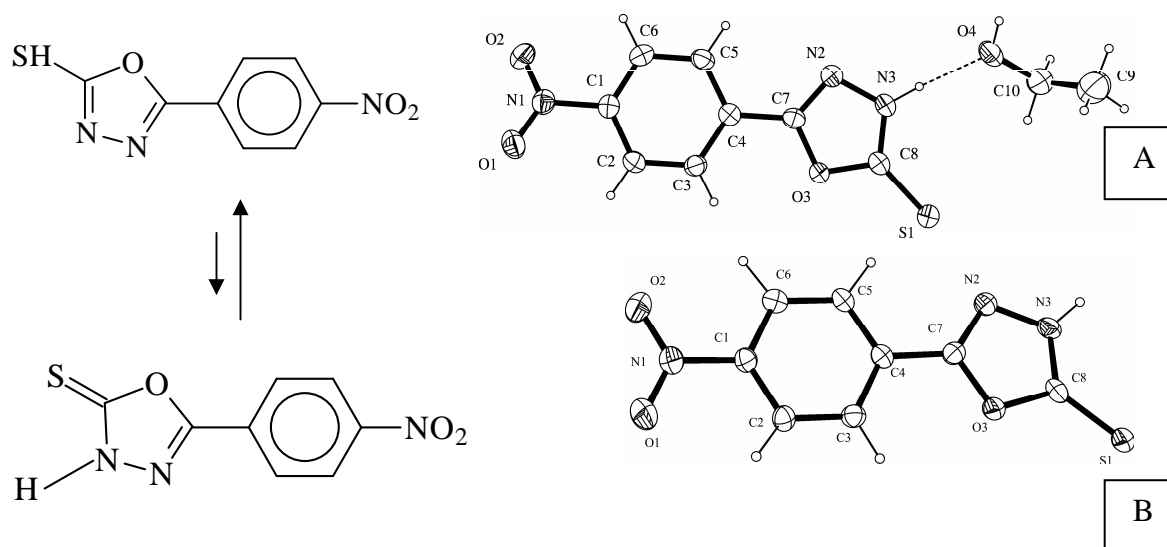
Nonostante DSC e TGA abbiano consentito di caratterizzare termicamente i cromofori e i loro precursori, l'analisi NMR è stata quella decisiva, consentendoci di identificare i composti e discriminare tra 4-ammino-5-(4-amminofenil)-4H-tiol-1,2,4-triazolo-3-tiolo e 4-ammino-5-(4-nitrofenil)-4H-1,2,4-triazolo-3-tiolo ovvero tra “triazolo ridotto” (NH<sub>2</sub>-triazolo) e “non” (NO<sub>2</sub>-triazolo) che sono alla base delle strutture isomeriche rispettivamente SF5 e SF7. I due composti, infatti, presentano un diverso spettro NMR; in un caso, il sistema para è individuato dal classico doppio doppietto e il segnale relativo a SH è posizionato a 13.9 ppm, nell'altro, il sistema para “converge” in un unico segnale e il picco di SH è spostato a valori di δ più alti (14.1 ppm).



**figura 7.2– Spettri <sup>1</sup>H-NMR di 4-ammino-5-(4-amminofenil)-4H-1,2,4-triazolo-3-tiolo e 4-ammino-5-(4-nitrofenil)-4H-1,2,4-triazolo-3-tiolo**

L'ottenimento del NO<sub>2</sub>-triazolo, in particolare modo, ha previsto una serie di prove mirate nelle quali si sono variati tempi di reazione e condizioni di diluizione. Infatti, così come esposto nell'introduzione, una non adeguata diluizione della miscela di reazione porta inevitabilmente alla riduzione del nitrogruppo con formazione del "triazolo ridotto" come sottoprodotto. Inoltre, essendo l'idrazina instabile ad elevate

temperature, sono necessarie aggiunte di  $N_2H_4$  in tempi successivi per assicurare la concentrazione necessaria alla riuscita della reazione di formazione del nitrofeniltriazolo a partire dal corrispondente nitrofenilossadiazolo. I tentativi fatti per ottenere il “triazolo non ridotto” direttamente dal sale potassico (2-(4-nitrobenzoi)idrazinacarboditioato di potassio) hanno portato, in tutti i casi, a composti poco puliti di difficile o, comunque dispendiosa purificazione. Secondo quanto riportato in letteratura per composti analoghi diversamente sostituiti, il meccanismo di reazione prevede l’apertura dell’anello ossadiazolico per effetto dell’idrazina e la sua successiva richiusura con al posto dell’ossigeno il gruppo  $N(NH_2)$  derivante dalla stessa idrazina.<sup>[125]</sup> La scelta dell’ottenimento del nitrofeniltriazolo in due “steps” ovvero via ossadiazolo, oltre che suggerita dalle difficoltà di individuare la giusta concentrazione di  $N_2H_4$  necessaria a far chiudere il ciclo senza intaccare il nitrogruppo, consente di avere un intermedio, l’ossadiazolo appunto, isolabile e caratterizzabile.



**figura 7.3 - Struttura cristallina di 5-(4-nitrofenil)-1,3,4-ossadiazolo-2-tiolo ( $NO_2$ -ossadiazolo)**

Come mostrato nella figura 7.3, per il nitrofenilossadiazolo sono stati ottenuti cristalli appartenenti a due diverse strutture cristalline (A e B), che si differenziano per il fatto che in una è presente una molecola di solvente (etanolo) nell’unità asimmetrica. La struttura molecolare è sostanzialmente analoga in entrambi i casi. In particolare si evince senza ambiguità che il composto cristallizza nella forma tiochetonica, anziché in quella tienolica. Infatti:

- a) le distanze di legame osservate tra carbonio e zolfo (1.651(2) Å e 1.637(4) Å) sono tipiche di un doppio legame C=S; la distanza di un legame semplice tra C ( $sp^2$ ) e S è sempre maggiore di 1.71 Å;<sup>[126]</sup>
- b) la Fourier differenza mostra chiaramente un atomo di idrogeno legato all'azoto N3 dell'anello ossadiazolico.

Le due strutture cristalline differiscono anche per il pattern di legami di idrogeno. Infatti, nella struttura che ingloba solvente si osserva un forte legame di idrogeno tra N-H dell'ossadiazolo e l'ossigeno etanolico come accettore (N...O=2.65 Å); nel caso, invece, della struttura senza solvente, si osserva un legame di idrogeno più debole tra N-H e lo zolfo come accettore (N...S=3.30 Å, N-H...S=170.3).

E' notevole il fatto che lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del composto, in soluzione, mostra un picco a δ~14 ppm tipico della risonanza del protone SH, sicché in soluzione è presente, prevalentemente la forma tienolica. Dunque, l'analisi combinata RX ed <sup>1</sup>H-NMR consente di riconoscere l'equilibrio tautomerico del composto.

In basso sono riportati alcuni angoli di legame e di torsione (gradi) nonché alcune distanze di legame (Å) per le forme cristalline A e B (figura 7.3); i numeri in parentesi costituiscono le deviazioni standard sull'ultima cifra significativa.

### RISULTATI CRISTALLOGRAFICI- strutture A e B di figura 7.3

	struttura A	struttura B
Sistema cristallino, gruppo spaziale	Monoclino, C2/c	Monoclino, P 2 <sub>1</sub> /c
Dimensioni della cella elementare	a = 36.80(5) Å, α= 90 ° b = 5.023(3) Å, β = 105.96(1)° c = 13.904(2) Å, γ= 90	a = 7.76(1) Å, α= 90 ° b = 8.63(1) Å, β = 100.68(3)° c = 14.07(2) Å, γ= 90 °
Z	8	4
S(1)-C(8)	1.651(2)	1.637(4)
N(3)-H(3N)	0.87(2)	0.9525
C(8)-N(3)	1.327	1.334(5)
O(1)-N(1)	1.222(2)	1.229(5)
O(2)-N(1)	1.228(2)	1.231(5)
C(2)-C(1)-N(1)	118.5(2)	119.3(4)
C(6)-C(1)-N(1)	118.5(2)	118.4(4)
C(5)-C(4)-C(7)	119.5(2)	119.4(4)
C(3)-C(4)-C(7)	120.1(2)	119.7(4)
N(2)-C(7)-C(4)	128.3(2)	126.9(4)



O(3)-C(7)-C(4)	118.5(1)	119.5(4)
C(2)-C(1)-N(1)-O(1)	17.0(2)	1.1(6)
C(3)-C(4)-C(7)-O(3)	7.1(2)	-0.3(6)

Nel caso del nitrofenilossadiazolo di struttura B (figura 7.3), pur rimanendo distanze ed angoli di legame e di torsione essenzialmente identici a quelli riportati per la struttura A di figura 7.3, i legami a ponte di idrogeno si formano tra l'idrogeno NH del tione e l'atomo di zolfo; la distanza tra i due ammonta, infatti, a 3.30 Å mentre l'angolo N-H...S è di 170.28 °.

Allo stesso modo dei cromofori, anche i polimeri sono stati sottoposti ad analisi DSC e TGA.

Polimero	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	η <sub>sp</sub> <sup>inh</sup> (dL/g)
PUSF5	183	288	0.12
PUSF6	189	230	0.11
PUSF7	232	277	0.14

♣ misure effettuate su soluzioni di polimero in N,N-dimetilformammide a 25 °C

**tabella 7.3-Caratteristiche dei polimeri PUSF5, PUSF6 e PUSF7**

Quello che è interessante notare è come isomeri di uno stesso cromoforo diano origine a polimeri, a parità di matrice, dalle caratteristiche termiche diverse. Esistono, infatti, circa 40 °C di differenza tra la temperatura di transizione vetrosa del PUSF7 e quella del PUSF5. Tale differenza non sembra riconducibile ad effetti di volume escluso. Potrebbe, invece, riflettere le caratteristiche elettroniche diverse dei cromofori SF5 e SF7. Infatti, da misure EOAM, μ<sub>g</sub> (momento di dipolo della molecola nello stato fondamentale) è pari a 11.2·10<sup>-30</sup> C·m per SF5 ed è più del doppio per SF7 (μ<sub>g</sub><sup>SF7</sup>=28.1·10<sup>-30</sup> C·m).

Per quanto riguarda, invece, PUSF6 la temperatura di transizione vetrosa di 189 °C è pericolosamente vicina alla temperatura di decomposizione (230 °C). Essendo il poling effettuato a temperature prossime alla T<sub>g</sub>, si pongono problemi di compatibilità tra le condizioni di isoorientamento dei dipoli molecolari e la degradazione del campione, compromettendone un possibile impiego nell'ambito dell'opto-elettronica. Inoltre,

essendo la temperatura di decomposizione del PUSF5 e del PUSF7 attorno ai 280 °C, è lecito supporre che la decomposizione del PUSF6 a temperature più basse (230 °C) sia dovuta alla presenza nel cromoforo di partenza (SF6) del pentafluorofenile legato al triazolo-tiadiazolo che conferirebbe una certa reattività alla molecola e, quindi, un'instabilità termica all'intero materiale.

Per quanto riguarda le misure di attività NLO molecolari, esse sono state effettuate sia con tecnica EFISH che con tecnica EOAM.

Cromoforo	$\mu_g\beta_0^{\text{EOAM}}$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)	$\mu_g\beta_0^{\text{EFISH}}$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)	$\mu_g\beta_0^{\text{EOAM}}/(\mu_g\beta_0^{\text{EOAM}})_{\text{max}}$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)	$\mu_g\beta_0^{\text{EFISH}}/(\mu_g\beta_0^{\text{EFISH}})_{\text{max}}$ ( $\cdot 10^{-48}$ esu)
SF5	226	430	0.50	0.44
SF6	153	270	0.34	0.28
SF7	450	980*	1	1

\*misurato sul derivato diacetilato di SF7

**tabella 7.4- Misure NLO ottenute tramite tecnica EOAM ed EFISH**

Pur essendo le due tecniche profondamente diverse, l'EOAM è una tecnica spettroscopica, l'EFISH no, il trend previsto teoricamente risulta confermato da entrambe ovvero proprietà ottiche migliori per il sistema SF7 che, oltre ad essere sostituito col gruppo elettrone-accettore più forte (il nitrofenile), presenta la "giusta" architettura ovvero il nitrofenile in posizione 5 legato al triazolo. Inoltre i dati di tabella 7.4 mostrano che i valori di  $\mu_g\beta_0$  valutati con le due tecniche, EOAM ed EFISH, sono notevolmente diversi, e diversi anche da quelli valutati teoricamente (vedi tabella 7.1). In effetti, come detto in precedenza, la tecnica EOAM è una tecnica spettroscopica, nella quale  $\beta$  viene determinato indirettamente applicando il modello a due livelli. Da questo punto di vista i risultati ottenuti con la tecnica EFISH che misura realmente gli effetti non lineari, devono essere considerati, in valore assoluto, più attendibili. Tuttavia, normalizzando i due set di dati rispetto al cromoforo più attivo (o i tre set di dati, includendo anche i calcoli teorici di tabella 7.1), si arriva ad un accordo sorprendentemente buono. Ciò mostra che la tecnica EOAM, come pure i calcoli teorici, se non sono in grado di valutare accuratamente i valori assoluti delle non-linearità molecolari, sono però in grado di valutare gli andamenti relativi.

Va fatto, poi, notare che, il cromoforo SF6 rispetto al cromoforo SF5, tanto per paragonare molecole aventi la medesima architettura, gode di una figura di merito FOM ( $\mu_g\beta_0/M$ ) nient' affatto cattiva, considerando che, a causa della presenza dei cinque fluori sul fenile, la sua massa molare è superiore rispetto a quella di SF5 e che il suo valore di  $\mu_g\beta_0$  è più basso (vedi tabella 7.5).

. Cromoforo	$\mu_g\beta_0$ ( $\cdot 10^{-80} \text{ C}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{m}^4$ )	M (g/mol)	FOM* ( $\cdot 10^{-77} \text{ C}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}$ )	FOM <sub>rel</sub> <sup>†</sup> (=FOM/(FOM) <sup>DMANS</sup> )
SF5	1124	530.56	2.12	0.174
SF6	800	575.51	1.39	0.114
SF7	2593	530.56	4.88	0.401

$$*FOM = \mu_g\beta_0/M$$

$$^{\dagger}FOM_{rel} = FOM/(FOM)^{DMANS}$$

$$(\mu_g\beta_0)^{DMANS} = 3273 \cdot 10^{-80} \text{ C}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{m}^4; (M)^{DMANS} = 268.3 \text{ g/mol}; (FOM)^{DMANS} = 12.20 \cdot 10^{-77} \text{ C}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol}$$

**tabella 7.5-Figure di merito (FOM) per i cromofori SF5, SF6, SF7**

## Capitolo 8

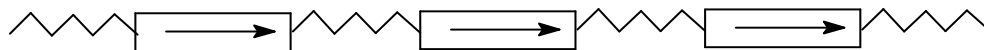
### Cromofori “idrossi-acidi” e polimeri derivati

---

#### 8.1 Aspetti Generali

Nel capitolo 2, parlando delle varie classi di materiali NLO-attivi, abbiamo citato i polimeri side- e main-chain. Abbiamo anche detto che i primi vengono generalmente preferiti ai secondi per la maggiore mobilità molecolare dei cromofori innestati in seno alla catena polimerica.<sup>[127-133]</sup> Nei side-chain, infatti, i cromofori sono legati alla matrice polimerica attraverso un unico punto di ancoraggio.<sup>[5]</sup> Ciò agevolerebbe l'isoorientamento dei dipoli molecolari in fase di poling, come desumibile dai valori di  $d_{33}$  e di  $\Phi$  di polimeri side- e main-chain ottenuti a partire dalle stesse unità NLO-fore.<sup>[87]</sup> Ecco perché i main-chain in cui i cromofori, invece, possiedono due punti di ancoraggio alla catena polimerica, sono più raramente oggetto di studio e in letteratura esistono ben pochi articoli al riguardo.<sup>[134-139]</sup>

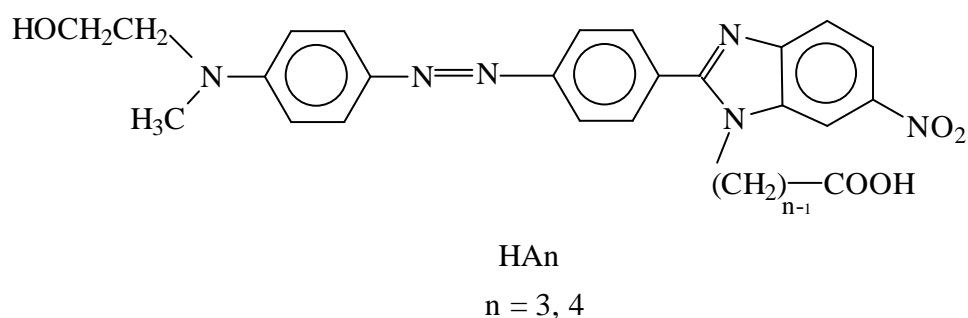
Un'eccezione può essere rappresentata da polimeri che mostrano un arrangiamento polare lungo l'asse di catena in maniera tale da avere una sorta di effetto cumulativo dei dipoli molecolari.



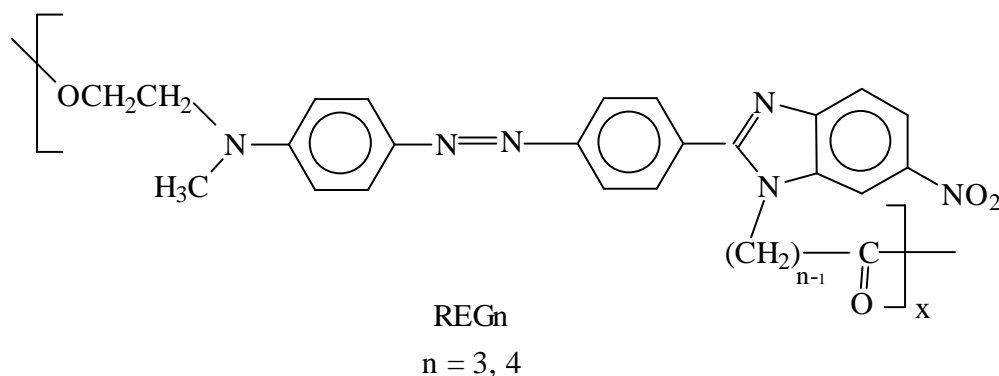
*figura 8.1-Concatenamento regioregolare testa-coda delle unità NLO-attive*

A tal fine sono stati messi a punto cromofori benzimidazolici dotati di una funzione acida e di una alcolica (“idrossi-acidi”) alle due estremità che danno origine, reagendo tra loro, a poliesteri con un concatenamento regioregolare testa-coda delle unità cromoforiche inserite in catena. Cromofori simili ovvero contenenti un segmento benzimidazolico non sono affatto nuovi,<sup>[86, 87]</sup> essendo già stati studiati dal gruppo di ricerca presso cui tale tesi è stata condotta. Inoltre, la stabilità termica di questi cromofori, comune a tutti i derivati benzimidazolici, la presenza dell'eterociclo che, come descritto nei capitoli precedenti, ha un'influenza positiva sul valore di  $\beta$ , ma, soprattutto in questo caso, la possibilità di alchilare l'azoto 1 del segmento benzimidazolico con gruppi funzionalizzabili, ci hanno spinto a riesaminare questo tipo di sistemi, utilizzando, però, un approccio un po' diverso da quello seguito nel passato.

Sono stati, così, sintetizzati polimeri main-chain regioregolari nei quali la regioregolarità, proprio perché assicurata da legami covalenti, non può essere modificata e così pure l'orientamento polare lungo l'asse di catena. Inoltre l'operazione di poling può risultare più efficiente proprio in virtù dell'accresciuto momento di dipolo derivante da interi segmenti di catena orientati. Quindi, in seguito alla funzionalizzazione asimmetrica dei monomeri, non solo il polimero ottenuto non è random e il risultato è una sorta di macrodipolo, ma si può procedere ad una "self-polymerization" in cui non sono coinvolti comonomeri NLO-inattivi.



*figura 8.2 - Cromofori "idrossi-acidi" (HAn)*

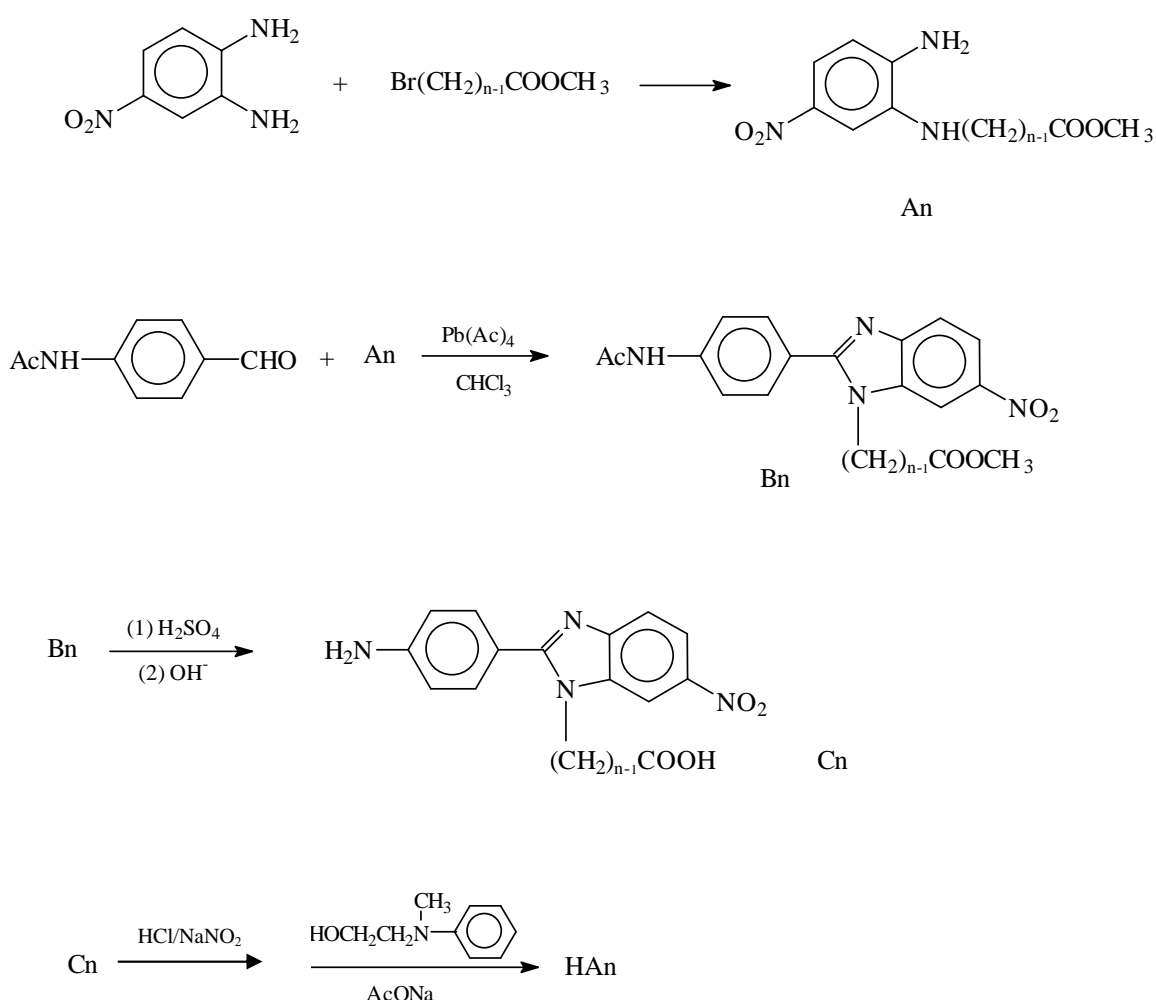


*figura 8.3- Polimeri regioregolari (REGn)*

## 8.2 Sintesi dei cromofori "idrossi-acidi"

La sintesi dei cromofori "idrossi-acidi" (HAn) è rappresentata nello schema seguente, mentre nei paragrafi successivi è descritta la preparazione del solo cromoforo HA3 e del relativo polimero REG3, essendo state adottate procedure analoghe per HA4, per l'omopolimero REG4 e per il copolimero REG3/4, ottenuto per reazione di quantità equimolecolari dei due "idrossi-acidi".

La procedura di sintesi prevede l'alchilazione della 4-nitrofenilen-1,2-diammina con 3-bromopropionato di metile, nel caso di HA3, o 4-bromobutirrato di metile o etile, nel caso di HA4, e la successiva ciclizzazione in cloroformio con p-acetammidobenzaldeide ad ottenere il segmento benzimidazolico. L'idrolisi acida, poi, consente di liberare l'amminogruppo così che possa essere sottoposto a diazotazione, ma anche di avere il gruppo carbossilico in posizione laterale al cromoforo da sfruttare nella reazione di "self-polymerization". Il gruppo idrossialchilico, invece, è inserito tramite reazione di copulazione con N-metil-N-(2-idrossietil)anilina.



*schema 4.1 - Sintesi dei cromofori "idrossi-acidi"*

### 8.3 Sintesi di 4-nitro-2-(N-(2-carbossimetil-etilammino))-anilina (A3)

4-nitro-1,2-fenilendiammina (10.2 g, 66.6 mmol), metil-3-bromopropionato (7.71 mL, 67.3 mmol) e 37.5 mL di DMF sono posti in un pallone SVL da 250 mL munito di

tappo e contabbolle e tenuti sotto agitazione per 3 giorni a temperature ambiente. Trascorso questo tempo, nel pallone è introdotto carbonato di potassio (9.02 g) e, dopo aver fatto agitare per 5 minuti, questo è allontanato per filtrazione sotto vuoto e la soluzione rossa versata lentamente in un becker contenente 300 mL di acqua. Si forma così un solido pastoso che è trattato con 200 mL di cloroformio. La soluzione cloroformica ottenuta è estratta con acqua per tre volte. Dopo l'ultima estrazione, la soluzione cloroformica, anidrificata con solfato di sodio anidro, è svaporata con evaporatore rotante fino ad ottenere un olio rosso che, trattato sotto vuoto, eliminando il bromopropionato residuo, cristallizza in un solido bordeaux. Resa: 3.6 g (23 %). Mp: 90 °C. (A4, estere etilico al posto di estere metilico, Mp: 78 °C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.710 ppm (t, 2H); 3.574 ppm (t, 2H); 3.66 ppm (s, 3H); 6.600 ppm (s, broad, 1H); 6.260 ppm (d, 1H, J=8.4 Hz); 6.910 ppm (s, 1H); 7.525 ppm (dd, 1H, J<sub>1</sub>=8.4 Hz, J<sub>2</sub>= 2.2 Hz).

#### **8.4 Sintesi di 1-(2-carbossimetiletil)-2-(4-acetammidofenil)-6-nitrobenzimidazolo (B3)**

Il prodotto alchilato A3 (5.0 g, 21 mmol) è sciolto in 160 mL di cloroformio all'ebollizione (precedentemente passato su allumina). Separatamente, 3.41 g di p-acetammidobenzaldeide (19.8 mmol) sono sciolti in 150 mL di cloroformio all'ebollizione. Le due soluzioni sono, quindi, unite e alla soluzione risultante, sotto ebollizione, è aggiunto a piccole porzioni piombo tetracetato (9.95 g, 21.3 mmol). Dopo l'ultima aggiunta, la soluzione cloroformica è tenuta a reagire a caldo per altri 10 minuti; quindi, dopo raffreddamento a temperature ambiente, la miscela è filtrata per caduta e la soluzione cloroformica lavata con una soluzione acquosa basica (150 mL di acqua e 100 mg di bicarbonato di sodio), acqua, e, infine, acqua acida (1.5 mL HCl 37 % in 150 mL di acqua). Dopo anidificazione con solfato di sodio anidro e filtrazione dello stesso, la soluzione cloroformica è svaporata al rotovap, ottenendo un solido vetroso bruno. Resa: 76 %. Mp: 75 °C. (B4, estere etilico al posto di estere metilico, Mp: 80 °C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.240 ppm (s, 3H); 2.810 ppm (t, 2H); 3.645 ppm (s, 3H); 4.671 ppm (t, 2H); 7.718 ppm (m, 4H); 6.910 ppm (d, 1H, J=8.4 Hz); 7.525 ppm (dd, 1H, J<sub>1</sub>=8.4 Hz, J<sub>2</sub>= 2.2 Hz); 8.412 ppm (s, 1H).

#### **8.5 Sintesi di 1-(2-carbossietil)-2-(4-aminofenil)-6-nitrobenzimidazolo (C3)**

L'amminoacido C3 è ottenuto tramite idrolisi acida di B3. Nello specifico, B3 (6.125 g) è riflussato in una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% e 85 mL di acqua) per 1 h. Quindi, la miscela è raffreddata a temperatura ambiente e trattata con una soluzione

acquosa di KOH fino a pH=5-6. In tal modo si ottiene un solido verde scuro che è recuperate per filtrazione sotto vuoto e lavato abbondantemente con acqua su filtro. Il lavaggio viene completato mettendo il solido in un becker con acqua sotto agitazione per un paio di volte. Dopo l'ultima filtrazione, esso è posto ad asciugare in stufa a 100 °C. Resa: 65 %. Mp: 223 °C. (C4, Mp 211 °C). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2.620 ppm (t, 2H); 4.494 ppm (t, 2H); 5.634 ppm (s, broad, 2H); 6.583 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 7.425 ppm (d, 2H, J=8.4 Hz); 7.606 ppm (d, 1H, J=8.7 Hz), 7.970 ppm (dd, 1H, J<sub>1</sub>=8.7 Hz, J<sub>2</sub>=2.1 Hz); 8.51 ppm (d, 1H, J=2.1 Hz).

### 8.6 Sintesi di 1-(2-carbossietil)-2-(4- {[N-metil-N-(2-idrossietil)ammino]fenilazo}fenil)-6-nitrobenzimidazolo (HA3)

L'amminoacido C3 (3.70 g, 11.3 mmol) è sospeso in 100 mL di acqua a 0-4 °C in un bagno acqua e ghiaccio. 2.9 mL di HCl (37 %) sono aggiunti lentamente alla sospensione. Quindi, sempre sotto agitazione e lentamente, è fatta gocciolare una soluzione di nitrito di sodio (0.853 g di NaNO<sub>2</sub> in 3 mL di acqua). Dopo l'ultima aggiunta, la reazione è continuata per 1 h sempre a T ≤ 4 °C. Separatamente è preparata una soluzione costituita da 3.20 g di acetato di sodio sciolto in 5 mL di acqua e N-metil-N-(2-idrossietil)anilina (1.714 g, 13.4 mmol) sciolta in 40 mL di etanolo. Il sale di diazonio è, quindi, versato rapidamente nella soluzione di sodio acetato e anilina. Immediatamente si ha un viraggio al rosso-marrone. Dopo 15 minuti di agitazione, la sospensione è fatta decantare ed è filtrata sotto vuoto ottenendo un solido rosso. Resa: 5.05 g (88 %). Mp: 212 °C (dec.). (HA4 Mp 230 °C, dec.). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2.648 ppm (t, 2H); 2.939 ppm (s, 3H); 3.440 ppm (m, 4H); 4.565 ppm (t, 2H); 6.709 ppm (d, 2H, J=9.0 Hz); 7.683 ppm (d, 2H, J=8.7 Hz); 7.797 ppm (m, 5H); 7.997 ppm (dd, 1H, J<sub>1</sub>=9.0 Hz, J<sub>2</sub>=1.5 Hz); 8.510 ppm (d, 1H, J=1.8 Hz); 9.850 ppm (s, 1H).

Analisi elementare per C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>: *calcolata*: C 61.47, H 4.95, N 17.20 %; *sperimentale*: C 60.48, H 5.11, N 17.48 %.

### 8.7 Sintesi del poliestere REG3

La polimerizzazione dell'idrossiacido HA3 è stata effettuata seguendo il metodo proposto da Moore and Stupp<sup>[140]</sup> che prevede una reazione a temperatura ambiente in presenza di un opportuno agente condensante.

Il cromoforo HA3 (1.00 g, 2.047 mmol) è posto in un pallone a pera SVL da 100 mL con 2 mL di DMF dry, sotto flusso di azoto. La miscela è tenuta ad agitare fino a completa dissoluzione del cromoforo. Quindi sono aggiunti il catalizzatore DPTS (4-



dimetilamminopiridinio-p-toluensulfonato, 300 mg, 0.5 eq) e l'agente condensante DIPC (1,3-diisopropilcarbodiimmide, 336 mg, 1.3 eq). Il tutto è tenuto ad agitare in atmosfera dinamica di azoto e poi statica per 24 h. Già dopo 1 h la soluzione appare più viscosa. Dopo 24 h di reazione, la miscela è diluita con un po' di DMF e versata lentamente in 100 mL di metanolo sotto agitazione. Il solido rosso, così ottenuto, è recuperato per filtrazione sotto vuoto e lavato con metanolo su filtro; quindi è posto in stufa ad asciugare a 100 °C per 12 h. Resa: 94 %. Se nello spettro <sup>1</sup>H-NMR del polimero sono presenti i segnali relativi alla diisopropilurea (un prodotto della reazione di condensazione solubile in metanolo) il polimero è ridisciolti in DMF e riprecipitato in alcol metilico. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2.825 ppm (2H); 3.332 ppm (3H); 3.559 ppm (2H); 4.090 ppm (2H); 4.620 ppm (2H); 6.650 ppm (2H); 7.830 ppm (6H); 8.100 ppm (2H).

Analisi elementare per C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: *calcolata*: C 63.82, H 4.71, N 17.86 %; *sperimentale*: C 63.08, H 4.72, N 17.68 %.

### 8.8 Caratterizzazioni chimico-fisiche dei cromofori e dei polimeri derivati

Nelle tabelle sottostanti sono riportate alcune delle caratteristiche chimico-fisiche dei cromofori "idrossi-acidi" e dei polimeri regioregolari sintetizzati.

CROMOFORO	$\epsilon^*$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda^*_{\max}$ (nm)
HA3	3.2*10 <sup>4</sup>	459
HA4	2.8*10 <sup>4</sup>	461

\* misure eseguite con tecnica UV-vis in soluzione di N,N-dimetilformammide

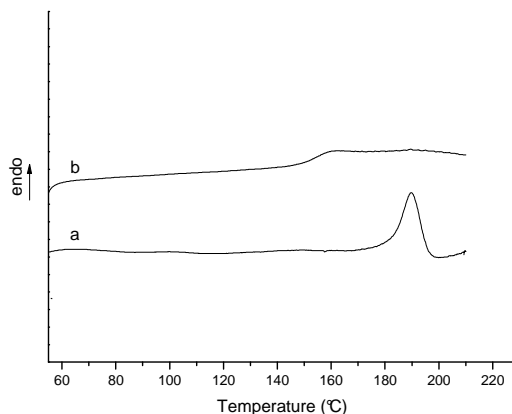
**tabella 8.1 - Proprietà dei cromofori HAn**

	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	$\eta^{\text{inh}}_{\#}$ (dL/g)
REG3	190	157	275	0.10
REG3/4	-	151	272	0.12
REG4	-	143	280	0.11

# misure eseguite in soluzione di N,N-dimetilformammide a 25 °C

**tabella 8.2 - Proprietà dei polimeri REGn**

Il polimero REG3 risulta semicristallino. Questo è visibile sia dall'analisi DSC che mostra un picco endotermico a 190 °C corrispondente alla fusione (figura 8.3) sia dal diffrattogramma RX che presenta pochi riflessi sovrapposti all'alone diffuso tipico dei campioni amorfi.



**figure 8.4 - Termogramma DSC di REG3. La curva a è relativa al “tal quale” mentre la b si riferisce al campione sottoposto a ricottura di 30 min a 160 °C.**

Se si considera la natura regioregolare del REG3 non stupisce un simile comportamento, riscontrato anche per altri polimeri ugualmente regioregolari.<sup>[135]</sup> D'altra parte la semicristallinità si presenta quando il campione è recuperato da DMF per precipitazione o evaporazione; negli altri casi esaminati, ovvero usando N-metil-2-pirrolidone (NMP) o piridina (Py) al posto della DMF, il campione risulta amorfo come evidenziato dall'analisi calorimetria e RX. Anche da fuso il campione si presenta amorfo e nel termogramma DSC compare la tipica inflessione relativa alla transizione vetrosa alla temperatura di 157 °C (figura 8.3-curva b). Questo dato è confermato ancora una volta dalla diffrazione a raggi X che mostra per il campione ottenuto per raffreddamento da fuso l'alone diffuso degli amorfi. Nemmeno sottoponendo il campione fuso a ricottura per 30 min a 160 °C si riscontra una qualche strutturazione. Alla luce di quanto esposto, è chiaro che nella preparazione di film polimerici di buona qualità ottica da sottoporre a poling ci si è serviti di piridina e di NMP, evitando la DMF per la quale si ottengono, invece, film opachi. D'altra parte il copolimero REG3/4, ottenuto attraverso reazione di quantità equimolecolari di HA3 e HA4, così come l'omopolimero REG4 non sono cristallini (anche se sono precipitati da DMF) bensì amorfi e non cristallizzano nemmeno per ricottura.

## 8.9 Caratterizzazione NLO dei polimeri regioregolari

Come già accennato negli aspetti generali, la caratteristica distintiva di questo tipo di polimeri rispetto ai classici main-chain usati nell'ottica non lineare è nell'allineamento polare dei cromofori lungo l'asse di catena assicurato da legami covalenti formatesi all'atto della polimerizzazione. Questa regioregolarità ovviamente non impedisce l'“entanglement” delle catene (vedi capitolo 2), ma assicura che, dal punto di vista conformazionale, ci siano isomeri a bassa energia aventi mediamente un arrangiamento polare dei dipoli lungo l'asse di catena. Quanto esposto sarebbe responsabile del debole segnale di seconda armonica osservato per questi polimeri già in assenza di poling. Infatti, per i film di REG3 non sottoposti a poling si registra un segnale SH pari a 20-30 mV (miurato a  $\lambda=1064$  nm). Considerando che la misura è stata effettuata su più campioni e che il segnale è distribuito uniformemente sulla superficie dei film, la cosa non è casuale. A parità di potenza incidente, per il quarzo, usato come riferimento, si registrano, in confronto,  $2 \cdot 10^6$  mV. Il segnale del REG3 prima del poling può, quindi, sembrare piccolo, ma in realtà è circa 10 volte maggiore rispetto a quello di sistemi guest-host non “polati” a base di polimetilmetacrilato e N-etil-N-(2-idrossietil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina detta anche Disperse Red 1 (vedi capitolo 3 e 4). Inoltre, si sono notati segnali SH maggiori per i film di REG3 su supporti di vetro trattato con soluzione acida, fino a 70 mV. Questo lascia pensare che le estremità delle catene polimeriche non abbiano la stessa affinità per il supporto e che ci sia un'interazione preferenziale che dà vita ad un arrangiamento in cui le componenti vettoriali dei momenti di dipolo molecolari in direzione perpendicolare alla superficie del vetro si sommano a formare un unico macrodipolo.

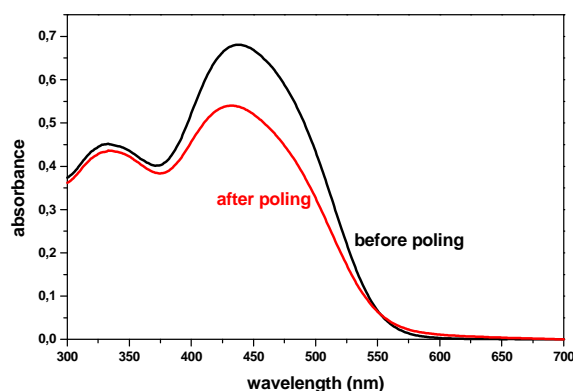
La regioregolarità di questi polimeri, già menzionata più volte, oltre ad essere responsabile del debole segnale di seconda armonica in assenza di poling di cui abbiamo parlato sopra, favorirebbe l'operazione di isorientamento, evitando di muovere intere catene che risulterebbero già parzialmente orientate.

Sui cromofori “idrossi-acidi” sintetizzati non è stata misurata l'attività ottica non lineare; ma su un cromoforo analogo con un gruppo etilico sull'azoto 1 del segmento benzimidazolico e due funzioni (2-idrossi)etiliche sull'azoto anilिनico del sistema azofenilico si è registrato tramite tecnica EFISH un valore di  $\mu \cdot \beta$  pari a  $950 \cdot 10^{-48}$  esu a 1907 nm.<sup>[87]</sup>

Essendo le caratterizzazioni NLO e, in particolare, le misure di invecchiamento onerose in termini di tempo, si è scelto di effettuarle sul solo REG3 anche perché, data la stretta analogia tra le unità ripetitive dei polimeri REGn (la differenza è un CH<sub>2</sub> in più nel

braccio laterale dell'unità monometrica HA4 rispetto a HA3), non dovrebbero esserci grosse differenze di attività ottica tra i tre polimeri.

Le misure sono state condotte in situ, tenendo il campione a 143 °C per 10 min sotto campo elettrico e provvedendo, poi, dopo la rimozione del campo, ad abbassare la temperatura al valore della temperatura ambiente alla velocità di 1 °C/min. Sono state altresì effettuate misure UV-vis dei film polimerici prima e dopo il poling per verificare in maniera indipendente l'avvenuto orientamento dipolare, calcolando anche il parametro d'ordine. Come consueto, dopo poling, si ha una diminuzione dell'assorbanza (figura 8.4).



*figura 8.5 - Spettro di assorbimento eseguito su un film di REG3 prima e dopo il poling*

Nella tabella sottostante sono riportate le condizioni di poling e di misura per il polimero REG3. Il valore di  $d_{33}$  registrato è di 21 pm/V.

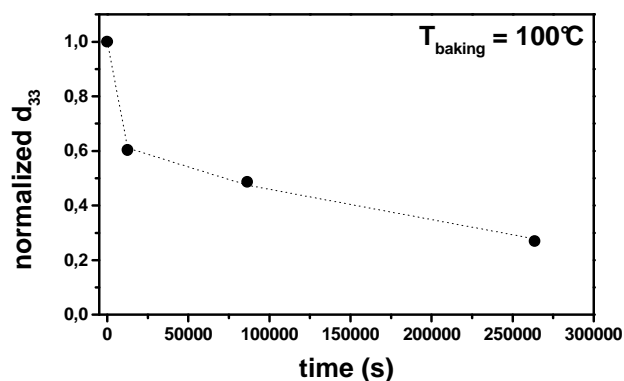
spessore	0.115 $\mu\text{m}$
$T_{\text{poling}}$	143 °C
$V_{\text{poling}}$	7 kV for 10 min
$n(\lambda = 1368 \text{ nm})$	1.745
$\Phi$	0.21
$n(\lambda = 684 \text{ nm})$	1.845
$d_{33}$	21 pm/V

*tabella 8.3 - Dati NLO del polimero REG3*

Se si considera che le misure di attività ottica non lineare sul polimero sono state eseguite ad una lunghezza d'onda di 1368 nm, quindi non affette da "resonance enhancement" (figura 8.5), il valore di  $d_{33}$  misurato è il più alto di quelli riportati in letteratura per sistemi side-chain contenenti lo stesso cromoforo<sup>[87]</sup> o cromofori dalla struttura analoga.<sup>[117, 118, 141]</sup>

Inoltre, apportando le opportune correzioni ai valori di  $d_{33}$  di polimeri main-chain riportati in letteratura<sup>[134-139]</sup> ed estrapolandoli a lunghezze d'onda lontane dall'assorbimento dei relativi cromofori, i REGn diventano molto interessanti e degni di futuri e approfonditi studi.

Sempre per il REG3 sono state eseguite misure di  $d_{33}$  a 100 °C in funzione del tempo. In realtà la grandezza riportata sull'asse delle ordinate è il  $d_{33}$  normalizzato ovvero  $d_{33}(t)/d_{33}(t=0)$  per il quale, usando sempre il quarzo come riferimento, si è provveduto ad apportare le correzioni necessarie a valutare le fluttuazioni della potenza della sorgente laser. In accordo colla letteratura e con quanto descritto circa le dinamiche del poling nel capitolo 2, l'andamento è di natura biesponenziale con due tempi di decadimento caratteristici, uno "veloce" e uno "lento". In particolare, nel nostro caso, il tempo di rilassamento "lento" è di 3 giorni, più alto di tutti i main-chain citati in letteratura. Ciò dà un'idea circa la buona stabilità a temperatura ambiente. Nella figura 8.6 è riportato l'andamento di cui sopra.



**figura 8.6 - Misura del  $d_{33}$  normalizzato del polimero REG3 in funzione del tempo a temperatura di 100 °C**

Infine, si può pensare, in virtù della presenza per ogni catena polimerica di una funzione ossidrilica e di una carbossilica (o carbossimetilica dal momento che il polimero è recuperato per precipitazione in metanolo), disposte sempre allo stesso modo rispetto al vettore testa-coda delle catene, di ancorare le catene polimeriche a superfici

opportunamente funzionalizzate, attraverso reazioni selettive dei gruppi terminali. In tal modo, l'arrangiamento polare, già in parte presente per ragioni legate alla regioregolarità topologica del polimero, potrebbe essere ottenuto, in teoria, senza campo elettrico, ancorando le catene alle superfici menzionate.

## Capitolo 9

### Conclusioni

---

Nella realizzazione dei materiali per applicazioni in ottica non lineare del II ordine si sono tentati, col presente lavoro di tesi, diversi approcci da quello più classico dei polimeri NLO-attivi a sistemi reticolabili di nuova concezione in cui composti otticamente non lineari di basso peso molecolare si orientano e contemporaneamente reticolano durante l'operazione di poling elettrico.

Così, a partire da nuovi cromofori eterociclici, si sono sintetizzati i poliuretani PUSF1 (capitolo 4), PUSF2 (capitolo 4), PUSF3 (capitolo 5) e PUSF4 (capitolo 6). Le matrici poliuretaniche, infatti, rappresentano un giusto compromesso tra l'esigenza di elevate temperature di transizione vetrosa, capaci di garantire una buona stabilità temporale del poling, e la necessità di un poling relativamente facile. I buoni risultati ottenuti nel caso del poliuretano PUSF4, sia in termini di attività ottica non lineare ( $d_{33}=11$  pm/V) sia per quanto riguarda la stabilità dell'ordine polare ( $d_{33}(t=28 \text{ gg})/d_{33}(t=0)=0.75$ ), ci hanno indotto a realizzare, a partire dallo stesso sistema molecolare NLO-attivo contenente il segmento piridil-triazolo-tiadiazolico, oltre al polimero di condensazione citato, anche i polimeri di addizione. In particolare, sono stati preparati due polimetacrilati PMASF4 10 e PMASF4 20 (capitolo 6) a diversa concentrazione in moli di cromoforo. Le prove di invecchiamento eseguite su questi ultimi hanno rivelato una stabilità temporale comparabile, se non addirittura migliore, di quella registrata per il PUSF4. Data la diversa natura chimica delle matrici polimeriche impiegate che, dal punto di vista della stabilità temporale del poling, dovrebbe favorire il poliuretano per la possibilità di formare legami ad idrogeno intramolecolari, la spiegazione di un simile risultato va ricercata nella forma del cromoforo il cui ingombro sterico laterale, dovuto alla presenza del residuo piridinico, ostacolerebbe l'accoppiamento antiparallelo dei dipoli molecolari che è causa della perdita di attività ottica macroscopica.

Nell'intento di avere un quadro completo e studiare le proprietà ottiche non lineari di sistemi differenti, a partire da due cromofori, già impiegati nella realizzazione di classici polimeri NLO-attivi, sono stati preparati i derivati dimetacrilati SF3DIMET e SF4DIMET (rispettivamente capitolo 5 e 6) aventi scarsa tendenza a cristallizzare e in grado di formare film amorfi da soluzione. In particolare, su SF3DIMET, miscelato con un opportuno iniziatore radicalico, si sono eseguite prove di poling e reticolazione in contemporanea, arrivando a sistemi reticolati capaci di generare seconda armonica.

Inoltre, si è preparato un polimero con un concatenamento regioregolare testa-coda delle unità cromoforiche (capitolo 8), tentando un approccio un po' diverso rispetto ai tradizionali sistemi main-chain riportati in letteratura nei quali le unità NLO-attive innestate sono funzionalizzate in maniera simmetrica e, di conseguenza, il risultato è un polimero random. Nel nostro caso, invece, la funzionalizzazione asimmetrica dei cromofori, dotati di un gruppo carbossilico e di uno idrossialchilico alle due estremità, determina la regioregolarità di cui sopra e, con essa, una sorta di effetto cumulativo dei dipoli molecolari lungo l'asse di catena. Ciò spiegherebbe le migliori prestazioni NLO di questo tipo di sistema ( $d_{33} = 21$  pm/V) rispetto ai main-chain riportati in letteratura, ma anche ai side-chain contenenti cromofori di struttura molecolare analoga.

Oltre agli approcci "macroscopici" menzionati, in questo lavoro di tesi, non sono stati trascurati approcci "microscopici" che hanno previsto la sintesi di cromofori eterociclici diversi. E' noto, infatti, che le proprietà NLO dei materiali, oltre che dall'efficienza del poling, dipendono dalle caratteristiche ottiche non lineari delle molecole costituenti. Per il sistema eterociclico triazolo-tiadiazolico (capitolo 7), in particolare, si è valutata l'influenza della sostituzione di gruppi elettron-attrattori differenti sulle proprietà ottiche non lineari, studiando, altresì, a parità di gruppo elettron-attrattore, l'effetto della diversa architettura molecolare che, causando cambiamenti elettronici, produce variazioni anche notevoli delle prestazioni NLO molecolari nonché delle caratteristiche termiche dei relativi materiali macroscopici.



## Bibliografia

---

- [1] J. J. Wolff, R. Wortmann, *Organic Materials for Second-Order Non-Linear Optics*, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, **1999**, 32, 120;
- [2] P.N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons, New York, **1991**;
- [3] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 31;
- [4] A. Nordio, *Documento Multimediale di Supporto alla Didattica per le Comunicazioni Ottiche*, Tesi di Laurea, **1997**;
- [5] L. Dalton, *Advanced in Polymer Science*, **2002**, 158,1;
- [6] D. K. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 198;
- [7] J. L.Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Comm.*, **1975**, 13, 164 ;
- [8] J.L.Oudar, H. LePerson, *Opt. Comm.*, **1975**, 15, 258 ;
- [9] D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B*, **1975**, 12, 4534;
- [10] K. B. Everard, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 25, 2818;
- [11] J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 909;
- [12] J. L.Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2664;
- [13] J. L.Oudar, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 446;
- [14] A. Dulcic, C. Sauteret, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 3453;
- [15] J. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, **1965**, 37, 1;
- [16] C. W. Dirk, R. J. Twieg, G. H. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5387;
- [17] D. K. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10388;
- [18] L.R. Dalton, "Rational design of organic electro-optic materials", *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, 15, 897;
- [19] L. R. Dalton, W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, J. Shea, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1060;
- [20] ] L. R. Dalton, W. H. Steier, B. H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kinkaid, J. Amend, A. Jen, *Chem. Mater.*, **1999**, 9, 1905;
- [21] L. R. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 8;
- [22] L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, *J. Phys. Chem*, **1991**, 95, 10631;
- [23] L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Steigman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem*, **1991**, 95, 10643;

- [24] J. O. Morley, D. Pugh, *Spec. Publ.-R. Soc. Chem.*, **1989**, 69, 28;
- [25] S. R. Marder, *Science*, **1994**, 263, 511;
- [26] V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12443;
- [27] I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Soc.*, **1997**, 119, 6575;
- [28] A. Abboto, S. Bradamente, A. Facchetti, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5755;
- [29] M. He, T. M. Lesile, J. A. Sinicropi, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4662;
- [30] L. Qiu, Y. Shen, J. Hao, J. Zhai, F. Zu, T. Zhang, Y. Zhao, K. Clays, A. Persoons, *J. Mat. Chem.*, **2004**, 39, 2335;
- [31] J. B. Wright, *Chem. Rev.*, **1951**, 4, 397;
- [32] P. N. Preston, *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 279;
- [33] K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, H. M. Gordon, H. E. Katz, C. W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**, 6, 1339;
- [34] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**, 6, 733;
- [35] T. Fukuda, H. Matsuda, T. Rimura, T. Shiraga, M. Kato, H. Nakanishi, *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 583;
- [36] V. Rodriguez, F. Adamietz, L. Sanguinet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 9736;
- [37] G. Meredith, J. Van Dusen, D. Williams, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1385;
- [38] J. Wu, J. Valley, S. Ermer, E. Binkley, J. Kenney, G. Lipscomb, R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 225;
- [39] S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *Macromolecules*, **1991**, 70, 3949;
- [40] D. G. Williams, "Nonlinear Optical Properties of guest-host polymer structures", *Quadratic Nonlinear Optics and optimization of second order nonlinear response of molecular crystals*, D. S. Chemla e J. Zyss eds., Academic Orlando Fla, **1987**, Vol. I, pag. 3;
- [41] R. Page, M. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. Twieg, J. Swalen, G. Bjorklund, C. Willson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1990**, 7, 1239;
- [42] E. Havinga, P. Van Pelt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 816;
- [43] K. Yamaoka, E. Charney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8983;
- [44] F. Ghebremichael, M. G. Kuzyk, H. S. Lackritz, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1147;
- [45] F. London, "The General Theory of Molecular Forces", *Trans. Faraday Soc.*, **1937**, 33, 8;

- [46] A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson, , *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 15, 329;
- [47] P. Debye, *Polar Molecules*, Lancaster Press Inc. PA., **1929**;
- [48] H. L. Hampsh, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1037;
- [49] C.H. Wang, S. H. Gu, H. W. Guan, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 5597;
- [50] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.*, **1963**, 199, 352;
- [51] G. Williams, D. C. Watts, *Faraday Soc.*, **1971**, 66, 80;
- [52] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, M. L. Shilling, *Appl. Phys. Lett*, **1988**, 53, 1800;
- [53] H.-T. Man, H. N. Yoon, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 159;
- [54] J. C. Hooker, W. R. Burghardt, J. M. Torkelson, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 2779;
- [55] M. G. Kuzik, G. Pogo, “Quadratic Electrooptics of Guest-Host Polymers”, *Molecular optoelectronics: Materials, Physics and Devices*, J. Zyss ed., Academic Press, Boston, **1994**;
- [56] K. D. Singer, W. R. Holland, M. G. Kuzik, G. L. Wolk, P. A. Cahill, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 189, 123;
- [57] M. Stahelin, C. Walsh, D. Burland, R. Miller, R. Twieg, W. Volksen, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 8471;
- [58] M. Stahelin, D. Burland, M. Ebert, R. Miller, B. Smith, R. Twieg, W. Volksen, C. Walsh, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 1626;
- [59] S. Ermer, J. Valley, R. Lytel, G. Lipscomb, T. Van Eck, D. Girton, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 2272;
- [60] J. Valley, J. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. Binkley, J. Kenney, G. Lipscomb, R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 160;
- [61] H. Katz, K. Singer, J. Sohn, C. Dirk, L. King, H. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 109, 6561;
- [62] S. Matsumoto, K. Kubodera, T. Kurhinara, T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 1;
- [63] Y. Shuto, M. Amano, T. Kaino, *Proc. SPIE*, **1991**, 1560, 184;
- [64] C. Ye, T. Marks, J. Yang, G. Wong, *Macromolecules*, **1987**, 20, 2322;
- [65] Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 1131;
- [66] J. T. Lin, M. A. Hubbard, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1148;
- [67] M. W. Becker, L. S. Sapochak, R. Ghosen, C. Xu, L. R. Dalton, Y. Shi, W. H. Steier, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 104;

- [68] P. Pretre, P. Katz, A. Bohren, P. Gunter, B. Zysset, M. Ahlheim, M. Stähelin, F. Lehr, *Macromolecules*, **1994**, 27, 5476;
- [69] G. Green, H. Hall, J. Mulvaney, J. Noonan, D. Williams, *Macromolecules*, 1987, 20, 716;
- [70] G. Green, J. Weinschenk, J. Mulvaney, H. Hall, *Macromolecules*, **1987**, 20, 722;
- [71] H. Katz, M. Shilling, *J. Am. Soc.*, **1989**, 111, 7554;
- [72] R. F. Morgan, *Adv. Polym. Sci.*, Springer-Verlog, Berlino, **1985**;
- [73] M. Eich, G. C. Bjorklund, D. Y. Yoon, *Polymers for Advanced Technologies*, **1990**, 1, 189;
- [74] B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1012 ;
- [75] H. K. Kim, S.-J. Kang, S.-K. Choi, Y.-H. Min, C.-S. Yoon, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 779;
- [76] F. Chaumel, H. Jiang, A. Kakkar, *Chem. Mater.*, **2001**, 3, 389;
- [77] C. J. Brincker, G. W. Sherrer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Orlando, **1970**;
- [78] S. Somekh, A. Yariv, *Opt. Commun.*, **1972**, 6, 301;
- [79] G. Khanarian, D. Haas, R. Keosian, D. Karim, P. Landi, *CLEO abstract*, paper THB1, **1989**;
- [80] G. Khanarian, R. Norwood, D. Haas, B. Feuer, D. Karim, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 57, 977;
- [81] R. Norwood, G. Khanarian, *Electron. Lett.*, **1990**, 26, 2105;
- [82] Y. Azumai, M. Kishimoto, I. Seo, H. Sato, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1994**, 30, 1924;
- [83] G. Mohlmann, W. horsthuis, A. McDonach, M. Copeland, C. Duchet, P. Febre, M. Diemeer, E. Trommel, F. Suyten, E. van Tomme, P. Vaquero, P. van Daele, *Proc. SPIE*, **1990**, 215, 1339;
- [84] P. Persico, R. Centore, A. Sirigu, M. Casalboni, A. Quatela, F. Sarcinelli, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Sci.*, **2003**, 41, 1841;
- [85] V. Bruno, A. Castaldo, R. Centore, A. Sirigu, F. Sarcinelli, M. Casalboni, R. Pizzoferrato, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Sci.*, **2002**, 40, 1468;
- [86] A. Carella, R. Centore, A. Fort, A. Peluso, A. Sirigu, A. Tuzi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2620;
- [87] A. Carella, M. Casalboni, S. Fusco, C. Noce, A. Quatela, A. Peluso, A. Sirigu, *Opt. Mat.*, **2007**, 30, 473;
- [88] J. B. Wright, *Chem. Rev.*, **1951**, 4, 397;
- [89] P. N. Preston, *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 279;

- [90] A. Carella, R. Centore, L. Mager, A. Barsella, A. Fort, "Crosslinkable organic glasses with quadratic nonlinear optical activity", *Org. Electr.*, **2007**, 8(1), 57;
- [91] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **1970**, 41, 1667;
- [92] F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckmann, P. Krämer, C. Galania, R. Wortmann, *Chem. Phys.*, **1997**, 219, 317;
- [93] M. Blanchard- Desce, V. Alain, L. Midrier, R. Wortmann, S. Lebus, C. Glania, P. Krämer, A. Fort, J. Muller, M. Barzoukas, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 105, 115;
- [94] M. Blanchard- Desce, R. Wortmann, S. Lebus, J.-M. Lehn, P. Krämer, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 243, 526 ;
- [95] S. Beckmann, K-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mat.*, **1999**, 11(7), 536;
- [96] R. Wortmann, U. Rösch, M. Redi-Abshiro, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2080;
- [97] R. Wortmann, R. Schmittgen, N. Detzer, *Pure & Appl. Chem.*, **1993**, 65(8), 1733;
- [98] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 9724;
- [99] W. Baumann, Z. Nagy, *Pure & Appl. Chem.*, **1993**, 65(8), 1729;
- [100] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.*, **1993**, 173, 99;
- [101] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.*, **1993**, 173, 305;
- [102] F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk, R. Wortmann, *Chem. Comm.*, **1998**, 1739;
- [103] M. Blanchard- Desce, M. Barzoukas, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 15(1), 302;
- [104] V. J. Cee, B. Albrecht, S. Geuns-Meyer, P. Hughes, S. Bellon, J. Bready, S. Caenepeel, S. C. Chaffe, A. Coxon, M. Emery, J. Fretland, P. Gallant, Y. Gu, B. L. Houdus, D. Hoffman, R. E. Johnson, R. Kendall, J. L. Kim, A. M. Long, D. McGowan, M. Morrison, P. R. Olivieri, V. F. Patel, A. Polverino, D. Powers, P. Rose, L. Wang, H. Zhao, *J. Med. Chem.*, **2007**, 50, 627 ;
- [105] V. P. Rao, A. K. Sen, K. Y. Wong, K. Drost, R. M. Mininni, *Proc. SPIE*, **1992**, 1775, 32;
- [106] V. P. Rao, K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. Drost, *Proc. SPIE*, **1993**, 34(11), 32;
- [107] C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115(26), 12599;

- [108] M. G. Holler, L. F. Campo, A. Brandelli, V. Stefani, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, 149, 217;
- [109] C. Wee Phoon, P. Yong Ng, A. E. Ting, S. Ling Yeo, M. Mui Sim, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 1647;
- [110] M. J. Myllymäki, A. M. P. Koskinen, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 2295;
- [111] X. Cao, J. L. McHale, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8843;
- [112] C.-C. Hou, L. Liu, J. Chen, L. Xu, Z. Xu, W. Wang, F. Li, M. Ye, *Phys. Lett. A*, **1999**, 252, 87;
- [113] K. J. McClure, L. Huang, K. L. Arienti, F. U. Axe, A. Brunmark, J. Blevitt, J. G. Breitenbucher, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, 16, 1924;
- [114] G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmini, F. Babonneau, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2003**, 26, 303;
- [115] P. Ambrosanio, R. Centore, S. Concilio, B. Panunzi, A. Sirigu, N. Tirelli, *Polymer*, **1999**, 40, 4923;
- [116] A. Carella, A. Castaldo, R. Centore, A. Fort, A. Sirigu, A. Tuzi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2002**, 1791;
- [117] A. Carella, R. Centore, A. Sirigu, A. Tuzi, A. Quatela, S. Schutzmann, M. Casalboni, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 1948;
- [118] I. Rau, P. Armatys, F. Kajzar, P. A. Chollet, R. Centore, A. Carella, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, 446, 161;
- [119] A. A. El-Emam, M. A. Moustafa, H. I. El-Subbagh, M. B. El-Ashmawy, *Monatsh Chem*, **1990**, 121, 221;
- [120] Z. Y. Zhang, X. W. Sun, *Heterocycles*, **1998**, 48(3), 561;
- [121] Z. Wang, H. Shi, H. Shi, *J. Heterocyclic Chem.*, **2001**, 38, 355;
- [122] P. R. Varanasi, A. K. Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12443;
- [123] L. R. Dalton, A. W. Harper, B. H. Robinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, 94, 4842;
- [124] E. Hoggart, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4811;
- [125] J. R. Reid, N. D. Heindel, *J. Heterocyclic Chem.*, **1976**, 13, 925;
- [126] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Waston, L. Braummer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, 51, 519;
- [127] P. Kitipichai, R. La Peruta, G. M. Korenowsky, G. E. Wneck, *J. Polymer Sci. Part A: Polym Chem*, **1993**, 31, 1365;

- [128] G. S'heeren, A. Persoons, P. Rondou, J. Wiersma, M. van Beylen, C. Samyn, *Macromol. Chem.*, **1993**, 194, 1733;
- [129] D. Yu, A. Gharavi, L. Yu, *Macromolecules*, **1995**, 28, 784;
- [130] E. M. Cross, K. W. White, R. S. Moshrefzadeh, C. V. Francis, *Macromolecules*, **1995**, 28, 2526;
- [131] H.-J. Lee, M.-H. Lee, S. G. Han, H.-Y. Kim, J.-H. Ahn, E.-M. Lee, Y. H. Won, *J. Polymer Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 301;
- [132] J. Chauvin, K. Nakatani, J. A. Delaire, S. Faure, R. Mercier, B. Sillion, *Synthetic Metals*, **2000**, 115, 245 ;
- [133] T. Pliška, W.-R. Cho, J. Meier, A.-C. Le Duff, V. Ricci, A. Otomo, M. Canva, G. I. Stegeman, P. Raimond, F. Kajzar, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2000**, 17, 1554;
- [134] L.-Y. Liu, H. S. Lackritz, M. E. Wright, S. Mullick, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1912;
- [135] C. V. Francis, K. M. White, R. A. Newmark, M. G. Stephens, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4379;
- [136] C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, P. M. Ranon, S. Yongqiang, W. H. Steier, *Macromolecules*, **1992**, 25, 6716;
- [137] F. Fuso, A. B. Padias, H. K. Hall, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1710;
- [138] H. E. Katz, M. L. Schilling, T. Fang, W. R. Holland, L. King, H. Gordon, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1201;
- [139] W. Köhler, D. R. Robello, P. T. Dao, C. S. Willand, D. J. Williams, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 9157;
- [140] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **1990**, 23, 65;
- [141] A. Carella, R. Centore, P. Riccio, A. Sirigu, A. Quatela, C. Palazzesi, M. Casalboni, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 1399.