

# RELAJACIÓN DE MOLÉCULAS DE COLORANTES ORIENTADAS POR CAMPO ELÉCTRICO EN PELÍCULAS ACRÍLICAS

D.J.O.Orzi\* y J.O.Tocho

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP y Centro de Investigaciones Ópticas (CIC-CONICET), 1900 La Plata, Argentina.  
E-mail: postmaster@ciop.edu.ar

## ABSTRACT

Measurements of optical absorbance was used to study the relaxation of acrylic films doped with a dye and poled by electric field. Results were adjusted by the model of Kohlrausch-Williams-Watts and a biexponential function. Second harmonic generation was presented as a test of orientation and the lack of symmetry of the poled film.

## RESUMEN

Se determinó la evolución temporal de la absorbancia de películas acrílicas dopadas con el colorante Disperse Red 1 y orientadas bajo un campo eléctrico intenso con el fin de analizar el proceso de relajación espacial. Los resultados se ajustaron con el modelo de Kohlrausch-Williams-Watts y con una función biexponencial. Se presentan además resultados de generación de segunda armónica como prueba de la orientación y ruptura de la centrosimetría del medio.

## INTRODUCCIÓN

Dopando un polímero amorfo con colorantes de gran hiperpolarizabilidad molecular y llevando al sistema a una estructura no centrosimétrica orientando las moléculas por medio de un campo eléctrico intenso pueden construirse materiales ópticos no lineales para generación de segunda armónica (GSA)<sup>1</sup>. Es esencial para la aplicación de ese material a dispositivos ópticos reales obtener una estructura con un ordenamiento no centrosimétrico estable durante periodos prolongados de tiempo. Además, el estudio de los mecanismos de relajación del cromóforo en la matriz polimérica, puede proveer información detallada acerca de la conformación local del polímero y de la dinámica de la relación cadena polimérica - colorante en el medio.

## GRADO DE ORIENTACIÓN

Estos sistemas orientados pueden ser descriptos por un modelo de gas rígido orientado (ROGM), siempre que las moléculas satisfagan las tres condiciones siguientes, la

concentración de colorante sea lo suficientemente baja para despreciar la interacción intermolecular, que formen con el polímero una mezcla homogénea y que se orienten sin perder su forma.

El grado de orientación puede medirse estudiando la absorbancia de la muestra. Si se ilumina la muestra en dirección paralela al campo eléctrico orientador la absorbancia será mínima, nula si la orientación es total, ya que no existirá componente del momento dipolar de las moléculas en la dirección paralela al campo eléctrico del haz de prueba.

Para un ROGM unidimensional la distribución estadística de la orientación molecular es descripta por la estadística de Boltzmann, y la función distribución es:

$$g(\Theta) = \frac{\exp(-\Delta W / kT)}{\int_0^\pi \exp(-\Delta W / kT) \sin\Theta d\Theta}, \quad (1)$$

donde  $\Delta W$  es la energía total de interacción entre la molécula y el campo eléctrico efectivo, o sea  $\Delta W = \mu \cdot E_i$ , con  $\mu$  = momento dipolar molecular y  $E_i$  = campo eléctrico interno y si suponemos que no hay efectos dipolares inducidos y el medio es isotrópico.

\* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

Consistente con la suposición anterior el ordenamiento axial de dipolos puede ser descrito por un parámetro de orden  $\Phi$  definido como<sup>2</sup>:

$$\Phi = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \Theta \rangle - 1) \quad (2)$$

De la ecuación (1) obtenemos los momentos estadísticos de  $\cos \Theta$ :

$$\langle \cos^n \Theta \rangle = \mathcal{L}_n(-\Delta W/kT), \quad (3)$$

donde  $\mathcal{L}_n$  es la función de Langevin de  $n$ -ésimo orden.

Si el momento dipolar de la transición de absorción molecular es paralelo a  $\mu$ , el dichroísmo perpendicular para un ROGM unidimensional en ausencia de momentos dipolares inducidos es:

$$\frac{A_{\perp}}{A_0} = \frac{3}{2} \langle \sin^2 \Theta \rangle = \frac{3}{2} [1 - \mathcal{L}_2(\mu \cdot E_i/kT)], \quad (4)$$

donde  $A_{\perp}$  es la absorbancia de una muestra orientada medida con un haz de prueba con campo eléctrico polarizado perpendicularmente a la dirección de orientación y  $A_0$  es la absorbancia para la misma muestra antes de alinear. De las ecuaciones (2) y (4) tenemos:

$$\Phi = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}, \quad (5)$$

Un ROGM unidimensional puede ser usado para describir películas de PMMA-DR1 si la densidad del dopaje es menor que  $2.74 \times 10^{20}$  moléculas/cm<sup>3</sup>,<sup>1</sup> condición que es satisfecha en nuestro caso. Para una molécula plana como el DR1 es razonable asumir que la componente del tensor polarizabilidad de segundo orden predominante  $\beta_{zzz}$  es paralela al momento dipolar molecular  $\mu$ . Por lo cual el sistema puede ser aproximado por un ROGM unidimensional. Manteniendo la suposición anterior, que el campo eléctrico interno produce solo orientación dipolar de las moléculas de colorante, la componente del tensor susceptibilidad de segundo orden macroscópico para GSA en un ROGM unidimensional es:<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} &= N f^{2\omega} (f^{\omega})^2 \langle (\mu \cdot \hat{E})^3 \rangle \\ &= N \beta f^{2\omega} (f^{\omega})^2 \langle \cos^3 \Theta \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

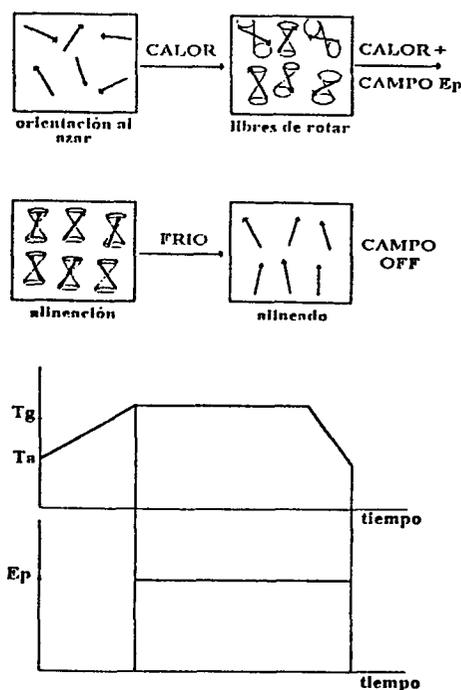
donde:  $N$  = densidad del colorante;  $f^{\omega}$  y  $f^{2\omega}$  = factores de campo local para las frecuencias  $\omega$  y  $2\omega$ ;  $\mu$  = vector unitario paralelo al momento

dipolar molecular;  $\hat{E}$  = vector unitario paralelo al campo de polarización;  $\Theta$  = ángulo entre  $\mu$  y  $\hat{E}$ ;  $\beta$  = componente del tensor polarizabilidad microscópica de segundo orden predominante (se asume paralelo a  $\mu$ ).

La ecuación (6) permite relacionar la GSA con el ordenamiento molecular de una manera similar a la expresión (4) para el dichroísmo.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

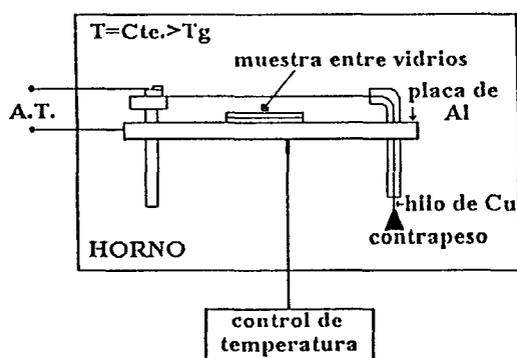
Las muestras fueron obtenidas disolviendo los metacrilatos (poli-etil, PEMA; poli-isobutil, PIBMA y poli-metil, PMMA) en diclorometano con el colorante 4-[N-etil-N-(2-hidroxyetil)]amino-4'-nitroazobenceno [Disperse Red 1 (DR1)] predisoluto. Por medio de la técnica de "spin coating" a 4000 r.p.m. se prepararon películas de 2-3  $\mu\text{m}$  aproximadamente de espesor, sobre un sustrato de vidrio. Luego fueron horneadas al vacío a 40 °C para el PIBMA, 60 °C para el PEMA y 80 °C para el PMMA por el término de 120 min. para remover el solvente residual. La concentración final de colorante fue aproximadamente 3 %.



**Figura 1:** esquema del proceso de orientación (COPET) de las moléculas de colorante en el polímero.

Para romper la simetría del medio polímero-colorante las muestras fueron orientadas en un campo eléctrico intenso. La técnica utilizada fue la denominada COPET, Corona Onset Poling at Elevated Temperature<sup>2</sup>. Este método consiste en llevar la muestra a una temperatura superior a la del punto de reblandecimiento del polímero ( $T_g$ ), someterla a un campo eléctrico inhomogéneo intenso y luego enfriarla a temperatura ambiente ( $T_a$ ) con el campo eléctrico aplicado como se indica en la Fig. 1.

El efecto corona, consistente en la ruptura parcial del aire a presión atmosférica iniciada por el campo eléctrico inhomogéneo aplicado, genera un campo mucho más intenso en la película, por la deposición de cargas eléctricas en su superficie. La Fig. 2 muestra el dispositivo experimental utilizado con este fin. El cátodo consiste en una placa de aluminio plano - paralela de 5 mm. de espesor y 5 cm. de ancho, el ánodo es un hilo de cobre de 60  $\mu\text{m}$  de diámetro, ubicado horizontalmente a 15 mm por encima del cátodo; la tensión aplicada fue 10 kV, generada por una fuente de tensión BERTAN modelo 205B-20R limitada a una corriente de 1mA.

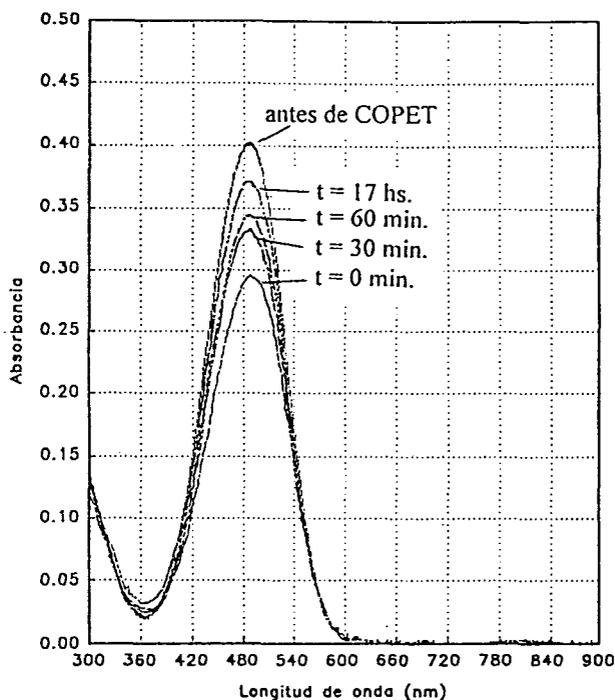


**Figura 2:** esquema experimental utilizado para orientar las moléculas de colorante mediante la técnica COPET.

Todo el dispositivo fue operado dentro de un horno de circulación de aire caliente a una temperatura levemente mayor de la temperatura de reblandecimiento de los polímeros (130 °C para las muestras de PMMA, 72 °C para las de PEMA y 55 °C para las de PIBMA). La intensidad de corriente corona osciló en todos los casos entre 90 y 110  $\mu\text{A}$ .

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

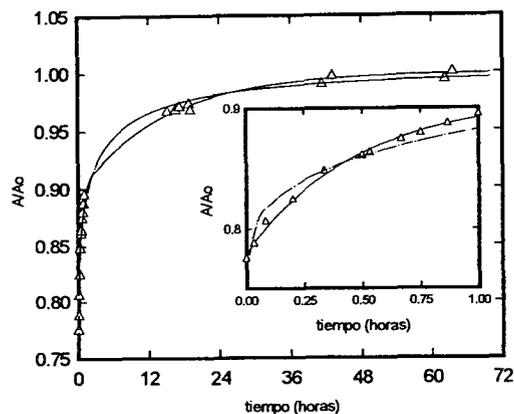
Los espectros de absorción fueron realizados antes e inmediatamente después de realizado el proceso COPET utilizando un espectrofotómetro de haz simple BECKMAN modelo DU65. La Fig. 3 nos muestra los espectros obtenidos para una muestra de PIBMA+DR1, antes, inmediatamente después y 30 min., 60 min. y 17 hs. después del proceso.



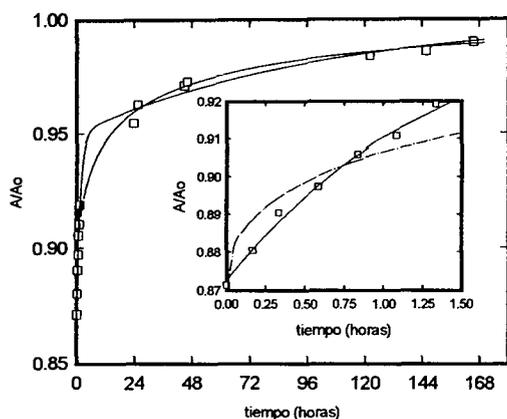
**Figura 3:** espectros de absorción de una muestra de PIBMA + DR1 obtenidos antes y después de realizado el proceso COPET.

Las muestras orientadas fueron analizadas en el tiempo hasta observar una estabilización de su espectro de absorción. En la Fig. 4 vemos como cambia el máximo de absorción normalizado al valor antes del proceso, en función del tiempo, para las distintas muestras.

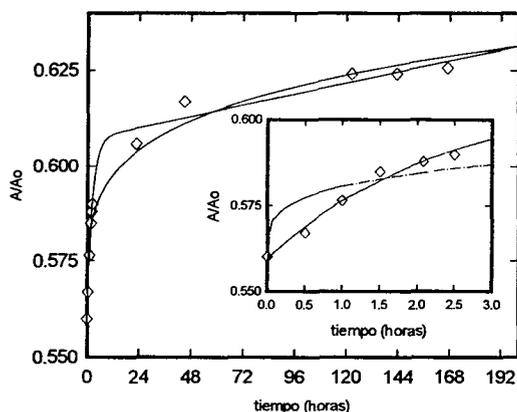
Con el fin de corroborar si la disminución de la absorbancia corresponde a un ordenamiento molecular en el medio se midió la GSA de las muestras antes y después del proceso COPET. La Fig. 5 nos muestra como el proceso de orientación provoca un incremento sustancial de GSA en las películas que han sido tratadas.



(a)

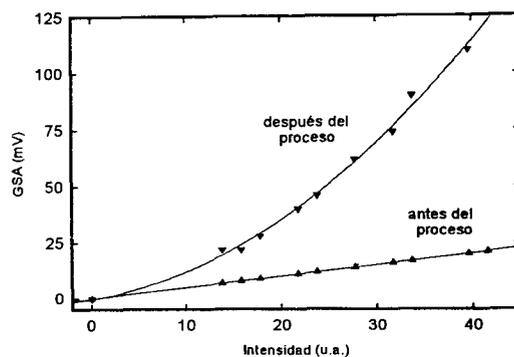


(b)



(c)

**Figura 4:** evolución temporal de la absorbancia normalizada al valor inicial para: (a) PIBMA, (b) PEMA y (c) PMMA todas dopadas con DR1.



**Figura 5:** generación de segunda armónica para una muestra de PMMA+DR1 antes y después del proceso COPET.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El proceso de relajación puede ser ajustado con dos funciones del tiempo, la función exponencial del modelo de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW),<sup>3</sup>

$$f(t) = A \exp[-(t/\tau_A)^\beta],$$

o una función biexponencial,<sup>4</sup>

$$f(t) = A \exp[-(t/\tau_A)] + B \exp[-(t/\tau_B)],$$

en ambos casos,

$$A / A_0 = 1 - f(t).$$

En la Fig. 4 se muestran los ajustes para los resultados de este trabajo. Las líneas de trazo continuo corresponden al ajuste biexponencial y las de trazo abierto corresponden al ajuste exponencial KWW. Las tablas 1 y 2 presentan los parámetros de mejor ajuste a los datos experimentales para ambas expresiones.

**Tabla 1:** parámetros de mejor ajuste de la función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

KWW	A	$\tau_A$ [hs]	$\beta$
PEMA	0.132	15.37	0.39
PIBMA	0.236	2.42	0.41
PMMA	0.442	3.04E05	0.23

**Tabla 2:** parámetros de mejor ajuste de la función biexponencial.

BIEXP	A	$\tau_A$ [hs]	B	$\tau_B$ [hs]
PEMA	0.077	1.53	0.05	98.86
PIBMA	0.117	0.43	0.1	14.27
PMMA	0.048	2.29	0.39	3139.7

Las dos expresiones tomadas para el ajuste son las más usadas en la literatura para ajustar variaciones temporales de GSA. Debe destacarse que hasta ahora ésta fue la técnica utilizada con exclusividad para estudiar la relajación de muestras orientadas por campo eléctrico.<sup>5-9</sup> La técnica utilizada aquí es equivalente y de instrumentación mucho más simple. La expresión KWW implica un modo simple de desorientación con un único tiempo de relajación  $\tau_A$ , en cambio el ajuste biexponencial implica que, dos modos diferentes de movimiento se producen en el sistema, con dos tiempos de relajación diferentes,  $\tau_A$  y  $\tau_B$ .

Podemos observar en la Fig. 4 que, en todos los polímeros, el ajuste con la función exponencial de KWW no brinda un resultado satisfactorio, ya que falla en particular en los tiempos cortos. En cambio, el ajuste biexponencial es mejor en todo momento. Varios puntos de vista diferentes, basados en conceptos de volumen libre y distribución de volumen libre,<sup>10</sup> o en la difusión de defectos en fases heterogéneas e interfaces (modelo DIG)<sup>4</sup> han sido propuestos en la literatura para la interpretación de esta relajación. Los datos experimentales dan una idea de la posibilidad de un movimiento complejo; en cualquier caso, las primeras 24 hs. deberán ser analizadas con mayor detalle para realizar un mejor ajuste y la técnica deberá ser contrastada con medidas de GSA en función del tiempo.

## REFERENCIAS

- 1- K.D. Singer, J.E. Sohn y S.J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248-250 (1986).
- 2- M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, y A. Dienes, *JOSA B*, **6**, 733-741 (1989).
- 3- G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- 4- G.A. Lindsay, R.A. Henry, A. Knoesen y M.A. Mortazavi, *Macromolecules*, **25**, 4888-4894 (1992).
- 5- T. Goodson III y C.H. Wang, *Macromolecules*, **26**, 1837-1840 (1993).
- 6- C.A. Walsh, D.M. Burland, V.Y. Lee, R.D. Miller, B.A. Smith, R.J. Twieg y W. Volksen, *Macromolecules*, **26**, 3720-3722 (1993).

- 7 - H. Wang, R.C. Jarnagin y E.T. Samulski, *Macromolecules*, **27**, 4705-4713 (1994).
- 8 - M.E. Wright, E.G. Toplikar, H.S. Lackritz y J.T. Kerney, *Macromolecules*, **27**, 3016-3022 (1994).
- 9 - A. Dhinojwala, G.K. Wong y J.M. Tolkelson, *J. Chem. Phys.* **100** (8), 6046-6045 (1994).
- 10 - H.T. Man, and H. N. Yoon, *Adv. Mater* **4**, 159 (1992).