

00362



Universidad Nacional Autónoma de México

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS



“ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES EN NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS MONOMÉRICOS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A:

FÍS. ANTONIO ALFONSO RODRÍGUEZ ROSALES

DIRECTOR DE TESIS DR. ROBERTO ORTEGA MARTÍNEZ



posgrado en ciencias físicas u n a m

México, D.F. 2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Dedicatoria:**

Dedico este y todos los futuros trabajos de experimentación:

Al pueblo de México, por permitirme realizar mis estudios.

A Charles Darwin por iniciarme en la Ciencia.

A Galileo Galilei por mostrarme el camino experimental.

A Giordano Bruno y a tantos como él, conocidos e ignorados, y siempre en busca de la elusiva y bien amada Ciencia.

A mi Alma Mater UNAM. Que no permita que olvide que si algo soy y algo logro es gracias a la luz que dio a mi entendimiento.

Al profesor Dr. Roberto Ortega Martínez, incansable promotor del quehacer científico, cuya tenacidad y compromiso con la enseñanza ha permitido que estudiantes como yo nos acerquemos y disfrutemos de la Ciencia.

Gracias por su impulso para fijarnos la meta de aterrizar las elucubraciones de laboratorio para poner al alcance de nuestra sociedad los beneficios de contar con un desarrollo tecnológico propio.

Y, muy en especial, a mi esposa Herminia y a mi hija Fabiola por su infinita paciencia y tiempo dedicado para soportar mis excentricidades.

## **Agradecimientos.**

Por la ayuda que brindaron para la realización de este trabajo, en varios sentidos y formas, se agradece a las siguientes personas e instituciones:

A mi Director de Tesis Dr. Roberto Ortega Martínez por su continuo apoyo y su incansable empuje que siempre me lleva un paso más adelante.

A los compañeros químicos Dr. Víctor Manuel Chapela Castañares y Dra. Judith Percino Zacarías quienes corroboran aquello de que la Ciencia es una e indivisible.

A mis compañeros M.en C. Carlos Jesús Román Moreno, y M. en C. Mónica Pérez Ybarra por su invaluable ayuda.

Al Laboratorio de Óptica Aplicada de Centro de Instrumentos de la UNAM por las facilidades brindadas para llevar a cabo los estudios de los cuales este trabajo es fruto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico en los proyectos Núm. 4480-A9406 y 400348-5-34921-E que contribuyeron para contar con un laboratorio bien equipado y funcional.

A la Fundación TELMEX, por los incentivos que contribuyeron a llevar a cabo los experimentos de este trabajo.

A mi Comité de revisión de tesis de maestría: Drs. Jorge García Macedo, Víctor Manuel Chapela Castañares, Alfonso Huanosta Tera, Rubén Gerardo Barrera Pérez, Oracio Barbosa García y José Manuel Saniger Blesa, por su valioso tiempo que dedicaron a la lectura del trabajo, sus importantes comentarios y sugerencias; los cuales enriquecieron ampliamente esta tesis.

## **Abreviaturas.**

B.U.A.P.	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
C.I.U.N.A.M.	Centro de Instrumentos de la UNAM
CW	Continuum Wave
D.O.	Densidad Óptica
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic
F.O.	Fibra óptica
FWHM	Full Width at Half Maximun
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.
MAFA	Metacriloil Amino Fenil Arsénico
OMA	Optical Multi Analyzer
SHG	Second Harmonic Generation.

## CONTENIDO

<b>Resumen.</b>	<b>4</b>
<b>Introducción General.</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I. CONCEPTOS DE LA ÓPTICA NO LINEAL.</b>	<b>8</b>
<b>I.1 Introducción.</b>	<b>8</b>
<b>I.2 Interacción de la radiación con la materia.</b>	<b>8</b>
<b>I.3 Óptica no lineal.</b>	<b>12</b>
<b>I.4 Luminiscencia.</b>	<b>23</b>
<b>I.5 Generación de segundo armónico en materiales orgánicos.</b>	<b>25</b>
<b>I.6 Algunos aspectos de la química de compuestos orgánicos.</b>	<b>27</b>
<b>I.7 Fotodegradación.</b>	<b>32</b>
<b>I.8 Consideraciones experimentales.</b>	<b>34</b>
<b>I.8.1 Medición de la longitud de onda.</b>	<b>34</b>
<b>I.8.2 Anchuras y perfiles espectrales.</b>	<b>34</b>
<b>I.8.3 Espectroscopía láser.</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	<b>37</b>
<b>II.1 Introducción.</b>	<b>37</b>
<b>II.2 Instrumentación.</b>	<b>38</b>
<b>II.2.1 Detección de señales ópticas.</b>	<b>38</b>
<b>II.2.2 Instrumentos ópticos.</b>	<b>41</b>
<b>II.3 Arreglo experimental.</b>	<b>44</b>
<b>II.4 Calibración de los instrumentos.</b>	<b>46</b>
<b>II.5 Precisión y exactitud en las mediciones.</b>	<b>51</b>

II.6	Espectros de comparación de luminiscencia en el verde	52
II.7	Luminiscencia y fotodegradación en materiales orgánicos.	54
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.</b>		
III.1	Medición de la luminosidad y fotodegradación de los compuestos orgánicos monoméricos.	55
III.2	Análisis y discusión.	64
III.3	Actividades experimentales programadas.	68
<b>CONCLUSIONES.</b>		70
<b>APÉNDICES.</b>		
A1	Definiciones y unidades.	71
A2	Equipo de laboratorio.	73
A3	Relaciones ópticas básicas.	77
A4	Calibración y alineación.	80
A5	Programa de administración y control.	84
Lista de tablas.		94
Lista de figuras.		95
Abreviaturas.		98
<b>REFERENCIAS.</b>		99
<b>PUBLICACIONES.</b>		104

## Lista de tablas.

Tabla 1	Compuestos con puente de hidrógeno (-AsO(OH) <sub>2</sub> ).	57
Tabla 2	Espectros de luminiscencia de compuestos con puente de hidrógeno en posición <i>para</i> y <i>orto</i> .	58
Tabla 3	Compuestos <i>quirales</i>	60
Tabla 4	Espectros de luminiscencia de compuestos <i>quiral</i> .	61
Tabla 5	Relaciones ópticas básicas	77
Tabla 6	Detecciones obtenidas con el equipo Molelectron / promedio de 50 pulsos.del láser Nd:YAG.	82
Tabla 7	Problemas y soluciones experimentales	83



## Lista de figuras.

Figura 1	Diagrama esquemático molecular de los diferentes niveles de energía.	9
Figura 2	Absorción de la luz en un material con comportamiento óptico lineal.	13
Figura 3	Función de energía potencial para un medio no centrosimétrico.	15
Figura 4	Función de energía potencial para un medio centrosimétrico.	15
Figura 5	a) Geometría y diagrama de niveles que describe la generación de segundo armónico, b) Generación por suma de frecuencias y c) por diferencia de frecuencias.	19
Figura 6	Descripción esquemática de los tipos de enlaces $\sigma$ y $\pi$ .	28
Figura 7	Nomenclatura de algunos derivados de benceno.	29
Figura 8	Ejemplo de quiralidad.	30
Figura 9	Molécula quiral de glucosa.	30
Figura 10a.	Estructura general de los compuestos monoméricos y ácidos arsanílicos.	31
Figura 10b.	Monómeros a) ácido <i>o</i> -metacrililaminofenilarsónico y b) <i>p</i> -metacrililaminofenilarsónico.	31
Figura 11	Monómeros a) (R)-(+)- $\alpha$ -metilbencilmetacrililamina, b) (S)-(-)- $\alpha$ -metilbencilmetacrililamina, c) 1,2-difenil(2-metacrililoxi)etanol y d) 1,2-difenil(1,2-dimetacrililoxi)etano.	32
Figura 12	Esquema general del proceso de fotodegradación con el comportamiento de migración molecular.	33
Figura 13	Anchura a la mitad de la altura de la línea espectral (FWHM).	35
Figura 14	Diagrama esquemático del sistema espectrofotométrico.	38
Figura 15	Estructura general del fotomultiplicador y su circuito divisor de voltaje.	40
Figura 16	a) Esquema del monocromador utilizado y b) Diagrama general del fotómetro.	42
Figura 17	Rejilla de difracción del monocromador.	42

Figura 18	Captura del máximo de luminiscencia a la entrada del monocromador.	42
Figura 19	a) Fotómetro, fuente de alto voltaje, osciloscopio y multímetro digital, b) Monocromador, fotomultiplicador y motor de paso con fuente de voltaje.	44
Figura 20	Fotografía del arreglo experimental.	45
Figura 21	Sistema de enfoque de energía y colector de la luminiscencia.	45
Figura 22	Montaje del detector de potencia.	47
Figura 23	Medición de la energía de los pulsos vs el voltaje de la lámpara de excitación (Xe). Para el fundamental del Nd:YAG ( $\lambda=1064$ nm) en energía (mJ) y en potencia (mW).	48
Figura 24	Medición de la energía de los pulsos vs el voltaje de la lámpara de excitación (Xe). Para el segundo armónico del Nd:YAG ( $\lambda=532$ nm) en energía (mJ) y en potencia (mW)	48
Figura 25	a) Comportamiento de la Fuente de Alto Voltaje del fotomultiplicador en las primeras 2 horas y b) Ejemplo de un espectro del BaTiO <sub>3</sub> en el verde de 512 a 552 nm..	49
Figura 26	Espectro de Hg tomado con el sistema espectrofotométrico.	49
Figura 27	Gráfica obtenida para determinar la longitud de onda del espectro de Hg vs la lectura del dial del monocromador.	49
Figura 28	a) Espectro del azúcar ( $kV = 0.97$ , $V_{fmi} = 700$ , rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm) y b) de la urea ( $kV = 0.97$ , $V_{fmi} = 700$ , rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm).	53
Figura 29	Comparación de: a) Espectro de luminiscencia del cristal KDP generador del segundo armónico del Nd:YAG ( $kV = 0.93$ , $V_{fmi} = 400$ V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm) y b) Espectro del BaTiO <sub>3</sub> ( $kV = 0.93$ , $V_{fmi} = 400$ V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm).	53

Figura 30	Comparativo de I vs $\lambda$ (espectros) de la Urea y otros compuestos con puente de hidrógeno en posición <i>para</i> y <i>orto</i> (kV=0.97, $V_{fmi}$ =700 V excepción del Ácido <i>o</i> -aminofenilarsénico, $V_{fmi}$ =800 V).	65
Figura 31	Comparativo de I vs t (fotodegradación) entre los compuestos con puente de hidrógeno en posición <i>para</i> y <i>orto</i> .	65
Figura 32	Comparativo de I vs $\lambda$ (espectros) de la Urea y otros compuestos quirales (kV=0.97, $V_{fmi}$ =700 V, con excepción del 2,6 diestirilpiridina, $V_{fmi}$ =800 V).	66
Figura 33	Comparativo de I vs t (fotodegradación) entre los compuestos quirales.	67

## Resumen

Se propuso un diseño experimental espectrofotométrico para el estudio y caracterización de nuevos compuestos orgánicos monoméricos del tipo puente de hidrógeno y quiral, que al ser irradiados con luz láser, exhiban propiedades ópticas no lineales; en particular la generación de segundo armónico de la frecuencia fundamental del láser. Los compuestos en forma de polvo y monocristal fueron diseñados y desarrollados por el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (CQBUAP) y fueron caracterizados en el Laboratorio de Óptica Aplicada del Centro de Instrumentos de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIUNAM). Las mediciones espectrofotométricas y la localización de la frecuencia del segundo armónico se obtuvieron con un arreglo experimental que fue automatizado y controlado que consiste de: un láser Nd:YAG con densidad de energía promedio del pulso  $\approx 17.36 \text{ mJ/mm}^2$ , en la longitud de onda fundamental ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ), un monocromador y un fotómetro. Las muestras compuestas de puente de hidrógeno y quiral al ser irradiadas por el láser exhiben el segundo armónico ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) del láser, lo que garantiza que tienen una estructura del tipo no centrosimétrico.

La generación de segundo armónico (del inglés SHG) es un importante fenómeno en óptica no lineal y ha sido usado en el estudio de materiales, sistemas biológicos y procesos químicos. El SHG involucra la interacción de la luz con las propiedades no lineales locales que son dependientes de la estructura molecular y su polarización. Por consiguiente, la intensidad del segundo armónico, y por consiguiente su contraste, es una función de las propiedades moleculares del espécimen y de la orientación con respecto a la dirección y polarización de haz del láser.

Por otra parte, conviene mencionar que los compuestos se clasificaron conforme a los resultados experimentales obtenidos, i.e. algunos exhiben una mayor emisión de luminiscencia y una menor fotodegradación química. Lo que ha permitido a los investigadores del CQBUAP combinar los diseños estructurales moleculares, para la obtención de nuevos compuestos monoméricos. La posibilidad de polimerizar nuevos compuestos abre las posibilidades de estudios en nuevas líneas de investigación en óptica, así como el desarrollo de nuevas tecnologías en la fotónica y las telecomunicaciones.

## Introducción General

### Motivación.

El desarrollo experimental de la tesis con técnicas espectrofotométricas, surge de la necesidad de ampliar los estudios sobre monómeros orgánicos de tipo quiral y de compuestos que contienen grupos que puedan formar puentes de hidrógeno, los cuales al ser sometidos a una intensa irradiación láser produzcan luminiscencia que pueda ser asociada a la generación del segundo armónico de la frecuencia fundamental del láser.

El trabajo de tesis consiste primordialmente en el desarrollo de la instrumentación para iniciar los estudios experimentales de la óptica no lineal. Estos estudios pueden conducir al desarrollo de nuevos materiales y diversas aplicaciones en física, química y telecomunicaciones. Para cumplir esos objetivos, el trabajo presenta el estudio de materiales orgánicos de bajo peso molecular de dos tipos: unos cuya estructura molecular está constituida por grupos quirales y otros que en su estructura contengan algún grupo capaz de formar puentes de hidrógeno, lo cual significa que un átomo de hidrógeno es compartido entre dos moléculas.

Para este trabajo, fue necesario entender los fenómenos ópticos no lineales para explicar la generación del segundo armónico (SHG) de una frecuencia fundamental del láser en los materiales; con la instrumentación disponible proponer el arreglo experimental para caracterizar ópticamente los nuevos materiales y con los resultados obtenidos del estudio hacer nuevos diseños de materiales y proponer las aplicaciones de nuestro interés.

### Estructura.

El trabajo tiene como objetivo:

1. Estudiar espectroscópicamente nuevos materiales orgánicos monoméricos tipo quiral y aquellos que contienen grupos que puedan formar puentes de hidrógeno bajo irradiación de pulsos de luz láser de Nd:YAG (1064 nm @  $\sim 17.36 \text{ mJ/mm}^2$ ).

2. Medir la luminosidad y la fotodegradación de los materiales bajo irradiación de pulsos láser de Nd:YAG ( $\sim 17.36 \text{ mJ/mm}^2$ ).
3. Desarrollar un arreglo experimental espectrofotométrico para las caracterizaciones ópticas y localizar al SHG (532 nm) del láser en los materiales con puente de hidrógeno y quiral.
4. Discutir y gráficar los espectros de luminiscencia y los resultados experimentales.
5. Explicar las conclusiones y aportaciones del trabajo.
6. Proponer el futuro de este estudio y el potencial de las posibles aplicaciones.

El presente trabajo de tesis se divide en varios Capítulos:

**Capítulo 1.** Se explican los principios de la óptica no lineal y la técnica de espectroscopía láser. Se hace una breve revisión en la literatura sobre trabajos recientes con el tipo de materiales estudiados en esta tesis; la fotodegradación que sufren al irradiarlos con intensa luz láser, así como una revisión de los fundamentos necesarios de la óptica no lineal y sus aplicaciones en la fotónica y la optoelectrónica.

**Capítulo 2.** Se explica el arreglo experimental, las necesarias calibraciones instrumentales para garantizar la confiabilidad y repetibilidad de los resultados experimentales. Se explica la generación del segundo armónico del láser en materiales orgánicos quirales y con puente de hidrógeno, los procedimientos experimentales empleados y soluciones.

**Capítulo 3.** Los resultados experimentales son presentados e interpretados; se ilustran en gráficas y tablas. Se discute el diseño experimental necesario para mejorar las propiedades de los nuevos materiales y sus potenciales aplicaciones.

Finalmente, se dan las conclusiones del trabajo desarrollado. Se complementó el mismo con apéndices, recomendaciones, sugerencias y referencias bibliográficas.

#### **Vinculación.**

Participar en una colaboración multidisciplinaria con el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (CQBUAP) (en donde los materiales orgánicos en estudio fueron sintetizados), el Laboratorio de Óptica Aplicada del Centro de Instrumentos de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIUNAM) (en donde se caracterizaron ópticamente y se desarrollaron las aplicaciones ópticas). Intentar vincular un proyecto de investigación con una aplicación en un convenio de colaboración con una Empresa Privada de Telecomunicaciones como Teléfonos de México (TELMEX).

# CAPITULO I. CONCEPTOS DE LA ÓPTICA NO LINEAL

## I.1 Introducción.

Actualmente se conoce bien la estructura de los átomos y las moléculas basada en estudios de modelos teóricos y resultados experimentales realizados con técnicas espectroscópicas, para determinar el comportamiento lineal y no lineal de los materiales al ser irradiados con luz láser intensa.

## I.2 Interacción de la radiación con la materia.

De la observación de la interacción de la radiación con la materia, se pueden identificar diversos fenómenos ópticos, tales como: la absorción, el esparcimiento, la dispersión, la emisión inducida y espontánea y los fenómenos ópticos lineales y no lineales.

Existen tres procesos básicos por medio del cual una molécula puede absorber radiación; llevando a la molécula a niveles excitados de energía donde el incremento en la energía es igual a la energía de la radiación absorbida ( $h\nu$ ). Primero, la molécula rota sobre varios ejes, la energía de rotación está en niveles de energía definidos, así que la molécula puede absorber radiación y ser elevada a mayores niveles de energía rotacionales en una *transición rotacional*. Segundo, los átomos o grupos de átomos dentro de una molécula vibran uno respecto del otro y la energía de vibración ocurre a niveles cuantizados definidos. La molécula puede entonces absorber una cantidad discreta de energía y ser llevada aun a mayores niveles de energía vibracional, en una *transición vibracional*. Tercero, los electrones de una molécula pueden ser llevados a mayores niveles de energía electrónica correspondientes a una *transición electrónica*, Fig. 1.

Como cada una de las energías de transición internas quedan cuantizadas, esto ocurre únicamente a longitudes de onda definidas correspondientes a una energía ( $h\nu$ ) igual al salto cuantizado en la energía interna. Hoy en día se sabe de muchos y diferentes niveles de energía para cada tipo de transición, los cuales están asociadas a las diferentes longitudes de onda que pueden ser absorbidas [1, 2].



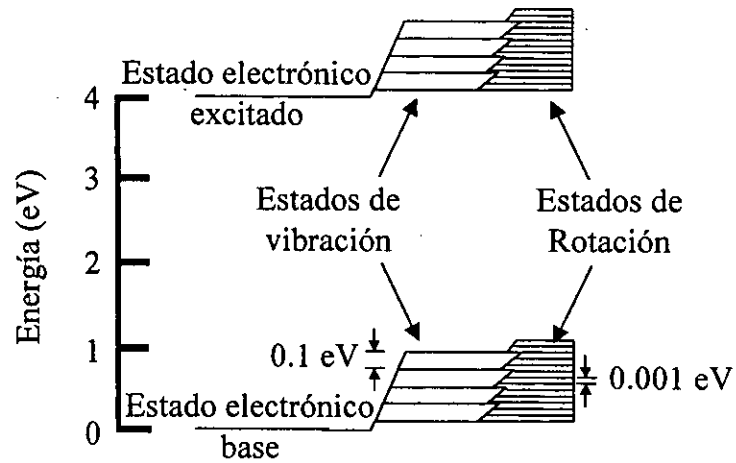


Fig.1. Diagrama esquemático molecular de los diferentes niveles de energía [2].

De los tipos de energía anteriormente mencionados, se describirá el correspondiente al de la transición electrónica; para ello se mencionan brevemente los fundamentos cuánticos en que se basa el modelo de estudio.

En la teoría de Einstein, la probabilidad por segundo de que un átomo o molécula absorba un fotón,  $dP_{12} / dt$ , es proporcional al número de fotones de energía  $h\nu$  por unidad de volumen y se puede expresar en términos de la densidad de energía espectral,  $\rho_{12}$ , la cual, históricamente, se desarrolló en el estudio de absorción y radiación del cuerpo negro y cuya forma generalizada está dada por [3]:

$$\rho_{mn} = \frac{dU}{d\nu} = \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{e^{h\nu_{mn}/kT} - 1} \text{ [joule/m}^3\text{-Hz]} \quad (1)$$

$U$ : Energía interna del sistema (Energía cinética + energía potencial).

$h = 6.63 \times 10^{-34}$  joule-s (constante de Planck).

$\nu$ : Hz (frecuencia).

$k = 1.38 \times 10^{-23}$  joule $^\circ$ K (constante de Boltzmann).

$T$ :  $^\circ$ K (temperatura absoluta).

En el caso de la emisión espontánea y estimulada, se tiene que de la distribución de Boltzman se observa que para un átomo de dos niveles de energía, 1 y 2, en una cavidad a la temperatura  $T$  ( $E_1$  y  $E_2$ ), sus poblaciones satisfacen la relación.

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(E_2 - E_1) / kT} \quad (2)$$

Donde  $E_1$  y  $E_2$  son los valores de la energía de los niveles 1 y 2, respectivamente y  $T$  es la temperatura absoluta del sistema.

Sin embargo Albert Einstein (1916), mediante deducciones de índole termodinámico, estableció dos conceptos fundamentales: la noción de probabilidad de transición y la de emisión estimulada de radiación, conceptos muy importantes que se utilizan en el desarrollo de los láseres (del inglés Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Si un conjunto de átomos  $n_1$  en el nivel fundamental de energía  $E_1$ , interactúan con el campo de radiación (densidad de energía espectral)  $\rho_{\nu}$ , se producirá el fenómeno de *absorción de radiación*, por medio del cual un número de átomos se pueden excitar a los niveles superiores para posteriormente decaer a los inferiores, pudiendo en algunos casos emitir radiación según cualesquiera de los dos procesos siguientes: *emisión espontánea* y *emisión estimulada*. La primera se refiere a la radiación que emiten los átomos en forma independiente entre sí; mientras que la estimulada se producirá por la interacción de la radiación estimulante siempre estando en la misma frecuencia ( $\nu$ ). El proceso debe ocurrir de tal manera que el equilibrio se mantenga entre la población de átomos en todos los niveles. La cantidad de átomos que van del nivel  $E_2$  al nivel  $E_1$  por unidad de tiempo es:

$$-\frac{dn_2}{dt} R_{2 \rightarrow 1} = A_{21}n_2 + B_{21}\rho_{21}n_2 \quad (\text{emisión espontánea} + \text{emisión estimulada}) \quad (3)$$

$A_{21}$  : probabilidad de transición espontánea por unidad de tiempo

$B_{21}\rho_{21}$  : probabilidad de transición estimulada

$A_{21}$  y  $B_{21}$ ,  $B_{12}$  : coeficientes de Einstein (porcentajes de probabilidad).

La cantidad de átomos que van del nivel  $E_1$  al nivel  $E_2$  queda dado como:

$$-\frac{dn_1}{dt} = R_{1 \rightarrow 2} = B_{12}\rho_{21}n_1 \text{ (absorción de radiación)} \quad (4)$$

La cantidad de flujo neto de átomos  $F_{21}$  del nivel  $E_2$  al nivel  $E_1$  queda expresado como:

$$F_{21} = R_{2 \rightarrow 1} - R_{1 \rightarrow 2} : \text{total de átomos/s} \quad (5)$$

Si un átomo contiene solo dos niveles, la cantidad de población cambiando del nivel  $E_2$  es:

$$-\frac{dn_2}{dt} = F_{21} = A_{21}n_2 + B_{21}\rho_{21}(n_2 - n_1) \quad (6)$$

En equilibrio térmico,  $n_2$  es constante por lo que  $-\frac{dn_2}{dt} = 0$ , resolviendo la ec. (6) para  $n_2/n_1$ :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\rho_{21}}{A_{21}/B_{21} + \rho_{21}} \quad (7)$$

Igualando la ec. (2) con la ec. (7), se elimina  $n_2/n_1$  y se obtiene:

$$B_{21}\rho_{21} = \frac{A_{21}}{e^{(E_2-E_1)/kT} - 1} \quad (8)$$

Con un poco de álgebra se puede apreciar que  $A_{21}$  y  $B_{21}$  están relacionadas a través de las diferencias de energía entre los niveles  $E_1$  y  $E_2$ :

$$B_{21} = B_{12}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \quad (9)$$

Para la mayoría de los átomos a la temperatura ambiente y en equilibrio térmico se tiene que  $E_2 > E_1$  y que  $e^{(E_2-E_1)/kT} \gg 1$ , esto significa que  $A_{21} \gg B_{21}\rho_{21}$ . Esto se traduce a interpretar al

coeficiente  $A_{21}$  como una “constante de decaimiento” o el “recíproco de la vida media”. Supongamos que  $n_2$  se fuera a incrementar significativamente, debido a la transferencia de energía de la radiación de excitación (bombeo), el lado derecho de la ec. (6) será dominada por  $A_{21}n_2$  y la ec. (6) se convierte en:

$$\frac{dn_2}{dt} = -A_{21}n_2 \quad (10)$$

Grandes valores de  $A_{21}$  significan un tiempo de vida media corto y rápido decaimiento, mientras que valores pequeños de  $A_{21}$  significan un tiempo de vida largo y decaimiento lento [3]. Para el caso de fenómenos de luminiscencia el decaimiento temporal establece si una transición es fluorescente ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$  s) o fosforescente ( $10^{-3}$ – $10$  s).

### I.3 Óptica no lineal.

Es conveniente mencionar que los fenómenos ópticos no lineales no se presentan de manera espontánea y su comportamiento es muy diferente al observado en la óptica lineal; como es el caso usual de la absorción de la luz al pasar a través de un medio determinado por su coeficiente de absorción  $\alpha$ , en el que se observa la atenuación de la intensidad de la luz.

Si la intensidad de una onda plana es  $I(z)$  su atenuación, a lo largo de una distancia  $dz$ , está dada por:

$$dI = -\alpha I dz \quad (11)$$

$\alpha$ : coeficiente de absorción o esparcimiento.

la cual al ser integrada se obtiene la conocida ley de Beer -Lambert i.e.:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (12)$$

La Fig. 2 describe el comportamiento de la absorción de la luz por un material ópticamente lineal, como es el caso de los filtros atenuadores ópticos que se utilizan para atenuar la alta intensidad del haz del láser.

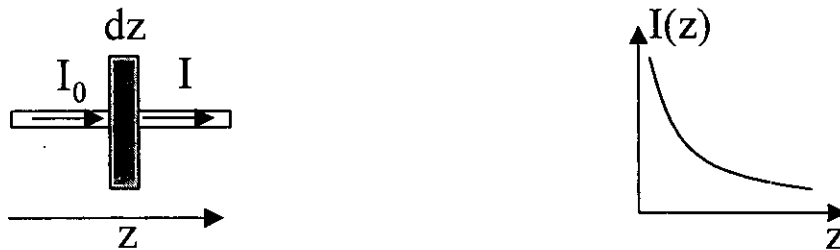


Fig. 2 Absorción de la luz en un material con comportamiento óptico lineal

Sin embargo, si la intensidad de la luz es muy alta se pueden modificar las características del material, por lo que bien pueden ser funciones lineales o no lineales. Lo que produce una serie de fenómenos predichos por los modelos teóricos que recientemente se han comprobado experimentalmente con la ayuda de láseres de alta potencia. Al usarse para irradiar el material los láseres continuos o pulsados, pueden cambiar su índice de refracción.

En la óptica lineal, el índice de refracción y las propiedades de absorción son característicos de los materiales y son independientes de la intensidad de la luz que pasa a través de ellos, i.e, cuando una onda electromagnética pasa a través de un medio con un índice de refracción  $n$  no se observa que cambie su color ( $\nu$ ), se observa que la amplitud de onda decae (absorción o esparcimiento) y la velocidad de fase cambia de su valor  $c$  (en vacío) a  $v=c/n$ , porque  $n=n(\omega)$  (dispersión) depende de la frecuencia de la onda electromagnética.

En la óptica no lineal a segundo orden, los fenómenos dependen de la amplitud del campo eléctrico de la radiación electromagnética, se observan que sí cambia su color ( $\nu$ ). Para materiales con estructura química no centrosimétricos se tienen los efectos no lineales de segundo orden [4]. Sin embargo, Mendoza y Mochán [5, 6] proponen un modelo teórico que establece que la generación de segundo armónico también se puede dar en sistemas centrosimétricos, la explicación del fenómeno se da por estudios realizados en las interfaces de superficies formadas en substratos de materiales centrosimétricos como es el caso del Si [7,8, 9].

Para poder tener una descripción del comportamiento lineal o no lineal se utiliza el modelo de Lorentz, el cual trata a los átomos como un oscilador amortiguado; i.e. para una carga  $-e$  (electrón) de masa  $m$  ligada a una masa  $M$  ( $M \gg m$ ; nuclear), con un coeficiente de amortiguamiento dado por  $b$  al interactuar bajo la influencia de una fuerza externa  $e\tilde{E}(t)$  en una dirección  $x$ . Para el caso de materiales no centrosimétricos, la ecuación de movimiento del electrón que se desplaza en la dirección  $x$  tiene la forma siguiente [10, 11].

$$m \left( \frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + 2b \frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x} + a\tilde{x}^2 \right) = -e\tilde{E}(t); \quad (13)$$

$\tilde{E}(t)$ : campo eléctrico aplicado es de la forma  $\tilde{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c.$

$\omega_0$ : frecuencia óptica.

$a$ : parámetro que caracteriza la no linealidad de respuesta.

*c.c.*: complejo conjugado.

De la anterior relación, se observa que las fuerzas actuantes son las siguientes:

$$\tilde{F}_{\text{amortiguamiento}} = -2mb \frac{d\tilde{x}}{dt} ; \quad \tilde{F}_{\text{restauración}} = -m\omega_0^2 \tilde{x} - ma\tilde{x}^2$$

Haciendo la similitud con una masa sujeta de un resorte, la fuerza de restauración es lineal para pequeños desplazamientos  $x$  de la posición de equilibrio, con lo cual se retienen los términos lineales y cuadráticos en la expansión de la serie de Taylor. Ahora bien, para describir el comportamiento no lineal de las fuerzas de restauración, hay que notar que la fuerza de restauración corresponde a una función de energía potencial de la forma

$$U = - \int \tilde{F}_{\text{restauración}} d\tilde{x} = \frac{1}{2} m\omega_0^2 \tilde{x}^2 + \frac{1}{3} ma\tilde{x}^3 \quad (14)$$

el primer término corresponde a un potencial armónico y el segundo a un término de corrección anarmónico.

---

$\sim$  denota una cantidad que varía rápidamente con el tiempo

El comportamiento se puede ver en las Figuras 3 y 4.

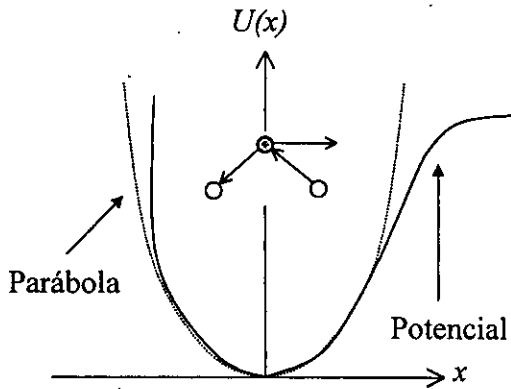


Fig. 3. Función de energía potencial para un medio no centrosimétrico.

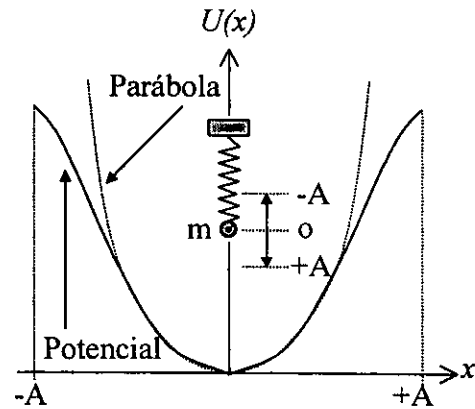


Fig. 4. Función de energía potencial para un medio centrosimétrico.

El diagrama de la energía potencial solamente se aplica para un medio no centrosimétrico, debido a que la función de energía potencial de la ec. (13) contiene las potencias pares y nones de  $x$ ; mientras que un medio centrosimétrico sólo pueden aparecer potencias pares de  $x$ , debido a que la función de energía potencial debe poseer la simetría  $U(x) = U(-x)$ .

Para el campo eléctrico considerado en la ec. (13), no se dispone de una solución general para la ecuación diferencial, sin embargo si el campo aplicado es muy débil, el término no lineal  $ax^2$  será mucho más pequeño que  $\omega_0^2 x$  para cualquier desplazamiento de  $x$  que pueda ser inducido por el campo. Para la solución de la ecuación diferencial se puede utilizar el método de perturbaciones o de Rayleigh-Schrödinger [12] utilizado en mecánica cuántica, el cual trata acerca de la perturbación del sistema haciéndolo en pequeñas etapas, dando un cambio continuo del sistema sin modificar al perturbado. Matemáticamente, esto equivale a introducir un parámetro  $\lambda$  en el hamiltoniano o en términos prácticos de reemplazar  $E(t)$  en la ec. (13) por  $\lambda E(t)$ , cuando  $\lambda$  es cero se tiene el sistema sin perturbar y conforme  $\lambda$  se aproxima a uno, la perturbación aumenta y para  $\lambda=1$  la perturbación se ha llevado a cabo totalmente. La razón de introducir la  $\lambda$  es por conveniencia para relacionar las funciones propias perturbadas y sin perturbar; finalmente se hace

$\lambda=1$ , eliminándola. Como se observa  $\lambda$  caracteriza la intensidad de la perturbación, por lo que aplicándola en la ec. (13) se obtiene:

$$m \left( \frac{d^2 \tilde{x}}{dt^2} + 2b \frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x} + a\tilde{x}^2 \right) = -\lambda e \tilde{E}(t) \quad (15)$$

Se busca ahora una solución a la ec. (15) en la forma de serie de Taylor de potencias de la intensidad de la perturbación  $\lambda$ , i.e. una solución de la forma:

$$\tilde{x} = \lambda \tilde{x}^{(1)} + \lambda^2 \tilde{x}^{(2)} + \lambda^3 \tilde{x}^{(3)} + \dots + \lambda^n \tilde{x}^{(n)} \quad (16)$$

Para que la ec. (16) sea solución de la ec. (15) para cualquier valor de  $\lambda$ , se requiere que los términos de la ec. (15) sean proporcionales a  $\lambda$ ,  $\lambda^2$ ,  $\lambda^3$ , ...,  $\lambda^n$  y que cada uno de ellos satisfaga la ecuación en forma separada. Para los términos  $\lambda$  y  $\lambda^2$  se obtienen las ecuaciones siguientes:

$$\frac{d^2 \tilde{x}^{(1)}}{dt^2} + 2b \frac{d\tilde{x}^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x}^{(1)} = -\frac{e \tilde{E}(t)}{m}; \quad (17)$$

la solución queda como  $\tilde{x}^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + x^{(1)}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + c.c.$

Donde las amplitudes quedan como  $x^{(1)}(\omega_j) = -\frac{e E_j}{m D(\omega_j)}$ ; donde

$E_j$ : coeficiente  $j$ -ésimo del campo eléctrico

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2ib\omega$$

$$\frac{d^2 \tilde{x}^{(2)}}{dt^2} + 2b \frac{d\tilde{x}^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x}^{(2)} + a[x^{(1)}]^2 = 0 \quad (18)$$

Para obtener la solución de la ec. (18) se eleva al cuadrado  $\tilde{x}^{(1)}(t)$  y se sustituye, al resolver la ec. (18) permite obtener los términos de corrección de bajo orden  $\tilde{x}^{(2)}$ ; por otra parte el cuadrado de  $\tilde{x}^{(1)}(t)$  contiene las frecuencias  $\pm 2\omega_1$ ,  $\pm 2\omega_2$ ,  $\pm(\omega_1 + \omega_2)$ ,  $\pm(\omega_1 - \omega_2)$  y 0. Para determinar la respuesta a la frecuencia  $2\omega_1$ , se debe de resolver la ecuación siguiente:



$$\frac{d^2 \tilde{x}^{(2)}}{dt^2} + 2b \frac{d\tilde{x}^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x}^{(2)} = -\frac{a(eE_1/m)^2 e^{-2i\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)}; \quad (19)$$

la solución propuesta es de la forma:  $\tilde{x}^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1)e^{-2i\omega_1 t}$

La cual al ser sustituida en la ecuación anterior y usando  $D(\omega)$  se obtiene la amplitud de respuesta:

$$x^{(2)}(2\omega_1) = -\frac{a(e/m)^2 E_1^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \quad (20)$$

Análogamente, las amplitudes de las respuestas para las otras frecuencias son:

$$x^{(2)}(2\omega_2) = -\frac{a(e/m)^2 E_2^2}{D(2\omega_2)D^2(\omega_2)} \quad (21)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -\frac{2a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (22)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = -\frac{2a(e/m)^2 E_1 E_2^*}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \quad (23)$$

$$x^{(2)}(0) = -\frac{2a(e/m)^2 E_1 E_1^*}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} - \frac{2a(e/m)^2 E_2 E_2^*}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)} \quad (24)$$

Los resultados anteriores se pueden expresar en términos de las susceptibilidades lineales ( $\chi^{(1)}$ ) y no lineales ( $\chi^{(2)}$ ). La susceptibilidad lineal está definida a través de la polarización la cual se puede deducir de la electrodinámica clásica a partir de las ecuaciones de Maxwell, usando la constante dieléctrica  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ s}^2 \text{C}^2 / \text{m}^2 \text{Kg} = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Farad/m}$  o la susceptibilidad  $\chi$  del material, i.e.  $\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ , donde la constante dieléctrica relativa  $\epsilon$  queda relacionada con el índice de refracción  $n$  dado por  $n = \epsilon^{1/2}$ . En el sistema gaussiano de unidades,

la polarización  $\tilde{P}$  esta relacionada por la intensidad del campo eléctrico  $E$  por la ecuación  $\tilde{P}(t) = \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^{(2)}(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots$ , por lo que:

$$P^{(1)}(\omega_i) = \chi^{(1)}(\omega_i)E(\omega_i) ; \quad [\tilde{P}] = [\tilde{E}] = \left( \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2} \text{ y } \chi^{(1)} \text{ es adimensional.} \quad (25)$$

La oscilación forzada de una carga  $e$  induce un momento dipolar eléctrico oscilante  $p=ex$ , por lo que en una región de interacción con  $N$  osciladores por unidad de volumen, la polarización macroscópica  $P$  queda dada por la suma de todos los momentos dipolares por unidades de volumen; esto se representa de la siguiente manera:

$$P^{(1)}(\omega_i) = -Nex^{(1)}(\omega_i) \quad (26)$$

Ahora bien, combinando con las soluciones de la ec (17), la susceptibilidad lineal queda como:

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = \frac{N(e^2 / m)}{D(\omega_i)}, \quad \chi^{(1)} \text{ es adimensional} \quad (27)$$

La susceptibilidades no lineales se obtienen en forma similar. El caso de la susceptibilidad no lineal de segundo orden (generación de segundo armónico, fotorrefractividad, suma y resta de frecuencias, etc.) se define como:

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)E(\omega_1)^2 \quad (28)$$

$$\chi^{(2)} = \left[ \frac{1}{E^2} \right] = \left( \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)^{-1/2}$$

Donde  $P^{(2)}(2\omega_1)$  es la amplitud de la componente de polarización no lineal oscilando a una frecuencia de  $2\omega_1$  y está dada por:

$$P^{(2)}(2\omega_1) = -Nex^{(2)}(2\omega_1) \quad (29)$$

Comparar esta ecuación con la ec. (20) queda como:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{N(e^3 / m^2) a}{D(2\omega_1) D^2(\omega_1)} \quad (30)$$

La cual se puede poner en términos de la ec (27), i.e.:

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{ma}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) [\chi^{(1)}(\omega_1)]^2 \quad (31)$$

El análisis anterior se puede extender a no linealidades de orden mayor con sólo aplicar la expansión similar para  $\chi^{(j)}$  de los términos de la ecuación (16) [13]. Una descripción gráfica de lo anteriormente analizado se puede visualizar en la Fig. 5.

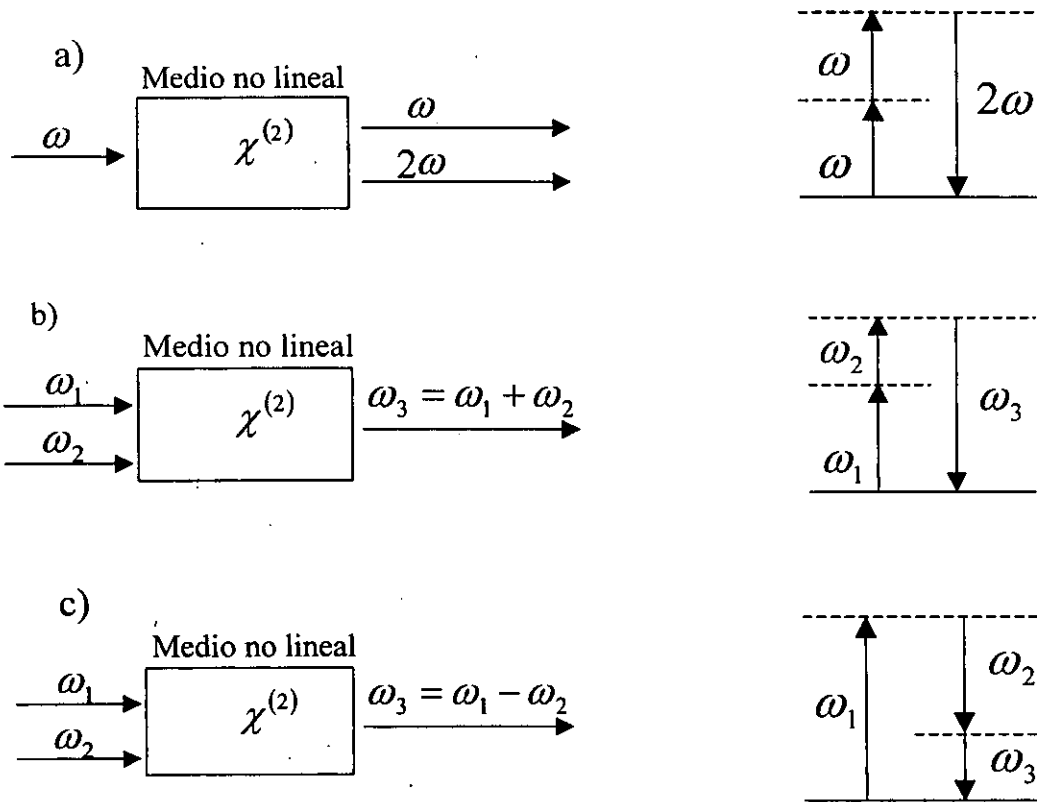


Fig. 5. a) Geometría y diagrama de niveles que describe la generación de segundo armónico, b) Generación por suma de frecuencias y c) por diferencia de frecuencias.

Se definen las componentes del tensor de susceptibilidad de segundo orden  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$  de acuerdo a  $P_i(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m)$  el cual tiene propiedades especiales de simetría, las cuales son referidas como la simetría de Kleinman y significa que la condición no depende de las frecuencias, i.e. que se permuten los índices sin que se permuten las frecuencias, lo anterior conduce a:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\ \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{jik}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\ \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{kji}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \end{aligned} \quad (32)$$

Es conveniente que se introduzca una notación comúnmente utilizada en el campo de estudio y que queda relacionada con la condición de simetría de Kleinman. Se introduce el tensor definido como sigue:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (33)$$

De ahí que la polarización no lineal se pueda ahora escribir como:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{(nm)} 2d_{ijk} E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (34)$$

Con base a la condición de simetría de Kleinman, se puede suponer que  $d_{ijk}$  es simétrica en los dos últimos índices. Esta suposición es válida cuando la simetría de Kleinman sea válida y además se generaliza para el caso de generación de segundo armónico, por lo que  $\omega_n = \omega_m$ . Se puede simplificar la notación al sustituir los subíndices  $j$  y  $k$  por  $l$  introduciendo la matriz contraída  $d_{il}$ . La relación entre los subíndices contraídos y no contraídos queda expresado por:

$jk$	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
$l$	1	2	3	4	5	6

El tensor de susceptibilidad no lineal de segundo rango se puede ahora representar como una matriz de 3 x 6 (conteniendo 18 elementos).

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (35)$$

De acuerdo con la condición de simetría de Kleinman, donde los índices de  $d_{ijk}$  pueden ser libremente permutados, se observa que no todos los 18 elementos de  $d_{ij}$  son independientes y que  $d_{ij}$  contiene únicamente 10 elementos independientes.

Por lo que la polarización no lineal puede llevar a la generación de segundo armónico en términos de  $d_{ij}$  por medio de la siguiente matriz:

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

Cuando la condición de simetría de Kleinman es válida, se puede describir la polarización no lineal como la generación de suma de frecuencias (con  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ), dado por la siguiente ecuación:

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega_3) \\ P_y(\omega_3) \\ P_z(\omega_3) \end{bmatrix} = 4 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_x(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_y(\omega_1)E_x(\omega_2) \end{bmatrix} \quad (37)$$

El factor 2 extra viene de sumar sobre todos los términos  $n$  y  $m$  en la ec. (34).

Un elemento muy importante en los estudios experimentales es conocer que tan grande debe ser la magnitud del campo óptico para que los átomos y las moléculas muestren sus propiedades ópticas no lineales. Para lograr lo anterior se requiere un campo óptico de magnitud equivalente al del sistema molecular que liga a los electrones y iones el cual es  $E_a \approx 3 \times 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$  [10], por lo que se pensaría en contar con intensidad del campo de  $I \approx 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Ahora bien, para darse una idea del orden de las magnitudes requeridas para obtener una respuesta no lineal de segundo orden, se podría esperar que el término  $P_2$  sea comparable al de la respuesta lineal  $P_1$  cuando la amplitud del campo aplicado de intensidad  $E$  sea del orden de las características de la intensidad del campo eléctrico atómico  $E_{atom} = e/a_0^2$ ,  $-e$  es la carga del electrón y  $a_0 = \hbar/me^2$  es el radio del átomo de hidrógeno de Bohr, sustituyendo valores se obtiene que  $E_{atom} = 2 \times 10^7 \text{ esu}$  (unidades electrostáticas), bajo condiciones no resonantes  $\chi^{(2)}$  será del orden de  $\chi^{(1)}/E_{atom}$  (para materia condensada  $\chi^{(1)} \approx 1$ ), por lo que  $\chi^{(2)} \cong 5 \times 10^{-8} \text{ esu}$ .

Sin embargo, en la práctica es suficiente una intensidad de irradiación  $I \approx 3.4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  para observar algunos fenómenos no lineales, la razón obedece a que cuando se le induce una oscilación a un conjunto de dipolos que oscilan en forma coherente, i.e. con una relación de fase entre ellos, el campo que irradian individualmente puede, en ciertas circunstancias, sumarse en forma constructiva para producir una mucho mayor intensidad total. En óptica no lineal la condición de interferencia constructiva se le conoce como “acoplamiento de fase”.

Lo anterior marca una distinción entre los materiales que son ópticamente lineales y los que no lo son. Se puede citar como ejemplos de materiales ópticos no lineales, aquellos que se utilizan para la generación de armónicos: doblaje, triplicado hasta septuplicado de frecuencias, efecto electro-óptico lineal (Pockels), efecto de autoenfoque (Kerr óptico), fotorrefractivo y la producción de pulsos láser ultracortos por citar los más importantes [10].

La absorción no lineal se manifiesta en un material cuando la absorción decrece respecto de la lineal al incrementar la intensidad incidente del haz láser, a esto se le conoce como absorción por saturación. Mientras que en el caso contrario, el inverso de la absorción de saturación, la absorción se incrementa al aumentar la intensidad incidente, como resultado de los estados excitados de absorción [14].

En el presente trabajo se está interesado en la duplicación de frecuencias, o lo que se conoce como generación de segundo armónico (SHG). Una analogía se encuentra en un circuito eléctrico, la duplicación de la frecuencia de una señal de entrada se puede obtener al utilizar ciertos componente no lineales [13]. En el caso óptico se puede observar que ciertos tipos de cristales presentan un comportamiento similar cuando interactúan con láseres de fuerte intensidad. El fenómeno se puede entender desde su concepción lineal en la que un proceso físico en el cual los dipolos del material (electrones ligados al núcleo) son puestos a oscilar por radiación interactuante de baja intensidad, en donde se reemite radiación (caso de luz pasando por un vidrio) en la misma dirección del haz. Sin embargo, si la intensidad es mucho mayor se presenta la no linealidad debido a que los dipolos no pueden reproducir la oscilación aplicada, entonces se producen los armónicos [11]:

Por otra parte es importante tomar en cuenta que para optimizar la duplicación de frecuencia se deberá de acoplar la fase de la generación del segundo armónico con la del fundamental; a lo anterior se le conoce como acoplamiento de fase. Lo anterior se logra experimentalmente al seleccionar materiales con birrefringencia óptica que cancele el esparcimiento óptico; esto se traduce en que se igualen los índices de refracción del material tanto para el fundamental como para el segundo armónico [15].

#### **1.4 Luminiscencia.**

La luminiscencia es la emisión de radiación óptica que resulta de la excitación no-térmica de los niveles de energía de los átomos, moléculas, polímeros y cristales e incluye a la fluorescencia y fosforescencia.

La fluorescencia es la absorción de energía con la subsecuente emisión de luz en el espectro visible. La fosforescencia es como la fluorescencia, pero con emisión retrasada de luz. La luminiscencia es el caso general en que un fotón de energía alta es absorbido y un fotón de energía baja es emitido (proceso conocido como de Stokes). En este caso, el exceso de energía entre ambos fotones es absorbido por el sólido y aparece como energía vibracional de la red (calor). Suele utilizarse fluorescencia y fosforescencia indistintamente, aunque estrictamente hablando no son equivalentes. La fosforescencia en cambio implica un proceso donde la absorción del fotón ocurre pero el proceso de emisión experimenta un retraso. Este retraso puede ser debido al tipo de metal de transición empleado como impureza, o bien a una acción por defectos, por ejemplo vacancias. De esta manera, es necesario definir un tiempo de decaimiento característico asociado con la fosforescencia [16].

El tiempo de decaimiento de la fosforescencia, se define como el tiempo en el que la intensidad de emisión del estado estacionario decae  $1/e$  ó  $0.368$  de la intensidad original. La emisión de un fotón se realiza en el orden de microsegundos, i.e.  $\approx 10^{-6}$  s. Entonces la intensidad de emisión decae en microsegundos si la fuente de excitación es removida. Así, la intensidad de emisión tiene un valor de equilibrio en presencia de la fuente de excitación, que es una combinación de ambos: tiempo de excitación y tiempo de decaimiento. Este estado estacionario es llamado  $I_0$ , y se caracteriza por la población de sitios emisores que son simultáneamente excitados y que decaen posteriormente al estado base.

Normalmente se encuentran dos tipos de decaimiento: el exponencial, y logarítmico.

Decaimiento exponencial expresado como:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau} \quad \text{y} \quad n = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (38)$$

$n$ : número de emisores al tiempo  $t$ .

$n_0$ : es el número de emisores al tiempo  $t=0$ .

$\tau$ : tiempo de decaimiento.

$t$ : tiempo específico.

$I(t)$ : intensidad de fotones emitidos por segundo en el tiempo específico.



Decaimiento logarítmico, el cual queda como:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \alpha n^2 \quad \text{e} \quad I(t) = \frac{1}{t^2} \quad (39)$$

$\alpha$ : constante de proporcionalidad

Combinando las ecuaciones (38) y (39) se obtiene:

$$n(t) = \frac{n_0}{n_0 \alpha t + 1} \quad \text{e} \quad I(t) = \frac{n^2}{n \alpha t + 1} \quad (40)$$

Usualmente la que predomina es la del tipo exponencial y la única manera de diferenciarlas es la de obtener la curva de decaimiento y hacerla objeto de análisis matemático. Sin embargo, hay una razón muy importante para determinar el tipo de curva de decaimiento de la luminiscencia. Si la curva de decaimiento es tipo exponencial, esto indica, que sólo un tipo de emisor está presente. Si se encuentra un proceso de decaimiento logarítmico, usualmente significa que más de un tipo de centro emisor está presente, o que hay dos o más procesos operativos de decaimiento.

### **I.5 Generación de segundo armónico en materiales orgánicos.**

Los materiales orgánicos han despertado un notable interés en los últimos años debido principalmente a la gran posibilidad de generar el fenómeno no lineal de segundo orden. Ahora bien a pesar de que la mayoría de nosotros intuye lo que en la naturaleza representan estos materiales, es conveniente explicar brevemente que los mismos son compuestos moleculares que representan un conjunto de átomos enlazados químicamente, los cuales además de sus uniones intramoleculares interactúan intermolecularmente a través de lo que se conoce como interacciones por puente de hidrógeno, de Van der Waals, etc.

En general las estructuras orgánicas presentan dos tipos de enlaces químicos, conocidos como enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ , el enlace  $\sigma$  se forma por el traslape de orbitales atómicos de dos átomos con electronegatividad similar a lo largo de sus ejes internucleares. Un enlace sencillo entre dos átomos de carbono es un enlace  $\sigma$  mientras que los enlaces dobles o triples entre átomos de carbono son enlaces  $\pi$  formados por un traslape lateral de orbitales transversales  $2p_x$  y  $2p_y$ .

Los compuestos orgánicos que tienen cadenas constituidas de enlaces alternados (sencillos y dobles), de tal manera que existe una conjugación electrónica a través de la cadena, son importantes debido a que se ha encontrado que tienen propiedades interesantes principalmente en lo referente a que muestran efectos ópticos no lineales aún bajo condiciones de no resonancia; la no linealidad se manifiesta en especial en los casos de electrones  $\pi$  [15].

Existen nuevos avances en la ingeniería y el diseño molecular para la síntesis de nuevos compuestos orgánicos que presenten propiedades ópticas no lineales. Entre los compuestos que han llamado la atención están los compuestos de alto peso molecular conocidos como polímeros. La estructura de dichos compuestos permite que los materiales tengan mayor flexibilidad estructural para su procesamiento, además por modificación química sobre el polímero, se puede lograr que los mismos presenten alguna propiedad no lineal

El estudio de procesos ópticos no lineales en materiales orgánicos ha despertado el interés de muchos investigadores; la razón de lo anterior es muy simple ya que dichos materiales, con respecto a los materiales inorgánicos, además de las propiedades no lineales, presentan algunas ventajas adicionales en cuanto a su construcción (formación de películas delgadas y algunas propiedades mecánicas). Asimismo, mientras que en los inorgánicos los fenómenos no lineales surgen del efecto estructural de bandas, en los orgánicos el efecto óptico no lineal se origina por la excitación electrónica que ocurre en moléculas individuales o en las cadenas de los polímeros.

En la tesis se hicieron estudios de luminiscencia asociada a la generación de segundo armónico con diferentes monómeros quirales, así como derivados que contienen el grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  con el objetivo de que los resultados obtenidos permitan diseñar nuevas moléculas que presenten fenómenos ópticos no lineales [17, 18].

Como se ha mencionado anteriormente, la respuesta no lineal en materiales orgánicos se origina fundamentalmente de las excitaciones de los electrones con enlace  $\pi$  (electrón- $\pi$ ) en moléculas individuales o en unidades de cadena de polímero. Bajo condiciones no resonantes a la frecuencia de entrada y salida de un campo óptico (mayor a  $10^{14}$  Hz) está por debajo de la resonancia de un electrón- $\pi$  pero muy arriba de cualquier modo vibracional o rotacional. Lo anterior significa que

la respuesta óptica no lineal se debe exclusivamente a la respuesta de los electrones de la molécula al campo eléctrico aplicado (el presente caso con la intensidad de la luz de un láser).

Para el caso de generación de segundo armónico, dos fotones entran con la misma frecuencia y al interactuar con la molécula generan un sólo fotón con el doble de la frecuencia, que será proporcional al término de susceptibilidad de segundo orden. Lo anterior se traduce a una variación de la posición de los electrones donadores y aceptores así como el cambio en la longitud de la conjugación del electrón- $\pi$  y del cambio en el efecto de los grupos donadores y aceptores [19].

### **I.6 Algunos aspectos de la química de compuestos orgánicos.**

La estructura de una molécula es compleja y el entendimiento requiere de ciertas herramientas químicas, las cuales por no ser objetivo de la tesis no se tratarán; sin embargo se mencionarán conceptos básicos que permitan tener una comprensión de las propiedades físicas de los materiales en estudio. De vital importancia es considerar los diferentes tipos de ligaduras implícitas en la formación de las moléculas orgánicas. En la sección anterior se mencionó brevemente la conceptualización de lo que es una estructura orgánica y el papel que juegan los tipos de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  como caso particular se tiene que los enlaces  $\pi$  se forman por traslapes laterales de los orbitales transversales  $2p$  en dos átomos de carbón químicamente ligados. Debido a que cada átomo de carbono puede formar un máximo de cuatro ligaduras que involucran una con  $2s$  y tres con  $2p$ , ello puede formar múltiples ligaduras, en las cuales una ligadura es del tipo  $\sigma$  y las ligaduras restantes son del tipo  $\pi$ . Por ejemplo en un enlace  $C\equiv C$ , los dos átomos de carbono están ligados por un enlace  $\sigma$  que está formado por dos electrones  $\sigma$  y tiene dos enlaces  $\pi$  que involucra a cuatro electrones  $\pi$ , Fig. 6 [20, 21].

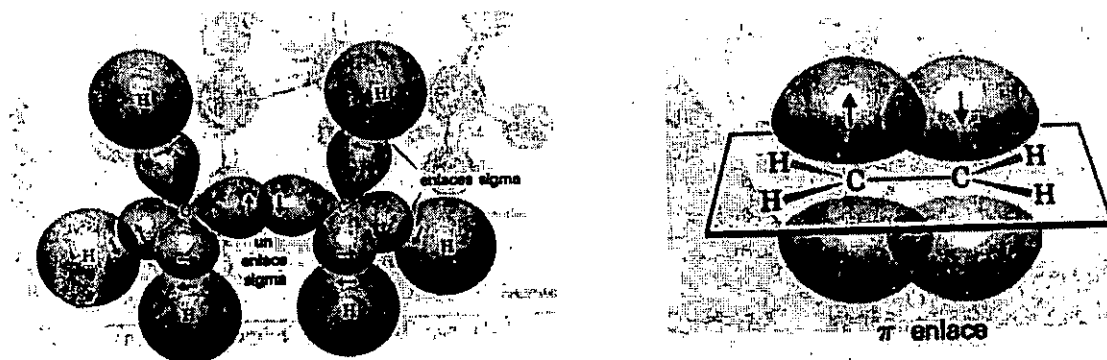

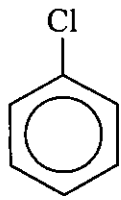
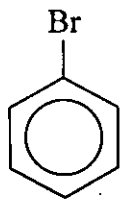
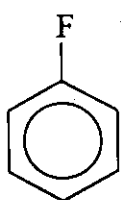


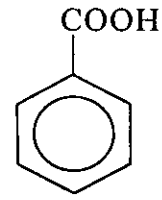
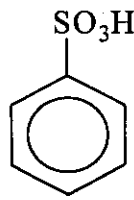
Fig. 6. Descripción esquemática de los tipos de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  [21].

Dentro de los compuestos orgánicos se encuentra el benceno ( $C_6H_6$ ) cuya estructura se representa por . El benceno es un grupo que se encuentra en muchos compuestos materiales [22]. Sobre la nomenclatura de derivados de benceno, dependiendo del sustituyente y su posición en el anillo, se le da el nombre químico de la nueva sustancia, la Fig. 7 muestra el diagrama esquemático de algunos compuestos muy conocidos. El caso c) se ilustran las estructuras con los sustituyentes en posición orto y para en el anillo bencénico.

La forma geométrica que adoptan las moléculas es una consecuencia de la rigidez de los dobles enlaces o anillos que las conforman y que impactan directamente en la actividad óptica. Dentro de los estudios de óptica no lineal se ha encontrado que la simetría o asimetría molecular queda relacionada con coeficientes de susceptibilidad no lineal; tal es el caso de los compuestos *quirales* y estos consisten de estructuras moleculares que son imagen especular una de la otra y que no se pueden superponer entre sí, algo similar como el colocar nuestras manos enfrente a un espejo plano y que en medio de ambos estuviese el espejo y al retirarlo tratáramos de acoplar una mano con la otra, Fig. 8 [20]. Muchas moléculas contienen más de un centro *quiral* como es el caso de la glucosa, la que en su forma más simple contiene cuatro sustituyentes distintos de un carbono *quiral*, Fig. 9. En particular se mostrará en la sección experimental un espectro de luminosidad del azúcar común asociado a la no linealidad de segundo orden.



Fluorobenceno Bromobenceno Clorobenceno

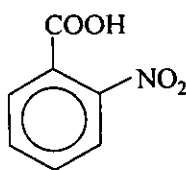


Ácido bencesulfónico

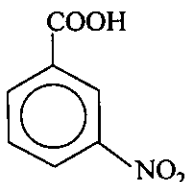
Ácido benzoico

a) Bencenos monosustituídos de un tipo; se indica el sustituyente mediante un prefijo.

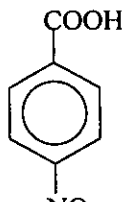
b) Compuestos nombrados con el benceno como radical.



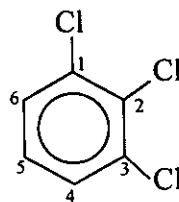
Ácido  
*o*-nitrobenzoico



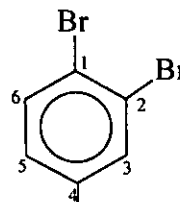
Ácido  
*m*-nitrobenzoico



Ácido  
*p*-nitrobenzoico

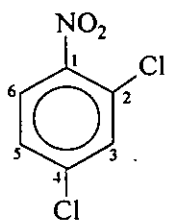


1,2,3-Triclorobenceno

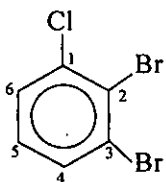


1,2,4-Tribromobenceno

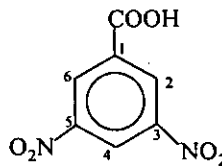
c) Cuando están presentes dos o más sustituyentes sus posiciones relativas se indican mediante el uso de los prefijos orto, meta y para (*o*, *m*, *p*) o mediante el uso de números.



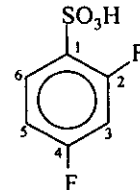
2,4-Dicloronitrobenzono



2,3-Dibromoclorobenceno



Ácido 3,5-Dinitrobenzoico



Ácido 2,4-Difluorobencensulfónico

d) Cuando hay más de dos sustituyentes y estos son distintos, por lo general se van nombrando en orden alfabético y cuando uno de los sustituyentes forman junto con el anillo benzeno un nuevo nombre base, se suprime que el sustituyente está en la posición -*n* y se utiliza en nuevo nombre base

Fig. 7. Nomenclatura de algunos derivados de benceno.

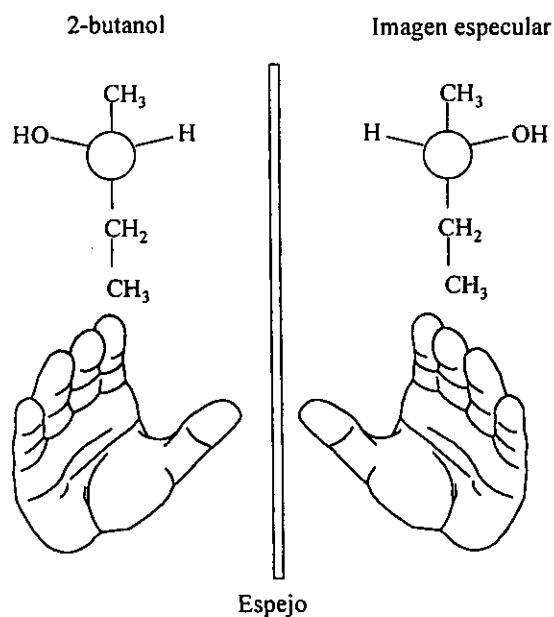


Fig. 8. Ejemplo de quiralidad

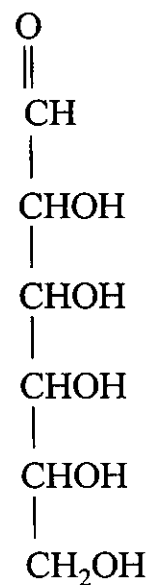


Fig. 9. Molécula quiral de glucosa

Adicionalmente a lo mencionado anteriormente, para saber si una molécula es *no quiral* se debe observar lo siguiente: a) tener un plano de simetría, b) un centro de simetría o c) cualquier número  $n$  ( $n=\text{impar}$ ) de ejes de simetría. Un plano de simetría se define como un plano imaginario que bisecta a una molécula de tal manera que las dos mitades de la molécula son iguales.

Con base a lo anterior, se desarrollan moléculas con estructura no centrosimétrica para que exhiban efectos ópticos no lineales de segundo orden [17]. Esto se hace adhiriendo químicamente grupos de electrones donadores o aceptores en posiciones diametralmente opuestas en la estructura (análogo al dopaje de semiconductores tipo p y n).

En la investigación de nuevos materiales orgánicos que produzcan generación de segundo armónico, el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (B.U.A.P.), diseñó dos etapas para obtener los fines propuestos [17, 18],

- a) Ingeniería estructural molecular
- b) Ingeniería estructural cristalina

La estrategia general está basada en la transferencia interna de carga en moléculas conjugadas (moléculas con dos dobles enlaces) para hacer más eficiente el efecto óptico no lineal, como es el caso de la quiralidad, en la que la construcción de cristales moleculares se consiguen a partir de un único enantiómero (enatios, “opuesto” y –mero “parte”) el cual sólo se presenta en compuestos cuyas moléculas son quirales. Otra es la de disminuir los momentos involucrados en las fuerzas que controlan la estructura molecular y, finalmente, la de seleccionar aniones compatibles para optimizar estructuras no centrosimétricas.

Para el desarrollo de los nuevos materiales poliméricos se usan derivados basados en metacrilato a los que se adicionan moléculas con propiedades no lineales, como es el caso del grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ , Fig. 10a (unidad que da la generación de segundo armónico). Para los monómeros *o* y *p* ácido metacrililoilaminofenilarsónico (*o* y *p* MAFA), Fig. 10b, se observa el  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ , otro caso es de la síntesis de monómeros cloruro de metacrililoilo *o*-MAFA y *p*-MAFA, Fig. 11.

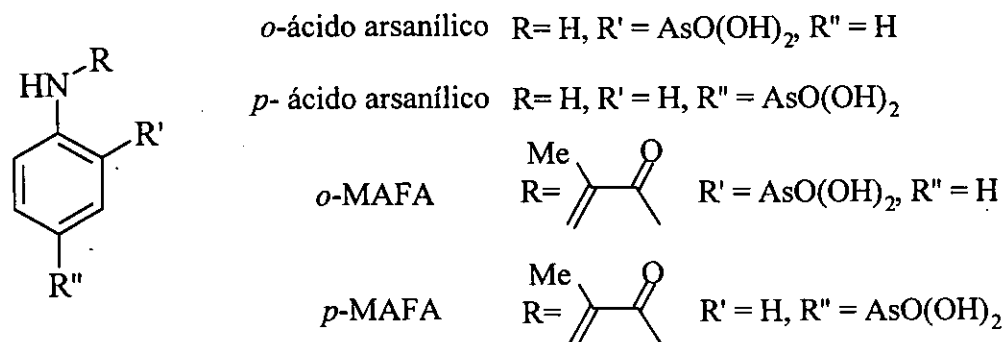
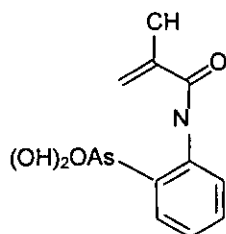


Fig. 10a. Estructura general de los compuestos monoméricos y ácidos arsenílicos.

a)



b)

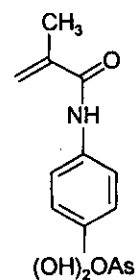


Fig. 10b. Monómeros a) ácido *o*-metacrililoilaminofenilarsónico y b) *p*-metacrililoilaminofenilarsónico.

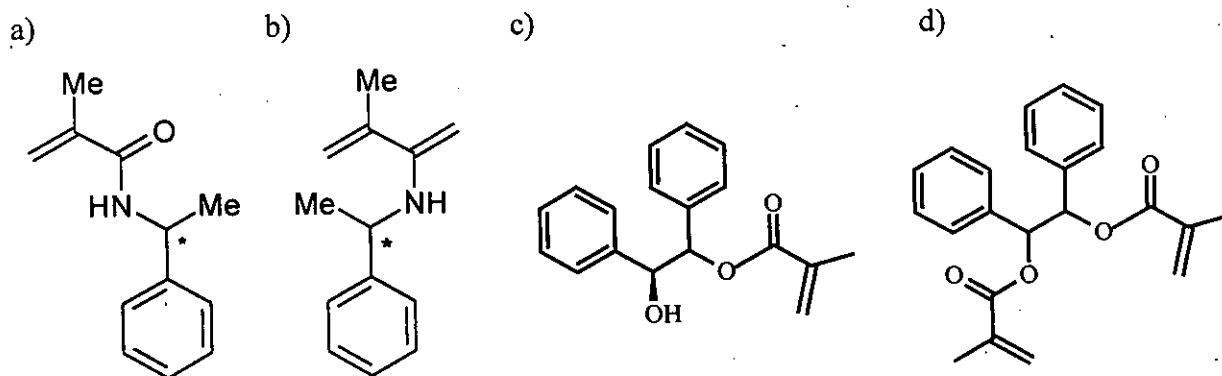


Fig. 11. Monómeros a) (R)-(+)- $\alpha$ -metilbencilmetacriiloilamin, b) (S)-(-)- $\alpha$ -metilbencilmetacriiloilamin, c) 1,2-difenil(2-metacriiloixi)etanol y d) 1,2-difenil(1,2-dimetacriiloixi)etano.

### I.7 Fotodegradación.

Desde el punto de vista de la electrodinámica clásica, el índice de refracción complejo da un enlace entre la absorción y el esparcimiento del campo electromagnético que interactúa con la molécula. Para el caso de interés, la utilización de láseres de alta intensidad y cierta longitud de onda produce, en algunos casos, el agotamiento no lineal, ya sea parcial o total de las moléculas en estudio; i.e. una fotodegradación; de ahí que en la investigación y desarrollo de materiales que exhiben un comportamiento no lineal, el estudio de la fotodegradación tenga un papel relevante debido al rápido crecimiento que se está teniendo en el desarrollo de nuevas tecnología en el campo de la fotónica y optoelectrónica. Desde el punto de vista físico-químico, en una muestra dada existe una población de moléculas  $n_i$  con una sección transversal de absorción  $\sigma_1$ , cuando se le incide con una longitud de onda (frecuencia), la cual esté asociada a la absorción que excite a la molécula llevándola a un cierto estado excitado, pueden ocurrir diferentes eventos, entre los que más interesan son dos:

- a) Las moléculas con propiedades ópticas no lineales  $n_i$ ; después de estar en el estado excitado regresan a su estado de equilibrio inicial (base), sin que sufran pérdidas debida a efectos térmicos (fonones) o radiativos.



- b) Modificación en la estructura molecular en forma irreversible, dando como resultado el que la población inicial de moléculas  $n_i$  pierdan las propiedades no lineales obteniendo una diferente clase de moléculas  $n_f$ .

Con el caso b) se obtiene un proceso de fotodegradación que está en función del tiempo; la determinación del proceso se da por un parámetro B, donde  $B^{-1}$  se define como la probabilidad de que la absorción de un fotón, durante el proceso de fotodegradación, tenga como consecuencia la formación de una clase molecular diferente  $n_f$ , donde B tiene una correspondencia exponencial de primer orden con el número promedio de moléculas en estado inicial y de que sufran una alteración físico-química [23, 24]. El comportamiento esperado durante la fotodegradación se muestra en la Fig. 12.

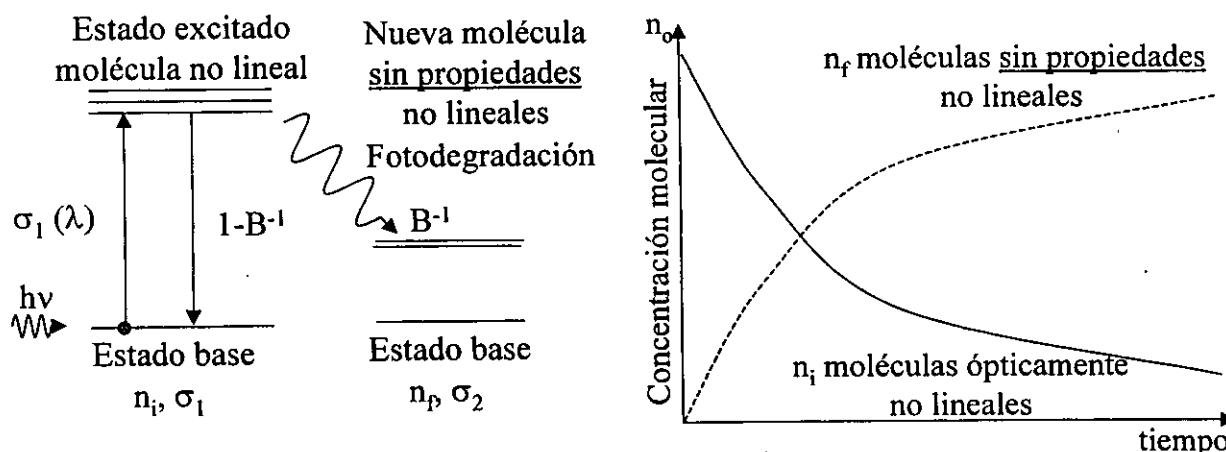


Fig.12. Esquema general del proceso de fotodegradación con el comportamiento de migración molecular.

Es importante determinar la estabilidad de los monómeros bajo irradiación láser. Con el fin de estudiar su comportamiento, se pueden evaluar los mecanismos de degradación al someter las muestras a irradiación con pulsos de alta energía, tomando espectros de luminiscencia del tipo Intensidad contra longitud de onda ( $I$  vs  $\lambda$ ) e Intensidad contra tiempo ( $I$  vs  $t$ ); el objetivo es observar el comportamiento de la fotodegradación en escala de tiempo real. Ejemplos de resultados experimentales son mostrados en el Capítulo III.

## **I.8 Consideraciones experimentales.**

En la etapa del desarrollo experimental espectroscópico, es importante tomar en cuenta las diferentes variables físicas involucradas a fin de determinar las características generales que deba cumplir el arreglo experimental propuesto.

### **I.8.1 Mediciones de la longitud de onda.**

La medición de la longitud de onda de una fuente luminosa permite identificarla y conocer los niveles de energía de los átomos y moléculas. La intensidad es proporcional a la probabilidad de transición, la medición de ella indica que tan fuertemente están ligados los niveles de transición molecular. En virtud de que la transición de probabilidad depende de la función de onda en ambos niveles, el cuantificar la intensidad es de vital importancia para verificar la distribución de carga de electrones excitados, los que pueden ser calculados en una primera aproximación utilizando la solución a la ecuación de Schrödinger.

### **I.8.2 Anchuras y perfiles espectrales.**

Las líneas espectrales que se observan en el monocromador nunca son estrictamente monocromáticas ya que usualmente se observa una distribución espectral  $I(\nu)$  de la intensidad absorbida o emitida alrededor de una frecuencia central  $\nu_0 = (E_i - E_k)/h$ , la cual corresponde a una transición molecular con una diferencia de energía  $\Delta E = E_i - E_k$  entre los niveles de energía superior e inferior. La función  $I(\nu)$  en la vecindad de  $\nu_0$  es conocida como perfil de la línea tal y como se aprecia en la Fig. 13. El intervalo de frecuencias  $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$  en el que  $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0)/2$ , es lo que se conoce como anchura total a la mitad del máximo de la línea o anchura a la mitad de la altura de la línea espectral (FWHM). En algunos textos se escribe en términos de la frecuencia angular  $\omega = 2\pi\nu$  con  $\delta\omega = 2\pi\delta\nu$  o en términos de la longitud de onda ( $\lambda = c/\nu$ ) i.e.  $\delta\lambda = (c/\nu^2) \delta\nu$  [25, 26].

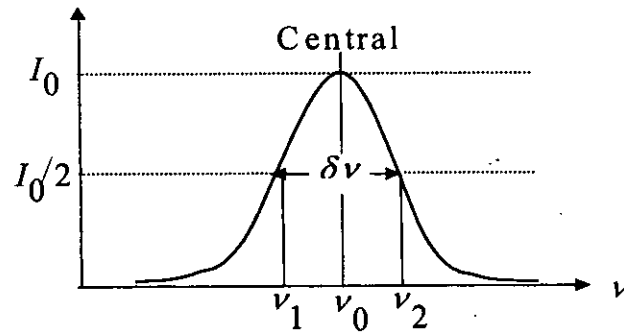


Fig. 13 Anchura a la mitad de la altura de la línea espectral (FWHM).

### I.8.3 Espectroscopia láser.

La espectroscopia láser es una técnica que identifica los constituyentes de los especímenes al excitar cuánticamente a los átomos del nivel fundamental a los niveles permitidos del mismo y la correspondiente emisión por relajación de los estados excitados permitidos. Lo anterior permite comprender la constitución del átomo así como de la interacción con su entorno. La razón de utilizar el láser obedece a que presenta una serie de características tales como: cuasimonocromaticidad de altas intensidades en un pequeño intervalo de frecuencias, las propiedades espaciales del haz, algunos son sintonizables al utilizar un colorante líquido (DYE) en el visible, o un láser de Nd:YAG que opera en el infrarrojo cercano ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ). La ventaja experimental de enfocar el haz láser sobre las muestras en estudio es irradiarlas con una  $\lambda$  y  $\rho(\nu)$  bien determinadas. Al irradiar la muestra con una densidad de energía [mJoules/área], se puede producir la luminiscencia y la generación del segundo armónico  $0.53 \mu\text{m}$ .

Para entender las ventajas de la espectroscopia láser, se utiliza el modelo cuántico de dos niveles en el que se tienen las poblaciones  $n_1$  y  $n_2$  en los estados inferior y superior, respectivamente, al utilizar la relación (6) y considerando un equilibrio térmico, tal que  $dn_1/dt = dn_2/dt = 0$ , [2]:

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1/2}{1 + A/2B\rho(\nu)} \quad (41)$$

Para  $B\rho(\nu) \gg A$  se tiene que:

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2} \quad (42)$$

es decir la mitad de los átomos se encuentran en el estado excitado y la otra mitad en el estado base, situación conocida como saturación. Para alcanzar la situación anteriormente mencionada se requiere calcular cuál es el valor requerido de  $I(\nu)$  y dado que es directamente proporcional a la densidad de energía espectral  $\rho(\nu)$ , se tiene que [2]:

$$I(\nu) = c\rho(\nu), \quad c = 3 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (43)$$

Para la etapa experimental se calculó que la intensidad requerida, se obtiene utilizando las ecs. (1), (9) y (43) y así como el considerar una  $\lambda=1064 \text{ nm}$ , por lo que se necesita un láser con una densidad de potencia del orden de los  $4.12 \times 10^{-6} \text{ W/m}^2\text{Hz}$ .

## CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### II.1 Introducción.

El capítulo anterior proporciona los conceptos básicos de la teoría de la óptica no lineal y este capítulo explica el conjunto de experimentos hechos con los materiales usados para el estudio de las propiedades ópticas no lineales (SHG), la espectrofotometría para medir la luminiscencia y fotodegradación asociada a la generación de segundo armónico de los nuevos materiales orgánicos monoméricos de nuestro interés, [17, 18, 26, 27]. Los materiales estudiados son los monómeros *o* y *p* ácido metacrililoilaminofenilarsónico *o* y *p* MAFA donde se observa el grupo  $-AsO(OH)_2$  también diseñados y desarrollados en el Centro de Química de la B.U.A.P. Para el estudio se diseñó un sistema espectrofotométrico con los recursos disponibles en el Laboratorio de Óptica Aplicada del Centro de Instrumentos de la U.N.A.M. Originalmente se propuso como detector de luz espectral un sistema de Analizador Óptico Multicanal (OMA), pero por causas ajenas a nosotros, el OMA se descompuso, por lo que fue necesario proponer un sistema espectrofotométrico sustituto al OMA [28]. El sistema espectrofotométrico usado, está constituido por un láser de Nd:YAG, un fotomultiplicador 1P21 de bajo ruido, sensible al visible y al ultravioleta, una fuente de alto voltaje, un fotómetro, un monocromador, un motor de pasos, un osciloscopio, un multímetro digital y una computadora personal, ver la Fig. 14. El control del sistema y la adquisición de los datos se realizan, simultáneamente, mediante un programa escrito en lenguaje BASIC, Apéndice A5 [27]. El arreglo experimental permitió estudiar la luminiscencia y la fotodegradación en los monómeros por la irradiación del láser, además permitió el procesamiento de las señales obtenidas, para su análisis e interpretación. El sistema aquí presentado es una buena alternativa al uso del OMA, con la desventaja de contar sólo con un detector (canal), por lo que la captura de espectros requiere de más tiempo y menos facilidades del software comercial. Las siguientes secciones describen los arreglos experimentales y calibraciones de las mediciones y los Apéndices A1-A5 explican los instrumentos y técnicas usadas.

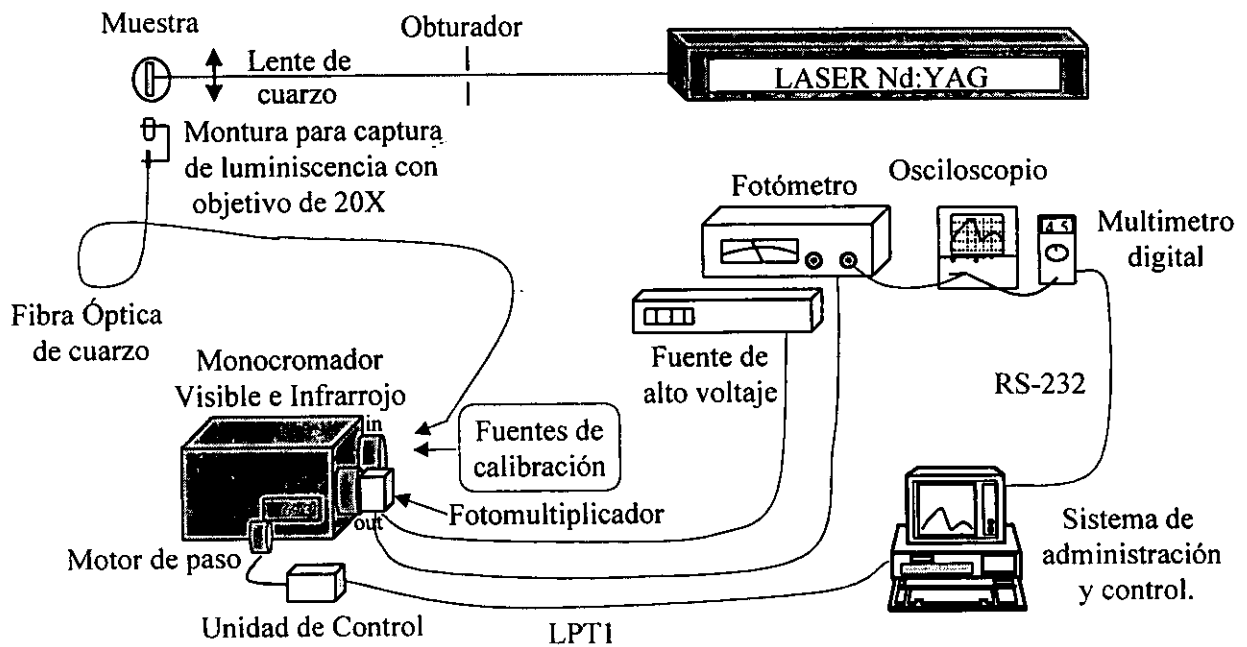


Fig. 14. Diagrama esquemático del sistema espectrofotométrico.

## II.2 Instrumentación.

Existe una amplia variedad de instrumentos de análisis en el campo de la espectroscopía, seleccionar los más adecuados se vuelve un reto para la mayoría de los investigadores; para escogerlos se parte en primera instancia de lo que se quiere hacer y en segundo de lo que se tiene disponible. En el caso particular, se parte de que se necesita generar el espectro de la luminiscencia (asociada a SHG) en los materiales en estudio al ser irradiados con un intenso haz de láser pulsado (1064 nm), identificar el SHG (532 nm) y procesar las señales ópticas con el sistema espectrofotométrico. Las siguientes secciones muestran las características generales de los parámetros e instrumentos utilizados en la propuesta experimental.

### II.2.1 Detección de señales ópticas.

La captura y procesamiento de la radiación óptica involucra una serie de transductores optoelectrónicos; de ahí la importancia de hacer una breve explicación de los disponibles en el

laboratorio y de los parámetros de medición asociados a ellos. Algunos de los mecanismos físicos relacionados con la transducciones de señales son del tipo siguiente:

- a) La generación de cargas móviles en detectores fotoconductores de estado sólido.
- b) Termodetectores por monitoreo del cambio de temperatura asociado a la cantidad de energía de radiación absorbida.
- c) La liberación de electrones por efecto fotoeléctrico de superficies fotoemisivas.

En el laboratorio se cuenta, para el propósito, con los detectores Analizador Multicanal Óptico (OMA), fotomultiplicador y fotodetectores.

El OMA es un sistema óptico formado por un arreglo lineal o matricial de fotodiodos, electrónica y software para adquirir en tiempo real y en forma digital el espectro en estudio. El equipo disponible es un sistema ST-120 de la Compañía Princeton Instruments, Inc., Con un sistema lineal de fotodetectores de 1024 canales, la respuesta espectral de estos se extiende de 310 – 1100 nm, siendo prácticamente constante en el visible [25, 28, 29 ].

El fotomultiplicador es el tipo más sencillo de detector cuántico Fig. 15, en el que la luz que incide en el fotocátodo ocasiona que se liberen electrones. Si se aplica un potencial de alto voltaje (-VCD), se produce una corriente eléctrica. La proporción entre el número de fotoelectrones liberados al número de fotones recibidos es lo que se conoce como eficiencia cuántica. El fotomultiplicador 1P21 tiene un fotocátodo tipo S5 ( $\lambda_{\max} = 410$  nm) el cual utiliza como material fotoemisivo el  $\text{Cs}_3\text{Sb}$ , con eficiencia cuántica del 25%, tiene una ventana de cuarzo que transmite el UV hasta la longitud de onda de  $\lambda = 300$  nm [25, 30, 31].

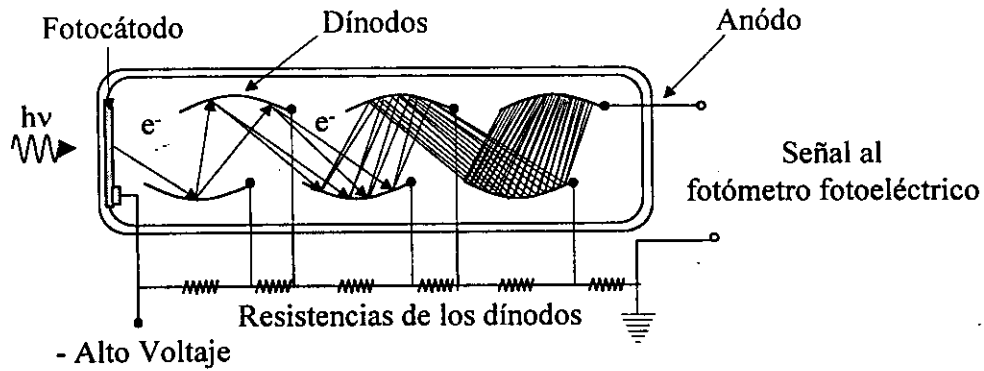


Fig. 15. Estructura general del fotomultiplicador y su circuito divisor de voltaje.

El ruido Shot y el ruido Johnson son los principales ruidos. El ruido Shot (mV) es debido a fluctuaciones en la velocidad  $v$  de llegada de los electrones al ánodo i.e.:

$$(\overline{\delta V^2})^{1/2} = GR(2ei\Delta\nu)^{1/2}, \text{ [mV]} \quad (44)$$

$G$ : Amplificación interna del tubo

$R$ : resistencia de salida conectada al ánodo.

$e$ : carga del electrón.

$i$ : corriente promedio emitida por el fotocátodo.

$\Delta\nu$ : ancho de banda.

El ruido Johnson (térmico) es el que se da en el ánodo de la carga de la resistencia y describe las fluctuaciones en el voltaje a través de un circuito disipativo conformado por resistencias y dinodos. Las fluctuaciones son mayormente ocasionadas por el movimiento térmico del desplazamiento de cargas [mA], la expresión queda como [30]:

$$(i_N^2)_{kT \gg h\nu} \approx \frac{4kT\Delta\nu}{R}, \text{ [mA]} \quad (45)$$

$R$ : Resistencia del dínodo.

$T$ : °K temperatura absoluta.

$k = 1.38 \times 10^{-23}$  joule °K (constante de Boltzmann)

La razón señal a ruido ( $S/N$ ) se mejora notablemente si el fotomultiplicador es enfriado con hielo seco hasta  $-20$  °C.



## II.2.2 Instrumentos ópticos.

*Fotómetro y monocromador:* Un sistema espectrofotométrico está compuesto esencialmente de un espectrofotómetro o un monocromador y un fotomultiplicador. Es conveniente aclarar que un espectrógrafo y un monocromador son sistemas de análisis espectral cuya única diferencia estriba en el tipo de detección, ya que en el primer caso se utiliza una placa fotográfica y en el caso del monocromador se utiliza un detector fotoeléctrico (en este trabajo se utilizó un fotomultiplicador RCA-1P21). En la Fig. 16 a) se tiene al monocromador con arreglo óptico Czerny-Turner marca Acton Research AM-505 y en la Fig. 16 b) al fotómetro para el sistema espectrofotométrico. Se utiliza como elemento dispersor una rejilla de difracción, Fig. 17, cuya resolución queda relacionada con la capacidad de resolver dos líneas espectrales cuyos máximos sean similares y que estén muy cerca una de la otra, i.e. existe un máximo en la diferencia de la trayectoria óptica  $\Delta S$  dada por la ecuación fundamental de la rejilla de difracción como:

$$\Delta S = Nd(\text{sen } \alpha - \text{sen } \beta) = mN\lambda \quad (46)$$

$\Delta S$ : diferencia de trayectoria óptica.

$N$ : número de surcos de la rejilla de difracción (frecuencia espacial).

$d$ : distancia entre surcos.

$\alpha$ : ángulo de incidencia respecto a la normal de la red.

$\beta$ : ángulo de difracción.

$m$ : orden de la difracción (para el experimento se utiliza  $m=1$ ).

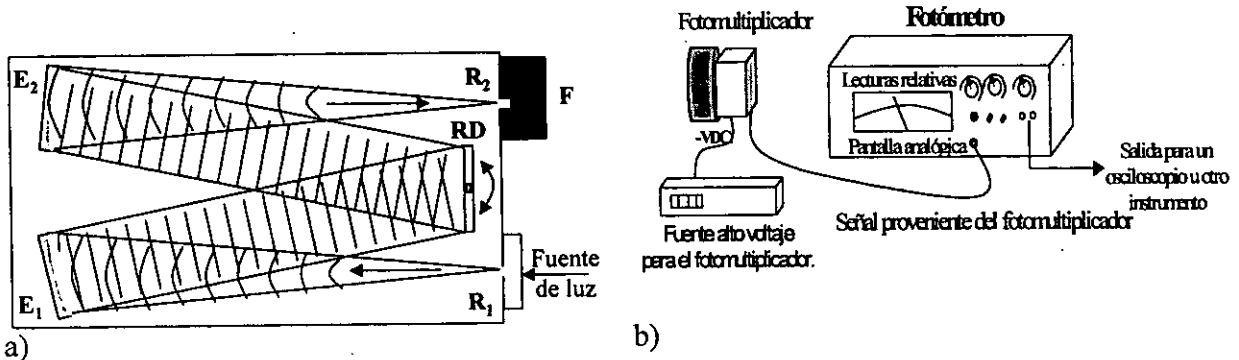
$\lambda$ : longitud de onda

La resolución espectral  $R$  es:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = mN = \frac{Nd(\text{sen } \alpha \pm \text{sen } \beta)}{\lambda} \quad (47)$$

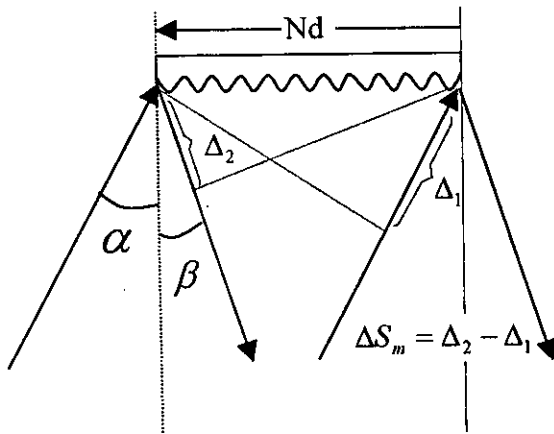
Otro factor de suma importancia es la capacidad del equipo para capturar el máximo de iluminación (étendue), el cual se ha definido como  $U=A\Omega$  donde  $A$  es el área de entrada y  $\Omega$  el

ángulo sólido, Fig. 18. La relación se emplea en la abertura de las rendijas del monocromador para optimizar la entrada de la luminiscencia del experimento.



RD: Rejilla de Difracción  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> : Rendijas de entrada y salida respectivamente  
 E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> : Espejos esféricos  
 F: Fotomultiplicador (Fotodetector)

Fig. 16. a) Esquema del monocromador utilizado y b) Diagrama general del fotómetro.



ΔS<sub>m</sub>: diferencia de trayectoria máxima

Fig. 17. Rejilla de difracción del monocromador.

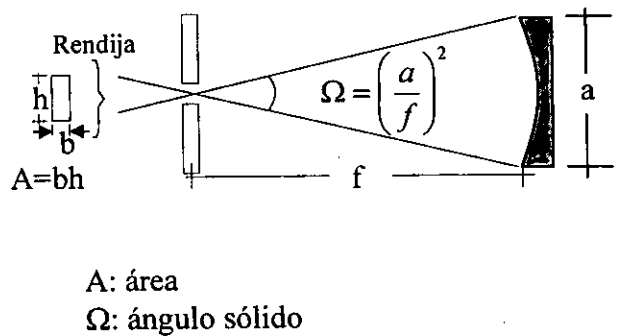


Fig. 18. Captura del máximo de luminiscencia a la entrada del monocromador.

Lo anterior permite determinar el tipo de parámetros involucrados que se utilizarán en el diseño experimental, destacando lo siguiente:

- a) La transmisión del monocromador y máxima eficiencia de la rejilla de difracción esta en función de la región espectral de interés, se está interesado en la región azul-verde y del ultravioleta se requiere de óptica de lentes y fibra óptica (F.O.) de cuarzo. Esto permitira trabajar más adelante en regiones de UV de 180 a 300 nm [26, 30, 32].
- b) Poder de resolución espectral (R), el cual está dado por ec. (47), donde  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$  establece la separación espacial mínima de las longitudes de onda central  $\lambda_2$  y  $\lambda_1$  lo que podría resolver espacialmente un traslape de los espectros.

Aún cuando las rendijas de entrada y salida del monocromador no afectan la resolución espectral, es conveniente tomarlas en cuenta ya que dependiendo de la intensidad de la fuente, de la sensibilidad del detector y la ganancia electrónica del fotómetro, se puede comprometer el tamaño de la apertura de las rendijas del monocromador para registrar los espectros con un mínimo de ruido

*Láser Nd:YAG:* La interacción de la radiación con el material en estudio se lleva a cabo por medio de un láser Nd:YAG (neodymium-ytrium aluminum garnet ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ )). El láser contiene de 0.9 a 1.4% de impurezas de  $\text{Nd}^{+3}$ . La inversión de población se obtiene de la absorción de la radiación de una lámpara de Xenón (Xe). La lámpara de Xe tiene un voltaje de polarización variable y el pulso crítico es otorgado a un máximo de  $-1.8$  kV con una duración de  $200 \mu\text{s}$  (FWHM) [33]; para la fase experimental se utiliza un láser marca Continuum modelo Surelite II-10 constituido por un cristal granate de ytrio aluminio dopado con neodimio, excitado por una lámpara de Xenón; la cual es la fuente de los pulsos electromagnéticos a la longitud de onda del fundamental (1064 nm). El láser cuenta con un oscilador de modo operación Q-switch, que da pulsos de 650 mJ (6.50 W), con una repetición de éstos de hasta 10Hz y un ancho temporal de cada pulso de 5-7 ns. Cuando el haz del láser pasa a través de ciertos cristales ópticos no lineales, como el niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) o fosfato dihidrógeno de potasio-KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) se obtiene generación de armónicos, el láser viene disponible con cristales que producen el segundo, tercer y cuarto armónicos (532, 355 y 266 nm respectivamente), los cuales son colocados en la parte frontal del cuerpo del láser. Inmediatamente a la salida se coloca un arreglo de filtros

ópticos marca Continuum modelo SSP, el cual tiene la función de transmitir únicamente las frecuencias armónicas del láser [34 ].

*Detección de la intensidad de energía del láser Nd:YAG:* En la fase experimental es de vital importancia medir la alta intensidad de los pulsos del láser, por lo que no es conveniente usar los fotodetectores térmicos convencionales empleados para láseres de onda continua (CW), como los de He-Ne, Argón o similares, por lo que se utilizó un detector térmico basado en el efecto piroeléctrico. Los materiales piroeléctricos son buenos aislantes eléctricos y poseen internamente un momento dipolar eléctrico macroscópico dependiente de la temperatura. La polarización del campo eléctrico en el dieléctrico es neutralizada por una distribución de carga eléctrica en su superficie; un cambio de la polarización eléctrica interna causada por un incremento en la temperatura produce un cambio en la medición de la carga en la superficie, siendo detectada por un par de electrodos [35].

### II.3 Arreglo experimental.

A continuación se muestran las fotos del arreglo experimental del sistema espectrofotométrico de la Fig. 14, arreglo óptico montado sobre la mesa de trabajo, Figs. 19 y 20.

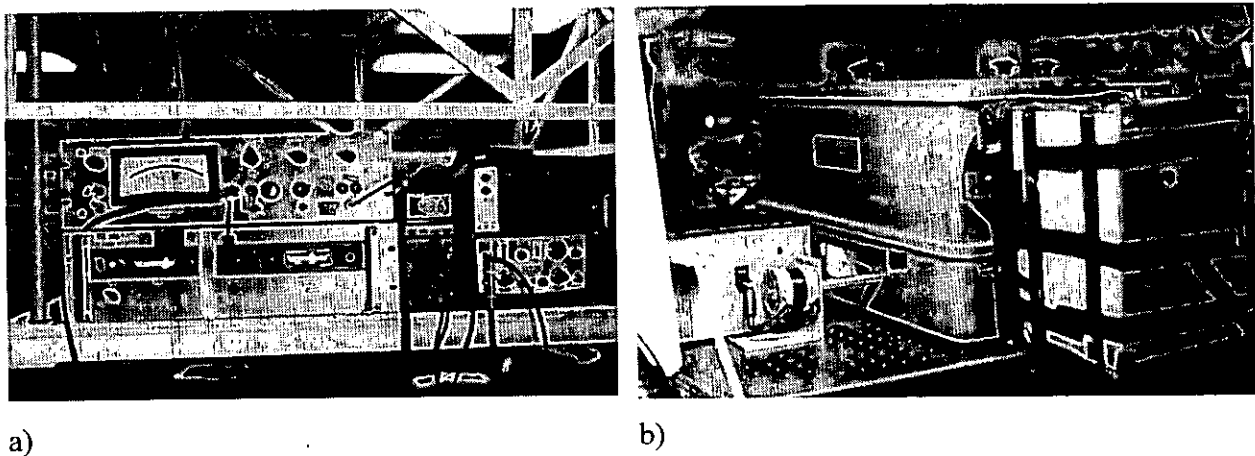


Fig. 19. a) Fotómetro, fuente de alto voltaje, osciloscopio y multímetro digital, b) Monocromador, fotomultiplicador y motor de paso con su fuente de voltaje.

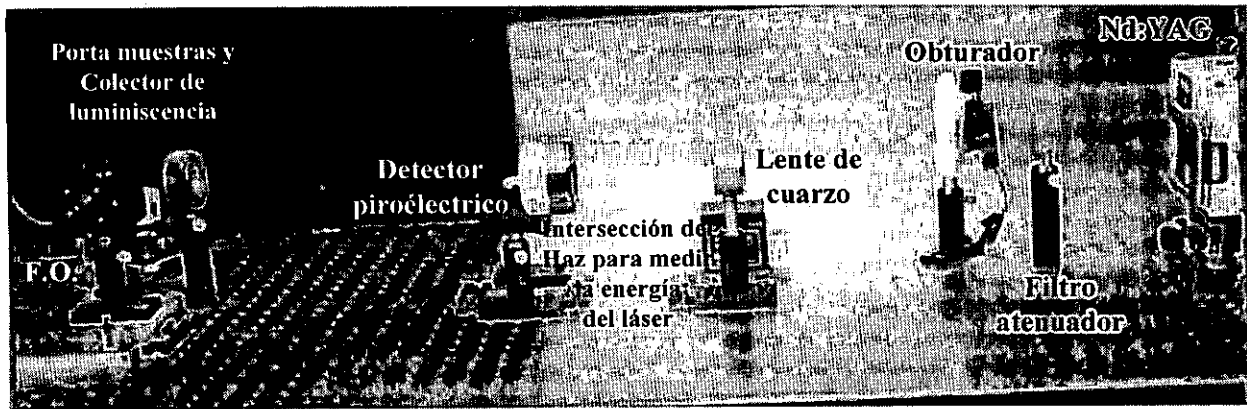


Fig. 20. Fotografía del arreglo experimental.

Se diseñó y construyó un sistema mecánico-óptico para capturar la luminiscencia producida en las muestras, para después conducirla a través de fibra óptica al monocromador, Fig. 21.

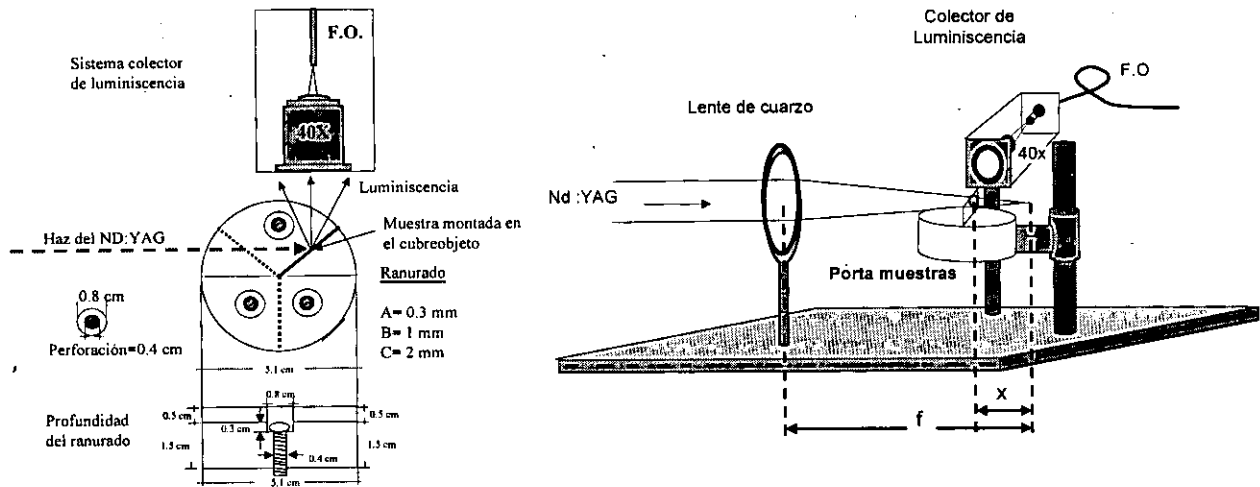


Fig. 21. Sistema de enfoque de energía y colector de la luminiscencia.

Una vez acondicionada el área, se realiza el montaje de cada uno de los elementos involucrados, para ello, en algunas ocasiones, se requiere del uso de las expresiones matemáticas que gobiernan su funcionamiento. Tales como es el caso de la expansión del haz del láser y de las características de atenuación de algunos filtros que se utilizan en la medición de la potencia o energía del láser cuando opera a niveles altos de potencia, así como, determinar la densidad de potencia al concentrar el haz del láser sobre la muestra en estudio, para ello se utilizó la relación de ecuaciones que se muestran en el Apéndice A3.

Finalmente, se estableció una estrategia general de trabajo, la cual consiste de lo siguiente:

- a) Calibración del láser, de la fuente de alto voltaje del fotomultiplicador y del sistema espectrofotométrico propuesto. El objetivo fue conocer el grado de estabilidad y de confiabilidad de cada uno de los sistemas que se utilizaron [26, 27, 28, 29, 34].
- b) Obtención de espectros de calibración de luminiscencia y la generación de segundo armónico de materiales conocidos [36]. Los espectros fueron de la urea, el azúcar y el cristal KDP del láser Nd:YAG, sección II.6.
- c) Las sesiones experimentales se programaron de acuerdo al tipo de monómero en estudio (puente de hidrógeno o quiral), para seleccionar las muestras que generan o no el segundo armónico [17, 18].
- d) Clasificación de los espectros de luminiscencia y fotodegradación obtenidos, de mayor a menor valor, Cap. III.
- e) Estudio e interpretación de los diferentes espectros de intensidad vs longitud de onda ( $I$  vs  $\lambda$ ) e intensidad vs tiempo ( $I$  vs  $t$ ), Cap. III.
- f) Al Centro de Química de la B.U.A.P. se le entregaron los resultados obtenidos, a fin de que puedan servir para el diseño de nuevas estructuras moleculares, que tengan una mayor eficiencia cuántica y mayor resistencia a la fotodegradación, [comunicaciones privadas].
- g) Enviar a revista arbitrada los resultados obtenidos, [17, 18, Publicaciones].

#### **II.4 Calibración de los Instrumentos.**

La calibración es una actividad de suma importancia en el trabajo experimental, ya que permite conocer el grado de confiabilidad de los diferentes instrumentos de medición utilizados así como el impacto que pudiese tener en la captura de datos experimentales y la repetibilidad de los experimentos. La sección se dividió en tres partes: la calibración de la intensidad de los pulsos del haz del láser Nd:YAG (1064 y 532 nm), la calibración de la fuente de alto voltaje del fotomultiplicador ( $V$  vs  $t$ ) y la medición de longitudes de onda nm del sistema espectrofotométrico.

a) Calibración de la intensidad de los pulsos del haz del láser Nd:YAG, marca Continuum, modelo Surelite II, en la longitud de onda del fundamental (1064 nm) y del segundo armónico (532 nm). Para llevar a cabo esta calibración se utilizó un equipo de medición marca Molectron, modelo PM-1000, con un detector de tipo piroeléctrico, marca Molectron, modelo J25 [35]. Dada la alta intensidad de los pulsos y para evitar daños a la superficie del mismo, se montó el arreglo de la Fig. 22 y para verificar la confiabilidad de las mediciones se tomaron lecturas a baja potencia interceptando el haz con filtros, para ambas situaciones se utilizaron las ecuaciones (12) y (A3.1, A3.2, A3.4), respectivamente.

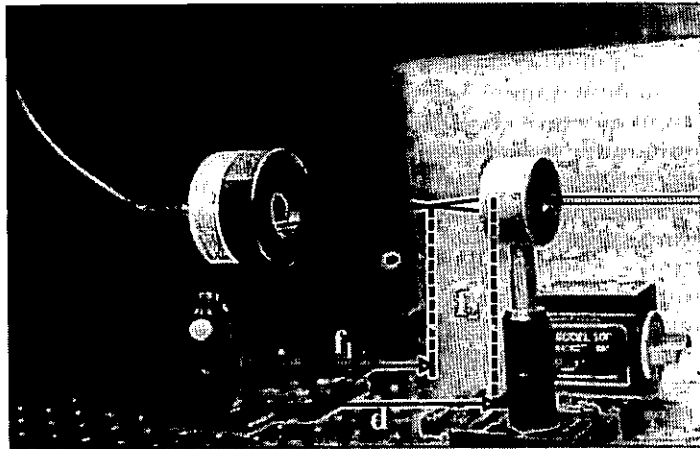


Fig. 22. Montaje del detector de potencia.

La calibración del detector se hizo al integrar en toda la superficie fotosensible del detector y promediar 50 pulsos de luz láser en la longitud de onda del fundamental ( $\lambda=1064$  nm) y la longitud de onda del segundo armónico ( $\lambda=532$  nm) [34], se usó un filtro con densidad óptica  $D.O.= 1.0221$  para no saturar el detector. El resultado obtenido se muestra en las gráficas de la Fig. 23 y 24, observándose una emisión de luz láser casi lineal; lo anterior significa que en general el láser tiene una confiabilidad del 99% lo cual es importante ya que garantiza repetibilidad de las condiciones experimentales.

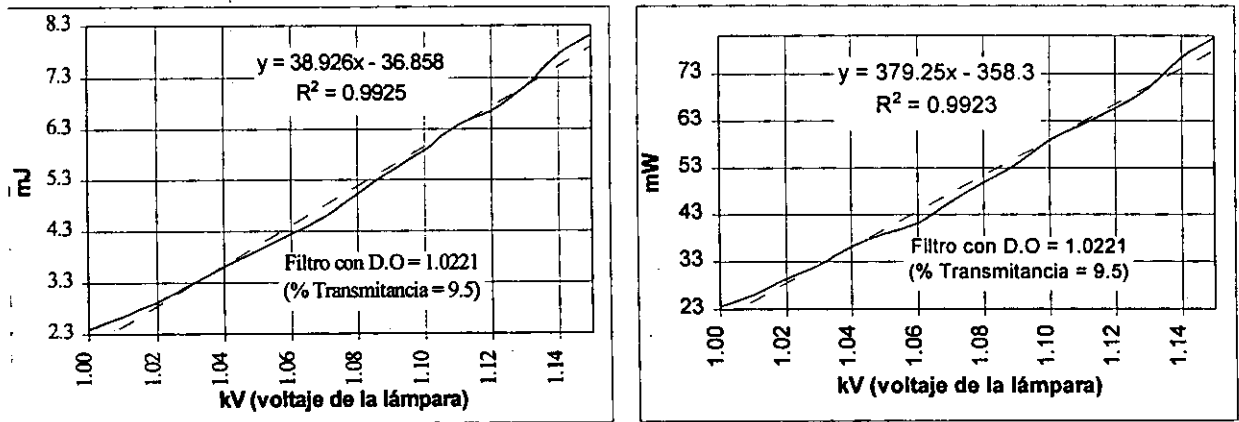


Fig. 23. Medición de la energía de los pulsos vs el voltaje de la lámpara de excitación (Xe) del láser Nd:YAG para el fundamental ( $\lambda=1064$  nm) en energía (mJ) y en potencia (mW).

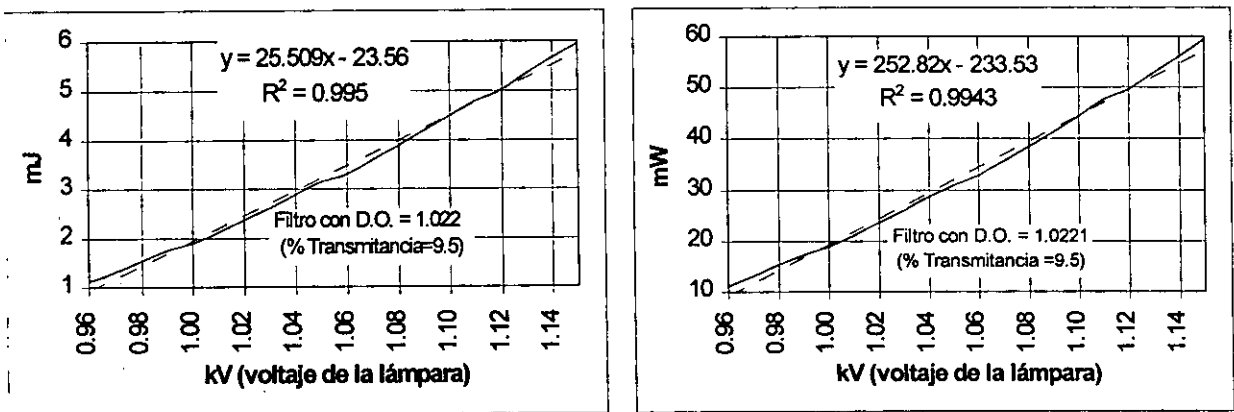
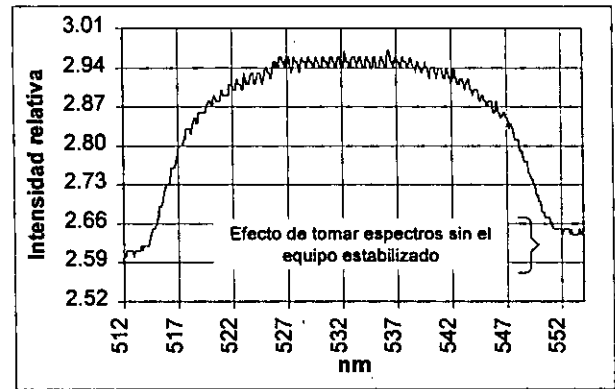
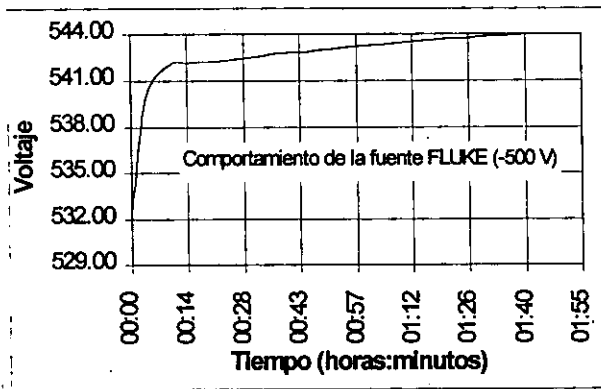


Fig. 24. Medición de la energía de los pulsos vs el voltaje de la lámpara de excitación (Xe) del láser Nd:YAG para el segundo armónico ( $\lambda=532$  nm) en energía (mJ) y en potencia (mW)

- b) Calibración de la fuente de alto voltaje marca Fluke del fotomultiplicador marca RCA-IP21: La calibración fue de voltaje contra tiempo de funcionamiento con una variación de  $< 0.7\%$  aproximadamente en 2 horas. En la Fig. 25 se muestra el comportamiento de la fuente y un ejemplo del espectro del material inorgánico  $\text{BaTiO}_3$  con una luminiscencia en el verde (SHG) de 512 a 552 nm. Esta luminiscencia se utiliza como espectro de calibración mientras se estabiliza la fuente de alto voltaje del fotomultiplicador. Condición experimental de detección es de aproximadamente 5 minutos [34].





a)

b)

Fig. 25 a) Comportamiento de la Fuente de Alto Voltaje del fotomultiplicador en las primeras 2 horas y b) Ejemplo de un espectro del BaTiO<sub>3</sub> en el verde de 512 a 552 nm.

c) Calibración del sistema espectrofotométrico: El monocromador utilizado es de la marca Acton Research modelo AM-505, de arreglo óptico Czerny-Turner, es un sistema intercambiable de rejillas de difracción (150, 600 y 1200 líneas/mm) y de un selector (dial) manual y/o automático para localizar la longitud de onda de interés. Los espectros de calibración una lámpara de Hg al usar una rejilla de difracción de 150 líneas/mm. La Fig. 26 muestra un típico espectro de una lámpara de Hg vs posición del dial indicador. La intensidad (u.a.) de las líneas espectrales fueron registradas con el fotómetro Recording Photometer Pacific 17. La información de las longitudes de onda de la lámpara de Hg (365.0, 404.6, 435.8 y 546.0 nm) se comparan de la referencia [26, 37].

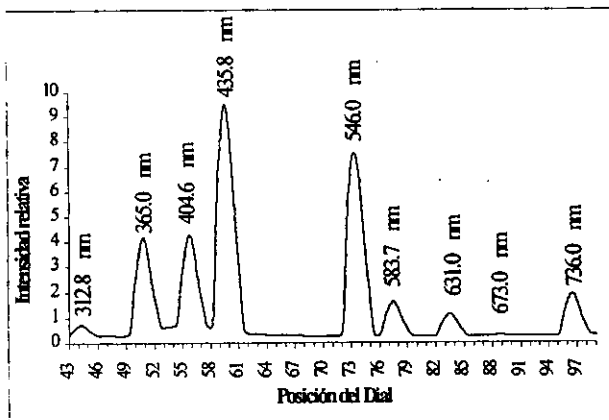


Fig. 26. Espectro de Hg tomado con el sistema espectrofotométrico.

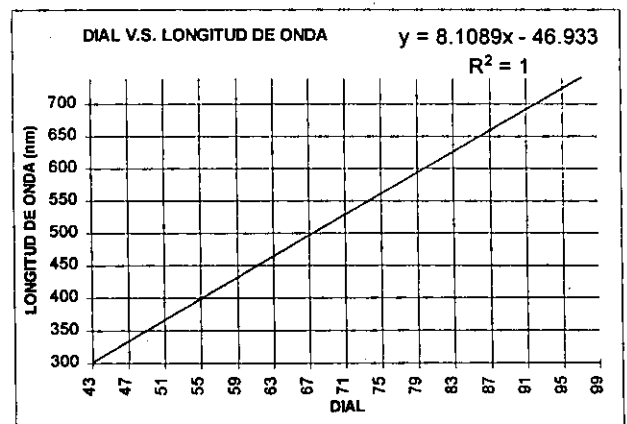


Fig. 27. Gráfica obtenida para determinar la longitud de onda del espectro de Hg vs la lectura del dial del monocromador.

La gráfica de la Fig. 27 muestra la regresión lineal  $R^2$  de las longitudes de onda de las líneas espectrales del Hg vs las lecturas del dial del monocromador. La gráfica obtenida permite determinar la longitud de onda para cualquier posición del dial para la rejilla de difracción utilizada de 150 líneas/mm. Es importante señalar que dado que en algunas ocasiones se tenía que posicionar manualmente el dial ello implicaba cometer un error de tipo aleatorio, razón por la que se hizo un análisis estadístico para determinar el grado del mismo, obteniéndose un grado de error de  $\pm 0.06$  lectura del dial que corresponde a  $\pm 0.46$  nm.

Adicional a lo anteriormente señalado, en las calibraciones se observó un ensanchamiento del perfil espectral así como un desfaseamiento en la posición de la longitud de onda del máximo de la intensidad, la explicación se basa en que al monocromador se le adaptó un motor de pasos para hacer girar la rejilla de difracción y simultáneamente tomar la lectura del fotómetro con un multímetro digital (sólo permite tomar 3 lecturas por segundo), todo bajo el control y administración de una computadora. Por lo que cuando se hace el barrido (scan) del espectro, se nota que cuando se le pide al sistema que retorne la rejilla a la posición de inicio no queda exactamente en la posición original (backlash), lo que se traduce en un cambio en la posición del máximo central de intensidad de las líneas de emisión del Hg o de los compuestos en estudio, identificando la fuente de error en la no uniformidad de los engranes.

Por otro lado se compararon muy satisfactoriamente los espectros registrados con otro monocromador automatizado Acton Research VM-504, de distancia focal 0.39 m, pudiendo localizar las líneas espectrales del Hg con una diferencia menor a 0.2 nm [26, 27].

Otra fuente de error importante es cuando se le pide al motor de paso que haga girar la rejilla de difracción y que, dependiendo de la velocidad de giro, se manifiesta una distorsión en la anchura del perfil del espectro, después de repetir los experimentos se llega a la conclusión de que la causa está relacionada con la constante de tiempo  $\tau$  del registro de datos. Si  $\tau$  es comparable con el intervalo de tiempo  $\Delta t = \Delta\lambda / v_{\text{barrido}}$  necesario para hacer el barrido en el intervalo  $\Delta\lambda$  a través de la anchura media del perfil del espectro (el cual depende de la resolución espectral), se nota un

perfil ensanchado. El cambio en la posición del máximo central de intensidad  $S$  dependerá de la velocidad de barrido  $v_{\text{barrido}}$  dándose como  $S = v_{\text{barrido}} \tau$ .

Las características generales del láser, monocromador y el fotómetro se encuentran en el Apéndice A2.

## II.5 Precisión y exactitud en las mediciones

De vital importancia es el tomar ciertas consideraciones con los instrumentos que se utilizan, de manera especial el monocromador ya que no únicamente hay que tomar en cuenta en las mediciones de la longitud de onda el poder de resolución asociado a la captura de la máxima intensidad de la luz, sino que también hay que considerar la dispersión en las lecturas asociadas a los errores sistemáticos y aleatorios involucrados.

Se deben de utilizar fuentes de longitud de onda conocidas como marco comparativo; las comparaciones involucran errores estadísticos y sistemáticos, para lo cual se utilizan las conocidas relaciones de valores promedio asociada a la exactitud que tiene el valor obtenido sobre el valor real, i.e.:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (48)$$

La precisión de tales medidas queda determinada por los errores estadísticos y limitada a las proporciones de señal a ruido de un conjunto de mediciones, de ahí que la precisión se pueda caracterizar por la desviación estándar

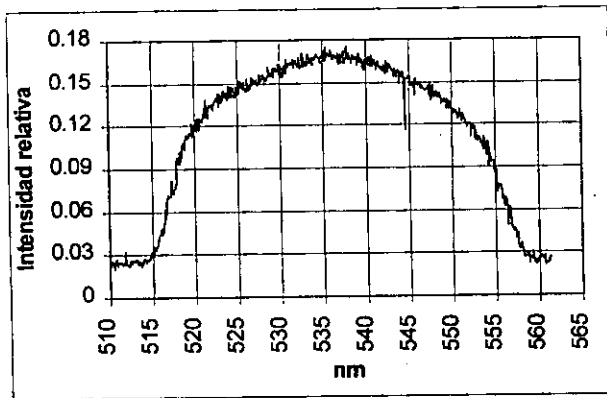
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - x_i)^2}{n}} \quad (49)$$

Ahora bien la exactitud no se determina únicamente por los errores estadísticos sino que también queda influenciada por otros parámetros asociados, como es el caso de la medición la longitud de onda y de la de la anchura media (FWHM).

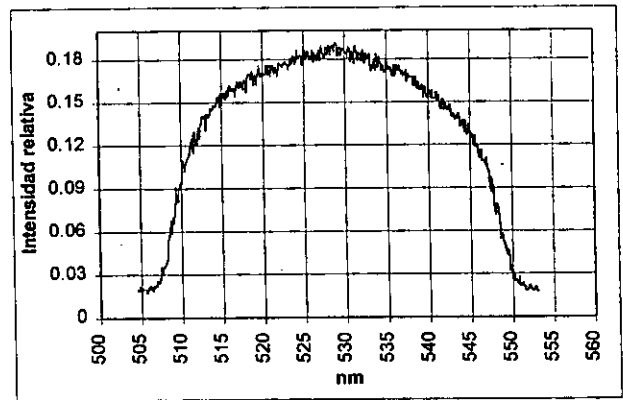
## **II.6 Espectros de comparación de luminiscencia en el verde**

Para verificar la hipótesis de que ciertos compuestos orgánicos del tipo quiral presentan generación de segundo armónico; se procedió a realizar el análisis espectral de la luminiscencia del azúcar (quiral) y de la urea (puente de hidrógeno). Para llevarlo a cabo, se montaron cristales de azúcar comestible con pureza > 99% en cubreobjetos para facilitar su manejo; lo anterior se hizo pegando los cristales con gelatina del tipo USP 300 (J.T. Baker), la cual se preparó en una concentración al 4% (0.4 g de gelatina por 10 ml de H<sub>2</sub>O) a una temperatura de 80 °C. Con el fin de evaluar si la gelatina tenía algún tipo de propiedades no lineales que pudieran afectar las lecturas de las muestras, se preparó como muestra de calibración (blanco) y se hizo un análisis espectroscópico en similares condiciones experimentales, sin encontrar señal luminosa alguna. Para el caso del azúcar y la urea, los espectros de la Fig. 28 muestran luminiscencia en el verde (generación de segundo orden). Ver condiciones de operación del arreglo experimental en el Apéndice A4.

Una verificación de la toma de espectros de luminiscencia del sistema espectrofotométrico propuesto, fue obtener el espectro de la luminiscencia del cristal KDP generador de segundo armónico del Nd:YAG y del material de Titanato de Bario (BaTiO<sub>3</sub>), obteniéndose experimentalmente un ancho espectral (FWHM) comprendido en el intervalo de los 520-550 nm de su luminiscencia, Fig 29.

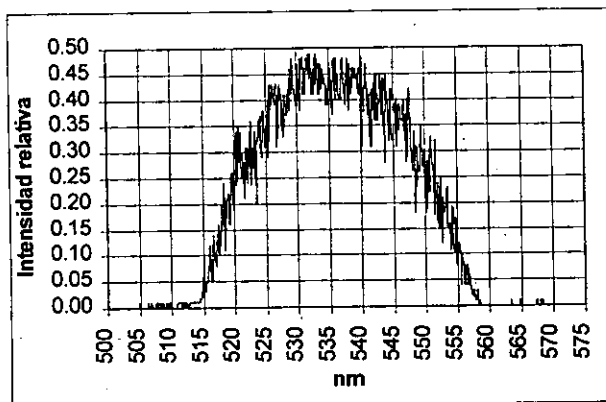


a)

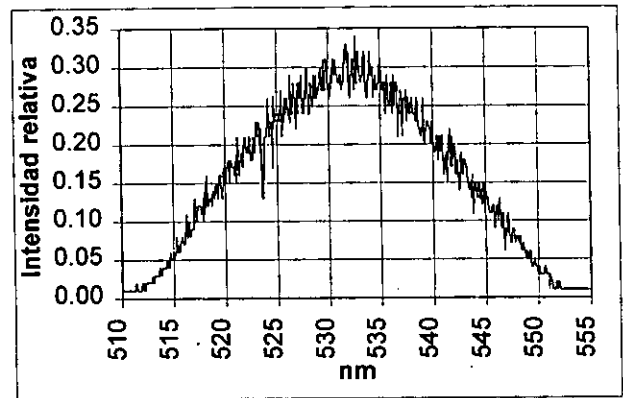


b)

Fig. 28 a) Espectro del azúcar ( $kV = 0.97$ ,  $V_{fnt} = 700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm) y b) de la urea ( $kV = 0.97$ ,  $V_{fnt} = 700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm).



a)



b)

Fig 29. Comparación de: a) Espectro de luminiscencia del cristal KDP generador del segundo armónico del Nd:YAG ( $kV = 0.93$ ,  $V_{fnt} = 400$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm) y b) Espectro del  $BaTiO_3$  ( $kV = 0.93$ ,  $V_{fnt} = 400$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm).

Para la selección del nivel de potencia promedio (mW) del láser Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  nm) para hacer los estudios sobre las muestras sin que se sufran daños (quemarse), se procedió a realizar una serie de pruebas preliminares; las cuales tomó en cuenta la emisión pulsada (10 Hz) del láser y la anchura temporal de cada pulso es de 5-7 nanosegundos. Se promedió la anchura temporal en 6 ns en los experimentos para tener a una potencia promedio de  $159.8 \pm 2.27$  mW, lo cual se consideró irradiar con una potencia promedio por pulso de 26.6 MW, para producir luminiscencia (generación de segundo armónico) en los materiales en estudio. Por ejemplo, para el caso del  $BaTiO_3$  se obtiene una luminiscencia de 33% menor que el del cristal KDP (532 nm) del láser.

Una vez determinada la confiabilidad de los instrumentos se procede a dividir las pruebas experimentales en dos etapas principales, las cuales se desarrollan de la siguiente manera:

## II.7 Luminiscencia y Fotodegradación en materiales orgánicos.

Con base a los diferentes tópicos tratados en el Capítulo I, se procedió a realizar el montaje de los diferentes equipos y elementos ópticos para realizar los diferentes experimentos para producir luminiscencia, su asociación a la generación de segundo armónico (532 nm) y la fotodegradación de los diferentes materiales orgánicos en estudio. Ver arreglos experimentales y resultados en las Figuras 14, 19 y 20.

En el Apéndice A4 se describen detalladamente los diferentes pasos seguidos en la alineación óptica y calibración de las mediciones durante los experimentos.

El estudio espectroscópico de los materiales diseñados por el Centro de Química de la B.U.A.P., se clasificaron en dos categorías, quirales y con puente de hidrógeno, en sus diferentes presentaciones: en polvo y monocristales. Con ellos se hizo un análisis de tipo semi-cuantitativo, i.e. se colocan las muestras, se fija el monocromador en la posición correspondiente a 532 nm y se les hace interactuar con el haz pulsado del láser. Se observa en el osciloscopio la señal detectada para la alineación y se selecciona el voltaje de operación del fotomultiplicador (de -200 a -1000 VCD).

Las siguientes son muestras de luminiscencia (asociada a la generación de segundo armónico).

Tipo	Monómeros
a) <i>quiral</i>	Dioldisustituido, (R)-(+)- $\alpha$ - metilbencilmetacriloilamina, (S)-(+)- $\alpha$ -metilbencilmetacriloilamina, 1,2-difenil(2-metacriloiloxi)etanol, 1,2-difenil(1,2-dimetacriloiloxi)etano, 2,6 diestirilpiridina, azúcar.
b) <i>con puentes de hidrógeno</i>	Ácido <i>p</i> -metacriloilaminofenilarsónico, Ácido <i>p</i> -arsanilico ( <i>p</i> -aminofenilarsénico), Ácido <i>o</i> -Arsanilico ( <i>o</i> -aminofenilarsénico).

## CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### III.1 Mediciones de la luminosidad y fotodegradación de los compuestos orgánicos monoméricos.

Los materiales en estudio que fueron irradiados con el láser Nd:YAG mostraron una intensa luminiscencia en el verde. Como espectro de referencia se contó con el del cristal KDP (generador del segundo armónico del láser 532 nm). Los resultados se listan en las Tablas 1 y 3, las primeras columnas presentan los diferentes materiales con su nombre químico, la máxima intensidad relativa del segundo armónico (u.a.), el ancho máximo del intervalo (nm) (FWHM), las densidades de energía irradiada por los pulsos del láser y las observaciones y comentarios de cada material. La Tabla 1 lista a los compuestos con puente de hidrógeno del grupo  $-AsO(OH)_2$  en posición orto y para. La Tabla 3 lista los compuestos quirales.

Las mediciones de la máxima intensidad de la luminosidad. se hacen durante la observación del verde espectral (asociado a la generación de segundo armónico), el intervalo FWHM es medido directamente sobre las gráficas; los comentarios explican los resultados graficados, por ejemplo: la simetría del espectro de la luminiscencia, el ruido y tipo absorción (criterio arbitrario).

A continuación se muestran los espectros de emisión de la luminiscencia en la generación de segundo armónico  $I$  vs  $\lambda$  así como los espectros de fotodegradación  $I$  vs  $t$ , el listado de los materiales se ordena desde los que presentan la mayor a la menor de las luminiscencias, la mayoría, realizados bajo las mismas condiciones experimentales: Energía del pulso, condiciones de detección, colector de la luminiscencia, voltaje del fotomultiplicador ( $V_{fm}$ ) y captura de datos. Los espectros de luminiscencia de las muestras, se presentan por grupos de compuestos quirales y con puentes de hidrógeno. Las Tablas 2 y 4 muestran las figuras correspondientes.

En las diferentes gráficas se puede apreciar que invariablemente se presentan ruido y picos repentinos (spikes), esto es debido a variación en la intensidad de los pulsos del láser y a ruido de

la fuente de alto voltaje y fotomultiplicador, lo cual se suma a la señal medida, en donde se observan mínimos y máximos de intensidad ver Tabla 6 del Apéndice 4.

En lo que respecta a las gráficas I vs t de la fotodegradación, los mejores ajustes se logran con el uso de polinomios. Se les identificó arbitrariamente según su forma; e- exponencial, o-oscilante y z-zeta.



Tabla 1 Compuestos con puente de hidrógeno (-AsO(OH)<sub>2</sub>).

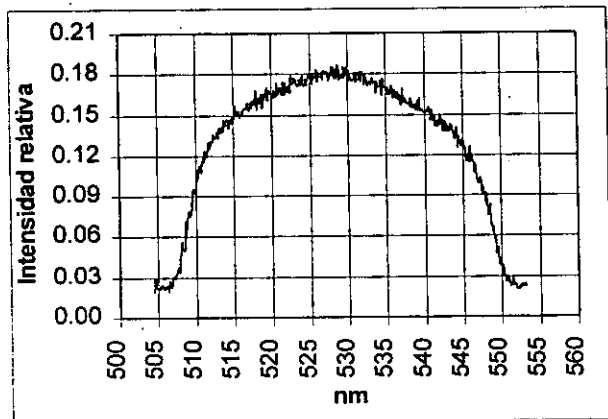
Referencias	Forma	Máxima intensidad de la luminiscencia (u.a.*)	$\Delta\lambda$ Anchura media [nm]	Densidad de energía del pulso del láser [mJ/mm <sup>2</sup> ]		Comentarios Apreciación subjetiva
				I vs $\lambda$	I vs t	
a) Cristal KDP generador del segundo armónico del láser Nd:YAG.	Cristal	0.45	30	1.13	---	Espectro de referencia de la generación de segundo armónico, Fig. 29a.
b) Urea	Cristales	0.185	37	10.36	---	Espectro de comparación de un material conocido, Fig. 28b.
<b>Compuestos</b>						
1.-Ácido <i>p</i> -metacriloilaminofenilarsénico ( <i>p</i> -MAFA)	Polvo	0.180	37	17.36	24.48	La mejor luminiscencia, 100% respecto a la de la urea, simétrico, bajo ruido y z-absorción*, Tabla 2: 1a y 1b.
2.- Ácido <i>o</i> -aminofenilarsénico.	Polvo	0.115	29	17.36	101.5	Buena luminiscencia, 64% respecto a la urea, simétrico, bajo ruido y e-absorción, Tabla 2: 2a y 2b.
3.- Ácido <i>p</i> -aminofenilarsénico ( <i>p</i> -arsanílico).	Polvo	0.085	23.8	17.36	24.48	Media luminiscencia, 42% respecto a la urea, simétrico, bajo ruido y e-absorción, Tabla 2: 3a y 3b.
4.- Ácido <i>o</i> -aminofenilarsénico ( <i>o</i> -arsanílico)	Cristales	0.82 (extrapolando en la gráfica 0.042)	25.2	17.36	101.5	Muy baja luminiscencia, 23% respecto a la urea, casi simétrico, altamente ruidoso y e-absorción, Tabla 2: 4a y 4b.

\* u.a.: unidades arbitrarias

e-, o-, z- : nombre asignado a la forma de la gráfica

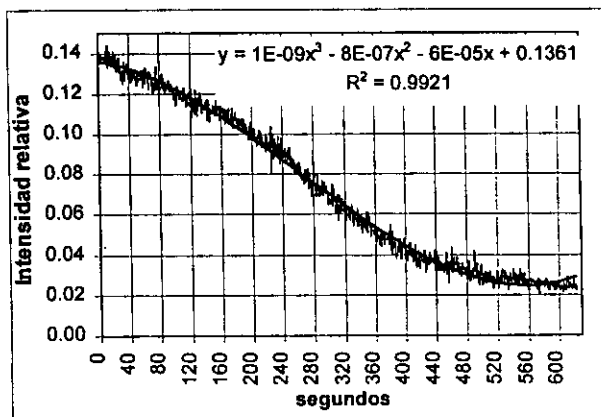
Tabla 2. Espectros de luminiscencia de compuestos con puente de hidrógeno en posición *para* y *orto*.

I vs  $\lambda$

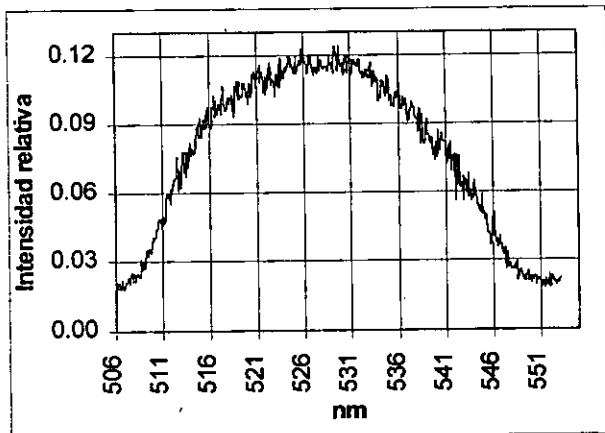


1a.- Espectro de luminiscencia de Ácido *p*-metacriiloilaminofenilarsénico (*p*-MAFA) (kV=0.97),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.

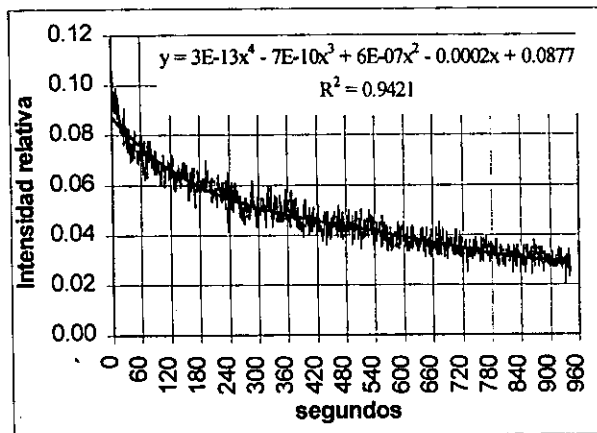
I vs t



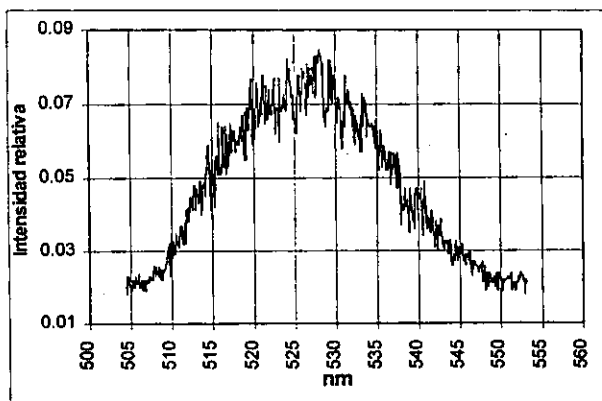
1b.- I vs t de Ácido *p*-metacriiloilaminofenilarsénico (*p*-MAFA) (kV=1.10),  $V_{fnt}=600$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



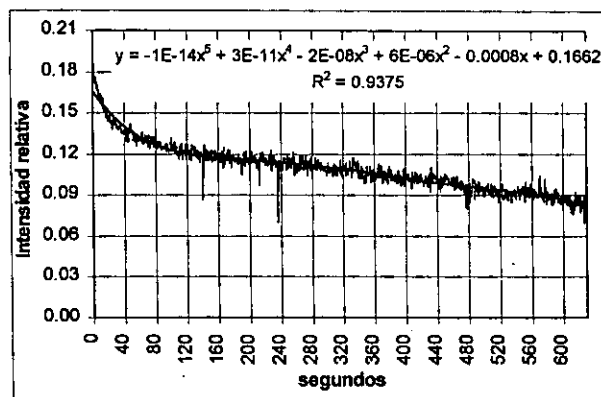
2a.- Espectro de luminiscencia de Ácido *o*-aminofenilarsénico (kV=0.97),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



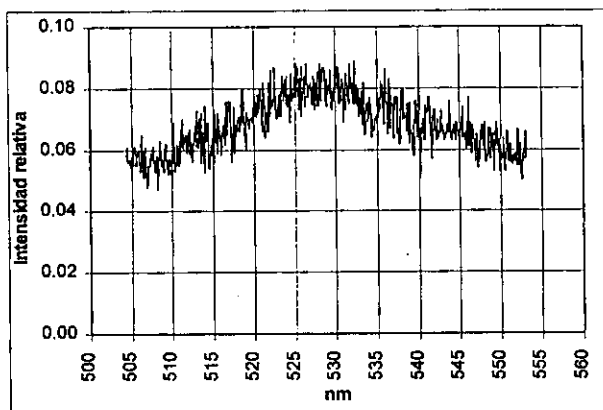
2b.- I vs t de Ácido *o*-aminofenilarsénico (kV=1.10),  $V_{fnt}=600$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



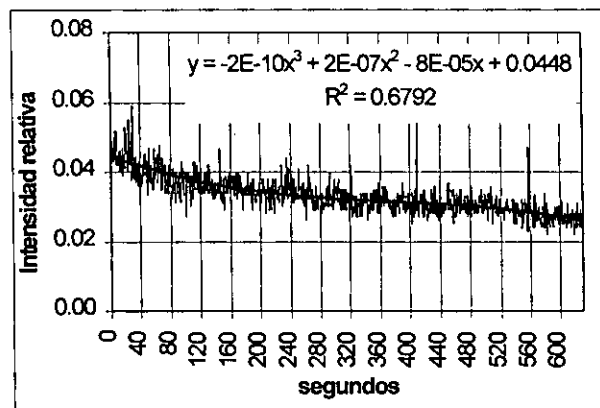
3a.- Espectro de luminiscencia de Ácido *p*-aminofenilarsénico (kV=.97),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



3b.- I vs t de Ácido *p*-aminofenilarsénico (kV=1.00),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



4a.- Espectro de luminiscencia de Ácido *o*-aminofenilarsénico (kV=.97),  $V_{fnt}=800$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.

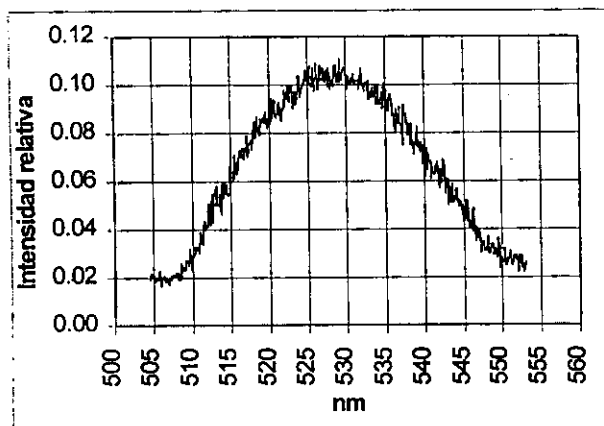


4b.- I vs t de Ácido *o*-aminofenilarsénico (kV=1.10),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.

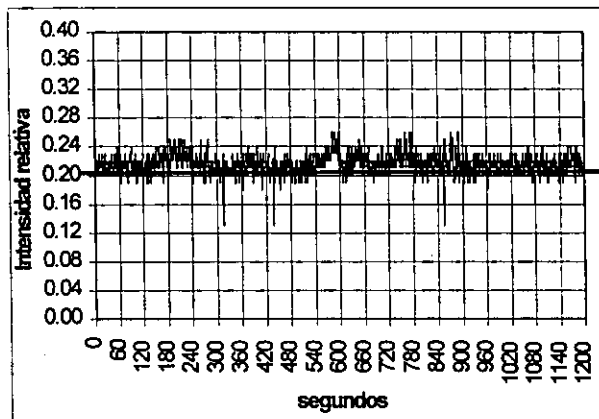
Tabla 3 Compuestos *quirales*

Referencias	Forma	Máxima intensidad de la luminiscencia (u.a.*)	$\Delta\lambda$ Anchura media [nm]	Densidad de energía del pulso del láser [mJ/mm <sup>2</sup> ]		Comentarios Apreciación subjetiva
				I vs $\lambda$	I vs t	
a) Cristal KDP generador del segundo armónico del láser Nd:YAG.	Cristal	0.45	30	1.13	---	Espectro de referencia de la generación de segundo armónico del cristal del Nd:YAG, Fig. 29a.
c) Azúcar ( <i>quiral</i> )	Cristales	0.170	38	10.36	---	Espectro de comparación de un material conocido, Fig. 28a.
<b>Compuestos</b>						
1.- Dioldisustituido CMPDO-C	Cristales	0.105	24.7	17.36	101.5	Buena luminiscencia, 62% respecto a la urea, simétrico, bajo ruido y o-absorción, Tabla 4: 5a y 5b.
2.- (S)-(-)- $\alpha$ -metilbencilmetacrilolilamina	Cristales	0.085	20	17.36	24.48	Media luminiscencia, 52% respecto a la urea, asimétrico, ruido y z-absorción, Tabla 3: 6a y 6b.
2b.- (R)-(+)- $\alpha$ -metilbencilmetacrilolilamina		0.13	30			79% respecto a la urea,
3. 1,2-difenil(2-metacrililoiloxi)etanol	Cristales	0.080	22.3	17.36	101.5	Media luminiscencia, 47% respecto a la urea, simétrico, ruido y casi o-absorción, Tabla 4: 7a y 7b.
4.- 1,2-difenil(1,2-dimetacrililoiloxi)etano	Cristales	0.075	22.0	17.36	101.5	Media luminiscencia, 42% respecto a la urea, simétrico, medio ruidoso y e-absorción, Tabla 4: 8a y 8b.
5.- 2,6 diestirilpiridina	Polvo	0.70 (extrapolando en la gráfica 0.06)	25.9	17.36	101.5	Baja luminiscencia, 36% respecto a la urea, simétrico, medio ruidoso y e-absorción, Tabla 4: 9a y 9b.

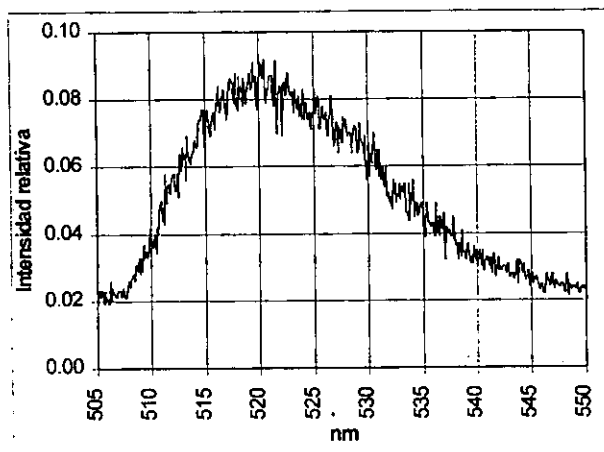
Tabla 4. Espectros de luminiscencia de compuestos *quiral*.



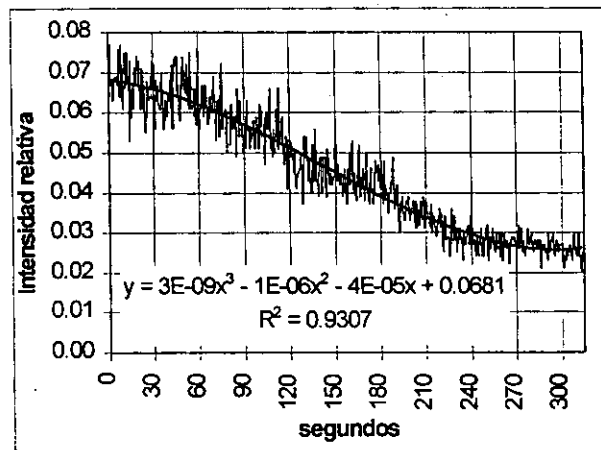
5a.- Espectro de luminiscencia de CMPDO-C (kV=0.97),  $V_{\text{fnt}}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



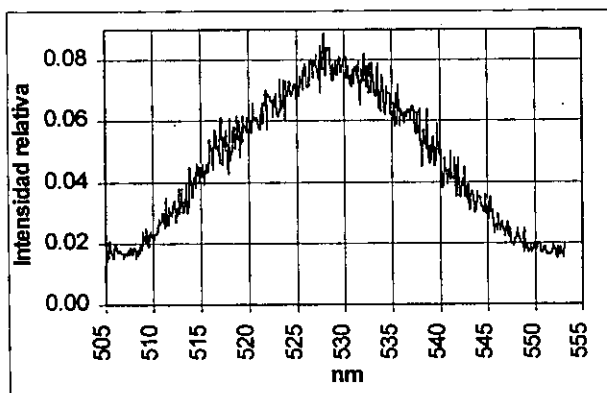
5b.- I vs t de CMPDO-C (kV=1.10),  $V_{\text{fnt}}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



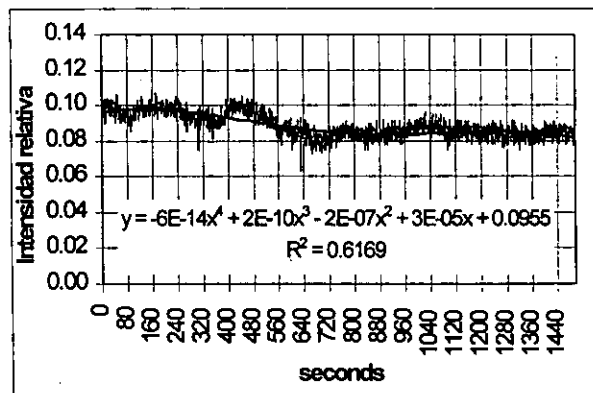
6a.- Espectro de luminiscencia de (S)-(-)- $\alpha$ -metilbencilmetacriloilamina (kV=0.97),  $V_{\text{fnt}}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



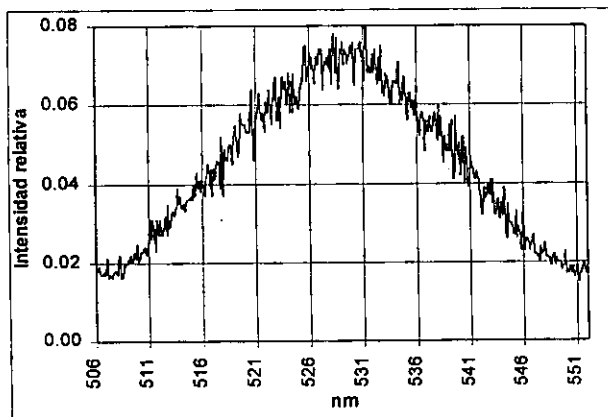
6b.- I vs t de (S)-(-)- $\alpha$ -metilbencilmetacriloilamina (kV=1.00),  $V_{\text{fnt}}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



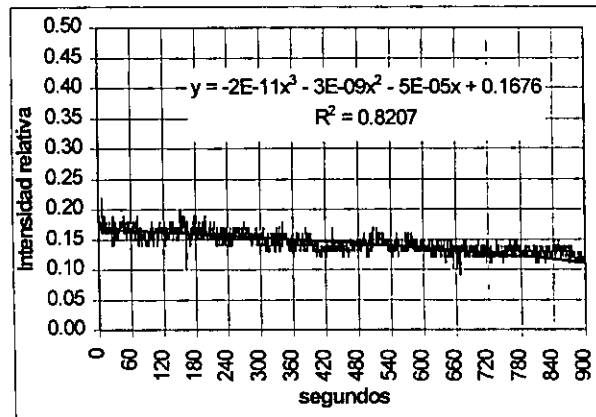
7a.- Espectro de luminiscencia de 1,2-difenil(2-metacrililoixi)etanol ( $kV=0.97$ ),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



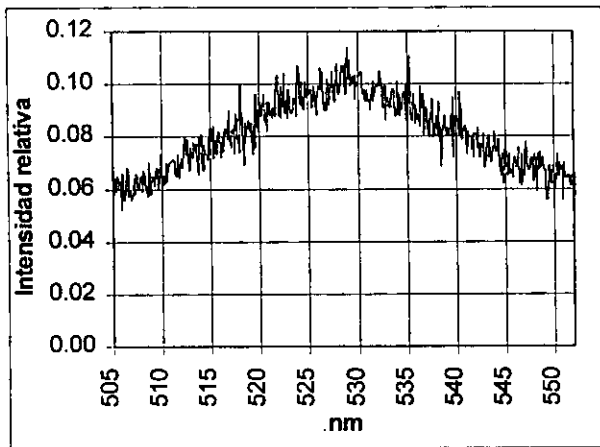
7b.- I vs t de 1,2-difenil(2-metacrililoixi)etanol ( $kV=1.10$ ),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



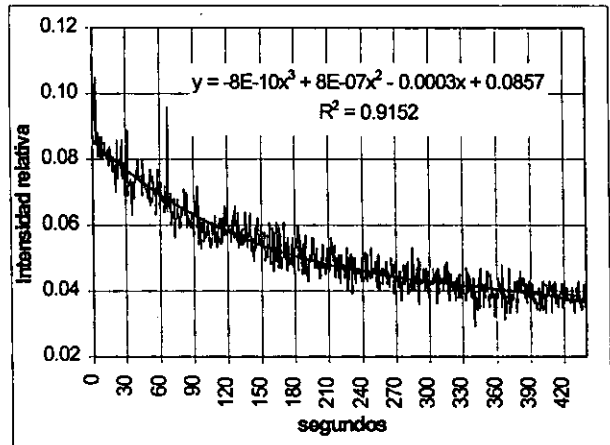
8a.- Espectro de luminiscencia de 1,2-difenil(1,2-dimetacrililoixi)etano ( $kV=0.97$ ),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



8b.- I vs t de 1,2-difenil(1,2-dimetacrililoixi)etano ( $kV=1.10$ ),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



9a.- Espectro de luminiscencia de 2,6 diestirilpiridina (kV=.97),  $V_{fnt}=800$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.



9b.- I vs t de 2,6 diestirilpiridina (kV=1.10),  $V_{fnt}=700$  V, rendijas in = 3 mm, out = 1.5 mm.

### III.2 Análisis y discusión

Con base a los resultados obtenidos en las Tablas 1, 2, 3 y 4 se realizó un análisis comparativo conforme al tipo de compuestos en estudio vs la de urea que se tomó como referencia.

**Compuestos con puente de hidrógeno:** El resultado comparativo de los espectros de luminiscencia  $I$  vs  $\lambda$  entre la urea vs compuestos con puente de hidrógeno que contienen  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  en posición para y orto es mostrado en la Fig. 30 y el de  $I$  vs  $t$  en la Fig. 31. En las gráficas se observa que el ácido *p*-metacriloilaminofenilarsénico tiene un comportamiento en la intensidad de la generación del segundo armónico muy similar al de la urea, bajo las mismas condiciones experimentales. La explicación se puede atribuir al hecho de que, como resultado del puente de hidrógeno, se tenga una fuerte asociación molecular que hace que resalten las propiedades no lineales de segundo orden en cristales. Se encontró por análisis de rayos X que los diferentes cristales del tipo *p*-metacriloilaminofenilarsénico (son estructuras no centrosimétricas y centrosimétricas) se formaron debido a los puentes de hidrógeno entre  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  con átomos de N y O.

Los compuestos ácido *p*-metacriloilaminofenilarsénico exhibieron una mejor generación de segundo armónico que los del *p*-aminofenilarsénico y el *o*-aminofenilarsénico. Sin embargo en lo referente a la fotodegradación, el ácido *p*-aminofenilarsénico muestra una mayor estabilidad que el del *p*-metacriloilaminofenilarsénico.



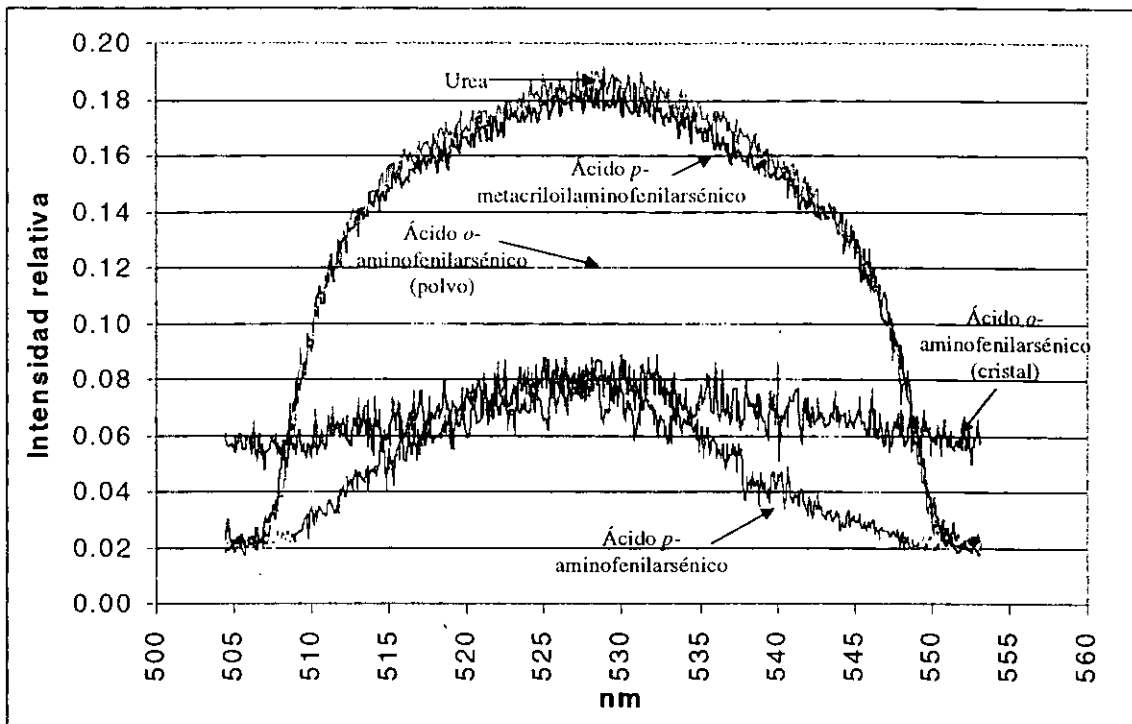


Fig. 30 Comparativo de  $I$  vs  $\lambda$  (espectros) de la Urea y otros compuestos con puente de hidrógeno en posición *para* y *orto* ( $kV=0.97$ ,  $V_{fnt}=700$  V excepción del Ácido *o*-aminofenilarsénico,  $V_{fnt}=800$  V).

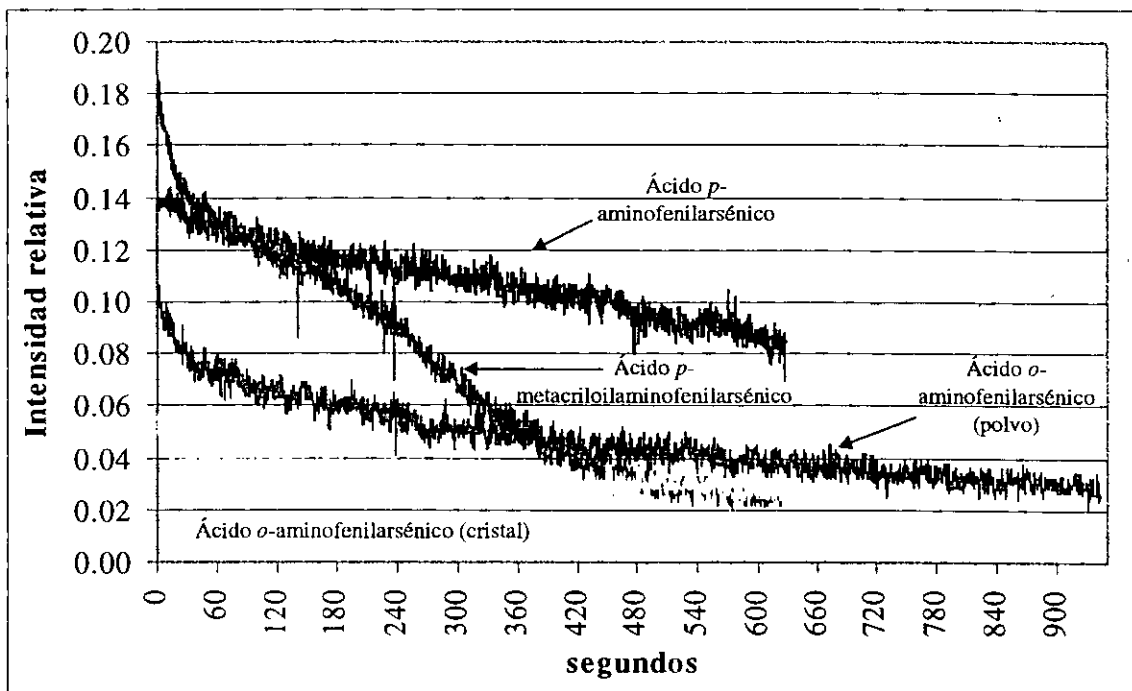


Fig. 31. Comparativo de  $I$  vs  $t$  (fotodegradación) entre los compuestos con puente de hidrógeno en posición *para* y *orto*.

**Compuestos del tipo quiral:** Similarmente al de los compuestos con puente de hidrógeno, se hace el comparativo de espectros de luminiscencia  $I$  vs  $\lambda$  entre la urea y azúcar vs compuestos del tipo quiral mostrados en la Fig. 32 y el de  $I$  vs  $t$  en la Fig. 33. En las gráficas se observa que los compuestos quirales presentan un buen espectro de luminiscencia verde debido a la generación del segundo armónico al ser irradiados con el fundamental del láser ( $\lambda=1064$  nm). Lo cual está de acuerdo con las investigaciones de que los compuestos quirales tienen relación con las propiedades no lineales de segundo orden y que al ser medidos muestran que son no centrosimétricos, que es una condición impuesta por el tensor de segundo orden para lograr la generación de segundo armónico, ecs. 25 y 28.

En las muestras irradiadas se observa que el CMPDO-C tiene una buena luminiscencia en el verde, centrada en el segundo armónico, sin embargo respecto al azúcar la intensidad relativa es menor en un 60%. Ahora bien, en lo referente a la fotodegradación, la mayoría de los compuestos quirales mostraron mayor estabilidad que los de enlaces con puente de hidrógeno.

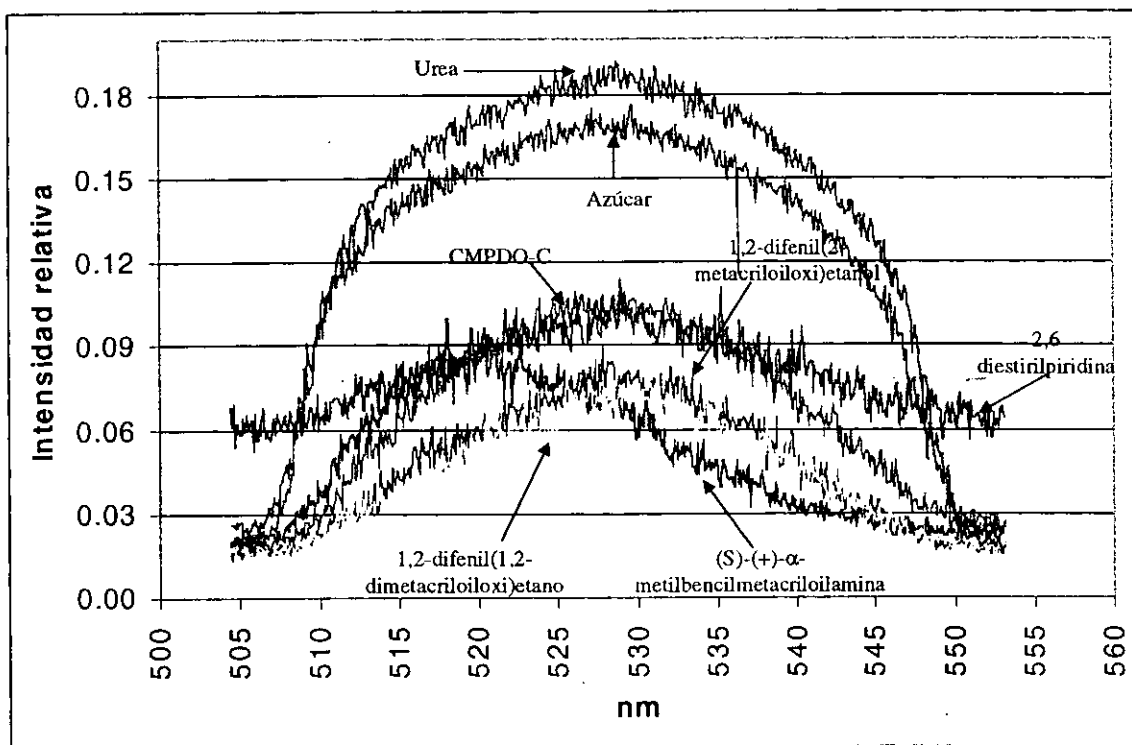


Fig. 32. Comparativo de  $I$  vs  $\lambda$  (espectros) de la Urea y otros compuestos quirales ( $kV=0.97$ ,  $V_{\text{fnt}}=700$  V, con excepción del 2,6 diestirilpiridina,  $V_{\text{fnt}}=800$  V).

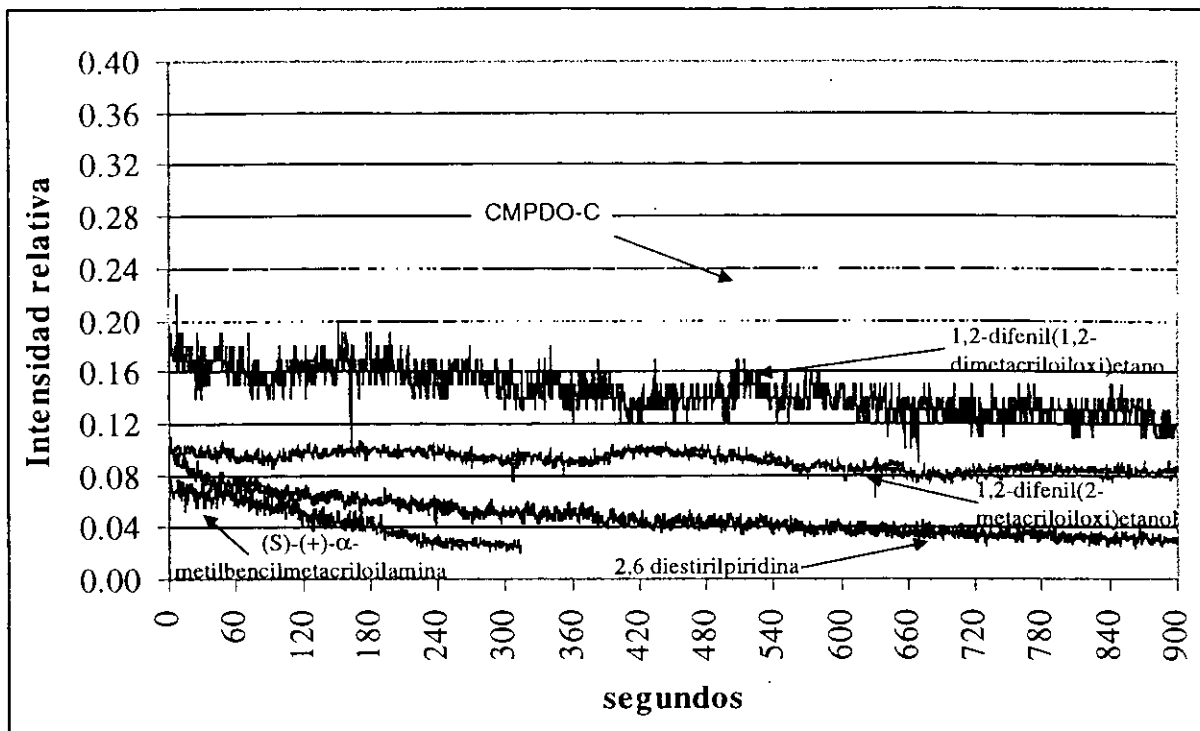


Fig. 33. Comparativo de I vs t (fotodegradación) entre los compuestos quirales.

Los estudios comparativos anteriormente mostrados han permitido a los químicos diseñar nuevas líneas de investigación con otros nuevos compuestos monoméricos que muestren una mejor intensidad en la generación de segundo armónico así como el de ser más estables.

### III. 3 Actividades experimentales programadas

Actualmente al redactar el trabajo, el autor junto con el grupo de trabajo multidisciplinario, continúan trabajando en el estudio de propiedades ópticas no lineales en la generación de segundo armónico en nuevos monómeros del tipo fosfatados. Aquí se mencionan los materiales que hasta hoy no presentaron luminiscencia asociada a la generación de segundo armónico y que también son de interés para la generación de tercer y cuarto armónico los cuales son los siguientes:

- 1, 2-difenil(1,2-dimetacrilolamino).
- Ácido *o*-metacriloilaminofenilarsonico (*o*-MAFA); no mostró luminiscencia en el verde (en rayos X su estructura es centro simétrica).
- 4-estirilpiridina.
- *p*-metacriloilaminofenilarsonato de sodio (sal de sodio de *p*-MAFA).

Asimismo, dado que en el presente trabajo no se calculó el valor efectivo de  $d_{efe}$ , se tiene programado hacerlo en una etapa posterior de estudio, no sin antes seleccionar a los materiales que presentaron los mejores espectros de luminiscencia y mayor resistencia a la fotodegradación, a fin de polimerizarlos y obtener películas delgadas. Desde el punto de vista experimental, el valor efectivo de  $d_{efe}$  se puede calcular para el caso de la generación de segundo armónico ( $P(2\omega) = 2d_{efe}E(\omega)^2$ ), utilizando diferentes técnicas experimentales como son: "Maker Fringe" [23], "Wedge" [23], "EFISH" [38] y el "Z-scan" [39]. El cálculo de  $d_{efe}$  para las diferentes clases de cristales que generan armónicos se han recopilado en diferentes Handbooks [36], mismas que serán estudiadas para su posible uso en la continuación de esta investigación.

Para lograr los objetivos propuestos se tiene programado realizar mejoras al sistema espectrofotométrico; el sistema actual cubre las necesidades de los objetivos planteados, sin embargo es conveniente hacer modificaciones para mejorar la colección de luz luminiscente y la resolución espacial debido a los pasos del motor y la adquisición de los datos experimentales, usando un convertidor analógico a digital de 10 o 12 bits de resolución. El análisis de los resultados puede mejorarse al contar con subrutinas o funciones operativas que procesen más eficientemente la información obtenida: correlaciones, transformaciones, graficado, etc.

## CONCLUSIONES

De la relación de materiales en estudio, los de puente de hidrógeno son los que han presentado los mejores espectros de luminiscencia asociada a la generación de segundo armónico, sin embargo manifiestan una mayor fotodegradación. Por otra parte, los del tipo quiral manifiestan un comportamiento contrario, ya que los espectros de generación de segundo armónico son de más baja intensidad que los de puente de hidrógeno pero tienen una menor fotodegradación. Los resultados experimentales obtenidos hasta hoy, han servido para que los investigadores que han colaborado en este proyecto desarrollen nuevos compuestos orgánicos, que presenten propiedades ópticas no lineales y una mayor resistencia a la fotodegradación. Los nuevos materiales son los monómeros fosfatados.

Es de interés ampliar los estudios para el desarrollo de nuevos compuestos orgánicos para la generación de tercer y cuarto armónico. En forma paralela se está trabajando en la preparación de nuevos métodos experimentales para la aplicación y desarrollo de nuevas tecnologías utilizando la experiencia adquirida así como la selección de alguno de los materiales que presentan las propiedades óptimas no lineales, lo cual lleve al diseño de un sistema óptico de almacenaje de altos volúmenes de información utilizando técnicas hológraficas.

De los objetivos planteados en la tesis se puede concluir que la misma ha brindado la oportunidad de estudiar y comprender los principios físicos de los fenómenos ópticos no lineales, y del comportamiento fotoquímicos de los nuevos compuestos monoméricos con puente de hidrógeno y quiral, permitiendo clasificar dentro de un conjunto de materiales a los que presentan o no espectros de luminiscencia debido a la generación de segundo armónico. Este es un nuevo resultado que aquí se presenta y que ha sido incluido en un artículo recién aceptado en el Journal Nonlinear Optics (ver publicaciones). Adicionalmente se desarrolló un sistema espectrofotométrico confiable que permitiera realizar los diferentes experimentos. Finalmente se presentan los resultados y se hace un amplio análisis y discusión de ellos.

En general se puede concluir que la tesis ha brindado al autor la posibilidad de desarrollo profesional, así como, el de hacer trabajo de investigación en el campo de la óptica no lineal, colaborar en forma multidisciplinaria con investigadores de otras áreas de la ciencia, como son físicos, químicos, especialistas en física de materiales e ingenieros. Lo anterior abre las posibilidades realizar proyectos de vinculación en el desarrollo de nuevas tecnologías con empresas del sector privado en especial en el ámbito de la fotónica y las telecomunicaciones e informática.

## APÉNDICE A1

### Definiciones y unidades.

Se listan las definiciones y unidades de medición usadas en los experimentos:

Nombre	Unidad	Descripción
Energía radiante	joules [J]	La energía radiante se refiere al total de la cantidad de energía emitida por la fuente, transferida a través de una superficie, o colectada por un detector.
Potencia radiante o flujo radiante ( $\Phi$ )	Watts [W]	Es la energía radiante por segundo
Densidad de energía radiante ( $\rho$ )	[J/m <sup>3</sup> ]	Es la energía radiante por unidad de volumen.

Las versiones espectrales de las anteriores cantidades son llamadas densidades espectrales y están definidas como la cantidad de  $W$ ,  $\Phi$ , o  $\rho$  dentro del intervalo de frecuencia  $d\nu = 1s^{-1}$  alrededor de la frecuencia  $\nu$ .

$$W = \int_{\nu=0}^{\infty} W_{\nu}(\nu) d\nu; \quad \Phi = \int_0^{\infty} \Phi_{\nu}(\nu) d\nu; \quad \rho = \int_0^{\infty} \rho_{\nu}(\nu) d\nu$$

Nombre	Unidad	Descripción
Radiancia	[Wm <sup>-2</sup> ster <sup>-1</sup> ]	Potencia radiada emitida desde una unidad de área $dA$ dentro de la unidad de ángulo sólido $d\Omega = 1$ ster.
Intensidad radiante	[W ster <sup>-1</sup> ]	Flujo por unidad de ángulo sólido desde la fuente de luz.
Irradiancia	[W/m <sup>2</sup> ]	

## Definiciones y unidades

Cantidad	Unidad de medición	Dimensiones
Longitud de onda ( $\lambda$ )	Nanómetros (nm)	1 nm = $10^{-9}$ m
	angstrom ( $\text{Å}$ )	1 $\text{Å} = 10^{-10}$ m
Frecuencia ( $\nu$ )	hertz, Hz, $\text{S}^{-1}$	Ciclos por segundo
Energía	Depende de las unidades de $h$	$9.534 \times 10^{-14}$ Kcal-s/mol
		$1.583 \times 10^{-34}$ cal-s/molec



## APÉNDICE A2

### Equipo de laboratorio

Para los experimentos se utilizó el siguiente equipo:

**Fuentes de Luz:** Un láser marca Continuum Surelite II Nd:YAG emisión en  $\lambda=1064$  nm y sus armónicos en  $\lambda=532, 354, 266$  nm, energía máxima de 600 mJ y una lámpara de Hg.

**Fotomultiplicador:** Los fotomultiplicadores son detectores muy sensibles a la luz, y pueden ser usados para contar fotones a razón de 10 fotones por segundo, el aquí utilizado es el modelo RCA-1P21, con fotocátodos S5 ganancia típica de aproximadamente  $10^6$ , sensible al UV y al visible en el intervalo de 300 a 630 nm.

**Fuente de alto voltaje:** El fotomultiplicador es alimentado por una fuente de alto voltaje variable Fluke o Hewlett Packard 6525A DC Power Supply de  $-200$  a  $-4000$ V a 0-50 mA.

**Fotómetro:** El fotómetro Recording Photometer Pacific 17, da lectura de la señal en forma analógica. El medidor tiene cuatro modalidades: transmitancia, fotometría, luminiscencia y densidad óptica [40].

**Osciloscopio:** A fin de monitorear las señales provenientes del fotómetro, puede utilizarse un osciloscopio. En nuestro caso fue el Tektronix T922 15 Mhz.

**Multímetro Digital con interfase RS-232:** Conectado en paralelo con el osciloscopio, se utilizó el Multímetro Radio Shack 38-RANGE con una interfase RS-232 conectada al puerto equivalente de una PC con procesador 386.

**Monocromador:** Dispositivo de análisis espectral Acton Research AM-505, con un arreglo óptico Czerny-Turner con una rejilla de difracción de 150 líneas/mm.

**Motor de Pasos:** Es un dispositivo electro-mecánico cuya posición puede ser controlada por señales digitales. Para operarlo se requiere sólo de una fuente de voltaje en corriente directa y una secuencia de pulsos en sus bobinas. El motor de pasos controlado desde la PC a través del puerto paralelo (LPT1) acoplado al dial para mover la rejilla de difracción del monocromador.

**Programa:** El programa desarrollado además de controlar el motor de pasos, al mismo tiempo, lee la información del multímetro digital. Los datos son almacenados en un archivo para su posterior procesamiento. Contiene una función para graficar los datos, y otra subrutina para el procesamiento de operaciones aritméticas de los mismos.

## Óptica y equipo de medición

Descripción	Características	Marca
Lentes de cuarzo (se utilizaron para concentrar la energía sobre las muestras y en el sistema de mediciones con el detector piroeléctrico)	L1: $f=136$ mm $\varnothing=27.9$ mm L2: $f=44$ mm $\varnothing=27.9$ mm L3: $f=66$ mm $\varnothing=27.9$ mm	CVI
Montura para alinear fibra óptica	Dispositivo mecánico para el montaje de objetivos y fibra óptica con alineación en plano x,y.	Newport F-1015
Objetivo de microscopio	20X ; N.A.= 40; F= 8.3 mm;	Zeiss
Fibra óptica de cuarzo	200 micras de diámetro	SELMAC
Medidor de potencia	Equipo digital de opciones múltiples con selección de longitud de onda para optima medición	Molelectron PM-1000
Detector de energía para pulsos	Detector de tecnología piroeléctrica	Molelectron J25

## Monocromador

Descripción	Características	
Acton Research modelo AM-505:	Con este sistema se puede cubrir la región espectral del visible (generación de segundo armónico).	
Sistema que utiliza una distribución Czerny-Turner	Distancia focal de los espejos esféricos.	50 cm.
el cual básicamente esta	Diámetro de los espejos.	10 cm.
compuesto por dos espejos	Rejilla de difracción (N).	150 l/mm.
esféricos, dos rendijas	Dispersión lineal.	130 Å/mm.
(entrada y salida) y de una	$S'$ (cambio en la posic. del máx. de intensidad)	$0.356 \pm 0.028$ nm.
rejilla de difracción	$v_{\text{barrido}}$ (velocidad de barrido).	$0.165 \pm 0.006$ nm/s.
reemplazable de 150	$\tau$ (constante en la toma de registros).	$2.155 \pm 0.088$ regs/s.
líneas/mm y de 1200	Promedio de lecturas (registros).	$634 \pm 47$ registros.
líneas/mm	$\Delta t$ (en promedio para la toma de espectros).	$293.66 \pm 9.72$ s.
	$\Delta \lambda$ (anchura del intervalo de barrido)	$48.67 \pm 3.60$ nm

## Fotómetro

Descripción	Características
El fotómetro Recording Photometer Pacific, modelo 17 es un equipo que procesa las señales de corriente provenientes del fotomultiplicador, amplificándolas y traduciéndolas a medidas relativas en volts en la pantalla.	Cuenta con diferentes escalas (0-30 $\mu$ A y de 0-100 $\mu$ A) para ser usadas en transmitancia, fotometría de bajo nivel, medidas de luminiscencia y fluorescencia; otra escala (0-100 $\mu$ A) es el logaritmo del recíproco por lo que se traduce como una escala de densidad óptica D.O. La precisión de las medidas en las escalas de 100, 30 y 10 $\mu$ A con un error máximo de 0.1 %, en las escalas de 3 $\mu$ A a 1nA el error máximo es de 1.1 % [29], la Fig. 14 b) describe a bloques la arquitectura del mismo.

## APÉNDICE A3

### Relaciones ópticas básicas

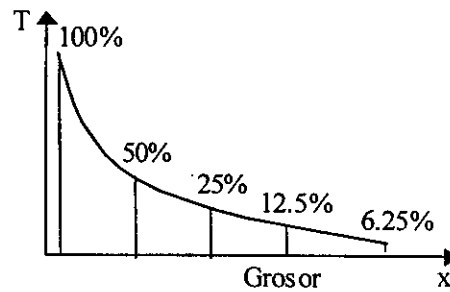
La sección muestra los diferentes aspectos teóricos utilizados en el desarrollo de la fase experimental, razón por la que se dará una breve información de los términos usados.

Se usarón componentes ópticos para coleccionar y transmitir la luminiscencia de los materiales en estudio. Por lo que se usaron las relaciones básicas físicas en el diseño de los diferentes experimentos, se listan en la Tabla 5 [25, 32, 41].

**Tabla 5** Relaciones ópticas básicas

Descripción	Relación
-------------	----------

*Transmitancia T*: La proporción de cantidad de luz transmitida ( $I$ ) a la cantidad de luz incidente ( $I_0$ ); es un porcentaje

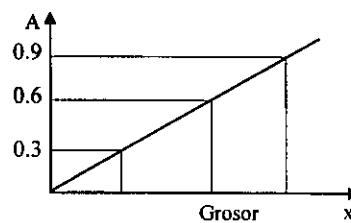


(A3.1)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

*Absorbancia A* (densidad óptica):

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right)$$



(A3.2)

Relación para calcular el diámetro del haz de un láser al ser enfocado por una lente sobre la muestra en estudio

$$f = \frac{dD\pi}{4\lambda} \quad (A3.3)$$

$f$ : distancia focal

$d$ : diámetro del haz del láser en el punto focal

$D$ : diámetro del haz del láser

$\lambda$ : longitud de onda del haz del láser

Fórmula gaussiana para las lentes: Se utiliza para calcular la distancia a la que hay que colocar la cabeza detector del medidor de energía para el haz del láser

$$\frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i} = \frac{1}{f} \quad (A3.4)$$

$s_o$ : distancia del objeto

$s_i$ : distancia de la imagen

Rejilla de difracción: Elemento óptico que requiere de un tratamiento especial ya que forma parte esencial del análisis espectral, básicamente consiste de una superficie plana con grabados o surcos paralelos realizados en forma mecánica u holográfica [42], las relaciones generales que la gobiernan son:

Descripción	Relación
Ecuación general de la rejilla (transmisión o reflexión)	$d(\text{sen}\alpha \pm \text{sen}\beta) = m\lambda \quad (A3.5)$ <p> <math>\alpha</math>= ángulo de incidencia respecto a la normal  <math>\beta</math>= ángulo de difracción, en nuestro equipo <math>\beta=\alpha</math>  <math>m</math>= orden (número entero), en nuestro caso <math>m = 1</math>  <math>\lambda</math>= longitud de onda  <math>d</math>= espacio entre surcos                 </p>

Descripción	Relación
Dispersión angular	$D = \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{m}{d \cos \beta} = \frac{1}{\lambda} = \frac{(\text{sen} \alpha \pm \text{sen} \beta)}{\cos \beta} \quad (\text{A3.6})$
Frecuencia espacial (# líneas/mm)	$N = d^{-1} \quad (\text{A3.7})$
Dispersión lineal	$D_L = D \left( \frac{1}{f} \right) = \frac{d \cos \beta}{mf} \quad (\text{A3.8})$ <p><math>f =</math> longitud focal del sistema óptico</p>
Poder resolutivo (propiedad de la rejilla)	$R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = mN \quad (\text{A3.9})$ <p><math>\lambda =</math> longitud de onda promedio de dos líneas espectrales que además se pueden distinguir como diferentes</p> <p><math>\Delta \lambda =</math> mínima diferencia resoluble de longitudes de onda</p>

## APÉNDICE A4

**Calibración y alineación:** Etapa previa a la toma de espectros de luminiscencia de los compuestos orgánicos de interés. Como medida precautoria se debe tomar las medidas de seguridad inherentes al manejo de láseres y fuentes de alto voltaje

- a) Siguiendo el diseño propuesto se montan los diferentes equipos y elementos ópticos tal y como se ilustra en la Fig 14 y 20.. Durante el montaje es importante manipular con cuidado la fibra óptica de cuarzo (en el caso de que se utilice), ya que ésta no deberá tener un radio de curvatura menor a 60 cm.
- b) Se coloca la urea o el Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), materiales que generan el SHG, de ahí que su luminiscencia se utilice como un blanco (espectro) de calibración para alinear.
- c) A continuación con el Nd:YAG (utilizar los lentes de seguridad), se hace incidir el haz enfocándolo con una lente de cuarzo ( $f = 136 \text{ mm}$ ) de tal manera que el punto focal quede localizado aproximadamente a un centímetro detrás de la muestra; ya que en el punto focal se concentra tal cantidad de energía que en condiciones normales ioniza el aire y esto ocasiona que se fracture o se dañe la muestra antes de poder tomar espectros; seguidamente se inicia con el nivel de potencia más bajo del láser, incrementando gradualmente, hasta obtener una luminiscencia lo suficientemente intensa para que una fracción sea colectada en la F.O., permitiendo realizar una observación cualitativa a la salida de la F.O. para su alineación óptica.
- d) Posteriormente, en el sistema espectrofotométrico se activan los dispositivos tales como el fotómetro, fuente de alto voltaje (aquí se recomienda empezar desde valores bajos de voltaje – 200 VCD), multímetro digital, osciloscopio, motor de paso, computadora, seleccionando los parámetros de medición conforme al manual de cada equipo.
- e) Con el sistema espectrofotométrico funcionando (esperar 30 minutos para su estabilización), se monitorea la señal de salida con ayuda del osciloscopio, y con base a las lecturas se hace un ajuste fino en la alineación hasta la obtención de máxima señal observable en el osciloscopio.



- f) Se recomienda elaborar un formato de bitácora con el objeto que contar con un detallado de los pormenores experimentales, en el caso de la captura de datos se utilizó como norma para identificar cada experimento el que el nombre del archivo se estructure como sigue: los dos primeros caracteres identifican la abreviación del tipo de muestra, el tercero el valor de la lámpara del láser del cuarto al séptimo día y mes y el octavo corresponde al número de experimentos bajo las mismas condiciones (hasta 28).
- g) Para las mediciones radiométricas se cuenta con dos opciones para el montaje de un arreglo óptico a fin de evitar daños en la superficie del detector
  - a) Utilizar un filtro atenuador, al cual se le aplica la ec (A3.1) y (A3.2). para obtener la densidad óptica (D.O.) determinando el porcentaje de transmisión y de atenuación ver figuras correspondientes a las ecuaciones.
  - b) expandir el haz del láser cuyo diámetro es de 3 mm, de tal manera que de acuerdo con la ec. (A3.4) se obtenga un diámetro de 2.3 cm el cual corresponde casi al diámetro (2.5 cm) de la superficie del detector Molectron Fig. 22.
- h) Se toma un espectro de luminiscencia del cristal KDP el cual corresponde a la generación de SHG del láser Nd:YAG, y que sirve para fijar la posición óptima en el monocromador.
- i) Posteriormente se colocan las diferentes muestras en estudio incidiendo en ellas con la longitud de onda del fundamental del láser Nd:YAG (1064 nm); Es importante retirar el cristal de SHG del láser para evitar posibles lecturas erróneas.
- j) Se elaboran Tablas de calibración para los diferentes valores de la lámpara del Nd:YAG, mismas que se utilizan para efectuar los cálculos de energía promedio por pulso.

Los datos obtenidos de cada espectro de luminiscencia están en formato de texto y se procesan en el programa de aplicación de Excel de Microsoft para la obtención de los gráficos.

#### **Características generales del sistema espectrofotométrico.**

- Atenuación del lente de cuarzo  $\approx 10\%$
- Filtro atenuador de protección D.O.=0.98496 (Transmitancia = 10.35%; Atenuación = 89.65%)
- Área del láser enfocado sobre el detector (con filtro de protección/sin expandir):  $7.460 \pm 0.080 \text{ mm}^2$
- El área del láser enfocado en la muestra es de:  $0.817 \pm .002 \text{ mm}^2$  (aproximadamente 100  $\mu\text{s}$  de diámetro)

- Anchura temporal del pulso del láser (FWHM) en el fundamental = 5 – 7 ns
- Frecuencia del láser: 10 Hz
- Temperatura ambiente:  $18.6 \pm .4$  °C
- La Tabla 6 muestra las detecciones obtenidas con el equipo Molecron / promedio de 50 pulsos.

**Tabla 6.** Detecciones obtenidas con el equipo Molecron / promedio de 50 pulsos.del láser Nd:YAG.

Lámpara kV	Energía de los pulsos milijulios [mJ]				Potencia de los pulsos miliwatts [mW]			
	Promedio (50 pulsos)	Mínimo	Máximo	$\sigma_{estandar}$	Promedio (50 pulsos)	Mínimo	Máximo	$\sigma_{estandar}$
0.90	2.91	2.51	3.37	0.19	29.1	25.2	32.9	1.78
0.91	4.42	4.00	4.77	0.16	43.2	39.8	46.7	1.48
0.92	6.17	5.71	7.11	0.29	60.5	54.7	69.2	3.26
0.93	8.43	7.92	8.89	0.19	79.1	74.3	84.5	1.98
0.94	9.42	8.30	10.14	0.36	95.8	88.6	101.1	2.47
0.95	11.73	11.24	12.21	0.19	114.1	109.3	118.9	2.17
0.96	13.81	13.37	14.49	0.18	140.7	136.0	144.5	1.98
0.97	16.28	15.80	16.67	0.24	159.8	154.0	165.4	2.27
0.98	18.87	18.46	19.20	0.20	184.2	177.2	189.6	2.97
0.99	21.21	20.80	21.74	0.23	209.7	199.9	216.2	3.86
1.00	22.99	22.41	23.51	0.27	228.3	224.6	234.5	1.88
1.01	25.58	24.71	26.41	0.38	254.3	226.1	264.0	5.14
1.02	28.23	25.15	29.37	1.11	284.9	280.1	289.6	1.83
1.03	31.20	30.13	32.26	0.38	311.0	302.3	319.7	2.80
1.04	35.16	34.29	35.91	0.38	349.6	342.9	359.3	2.81
1.05	37.90	36.61	38.92	0.57	381.5	371.8	392.1	3.76
1.10	56.89	55.63	57.86	0.48	563.1	555.4	573.7	3.77

### Problemas y soluciones experimentales.

Durante los experimentos se detectaron una serie de problemas, mismos que representaron oportunidades para el desarrollo de soluciones, dentro de los mismos destaca la falla del sistema de análisis multicanal óptico (OMA) y su reemplazo con un nuevo diseño de arreglo espectrofotométrico, la Tabla 7 describe los diferentes problemas encontrados a lo largo del desarrollo experimental, así como las soluciones encontradas para cada caso.

**Tabla 7.** Problemas y soluciones experimentales.

---

Falla del equipo OMA (Analizador Multicanal Óptico)	Se tuvo que diseñar un sistema espectrofotométrico, utilizando los recursos disponibles del Laboratorio de Óptica Aplicada del Centro de Instrumentos de la U.N.A.M., así como contar con el apoyo en el desarrollo de un programa en lenguaje BASIC para la administración y procesamiento de datos. Ver Apéndice 5.
Sistema de Obturación para el haz del láser Nd:YAG	Dada la alta energía que emiten los pulso del láser y el obturador disponible (Newport 880 Universal Shutter System), no está diseñado para funcionar bajo irradiación de alta energía, se montó un sistema de obturación utilizando un relevador con una fuente de 12 VCD, una rondana con un diámetro interno de 7.3 mm, una moneda de 5 centavos y un reloj de laboratorio fotográfico, parte del cual se observa en la Fig. 20.
Montaje de muestras	El montaje y alineación de las muestras presentó frecuentes problemas, por lo que fue necesario diseñar y construir un sistema de montaje, el cual se ilustra en la Fig. 21.
Colector de luminiscencia	En ocasiones se presenta el problema de colectar la luz (luminiscencia), y esto se origina por que la misma es enfocada con un objetivo sobre una fibra óptica de cuarzo de 200 $\mu\text{m}$ de diámetro y dado que el sistema que la sujeta no tiene el grado de precisión requerida, en ocasiones con cualquier movimiento accidental que se haga, se llega a desalinearse ópticamente (se detecta baja señal). Una solución provisional, fue la de rellenar los extremos de sujeción con silicona, obteniéndose una duración aceptable en la alineación. Para posteriores experimentos (estudios de fosfatados así como del tercer y cuarto armónico) se utilizará una esfera integradora.

---

## APÉNDICE A5

### Programa de administración y control

Programa diseñado con la ayuda del M.C. Carlos Roman Moreno, hecho en lenguajes C y BASIC, el cual tiene como función la de administrar y controlar el sistema espectrofotométrico propuesto, realizando lo siguiente:

Cuenta con pantallas con los menús de selección para facilitar el manejo del programa; básicamente cuenta con las modalidades espectrofotométricas para obtener espectros de  $I$  vs  $\lambda$  e  $I$  vs  $t$ , así como el de controlar la frecuencia de disparo del láser Nd:YAG y de posicionar en forma automática la rejilla de difracción del monocromador, funcionando principalmente como sigue:

**I vs  $\lambda$ :** En esta opción, el programa pide se le de el intervalo de desplazamiento del dial (posición inicial y posición final) así como el nombre del archivo. Una vez que se le pide que inicialice, el mismo le manda una instrucción al motor de paso vía el puerto paralelo (LPT1) de que avance una posición (1/100 de unidad) y seguidamente le solicita al multímetro digital a través del puerto serial (COM1) que lea y registre los datos en el archivo, así sucesivamente hasta completar el intervalo solicitado.

**I vs  $t$ :** En este caso se posiciona manual o con el programa de control del motor al dial y el programa solicita se le indique la duración del análisis espectral; por lo que al inicializar el programa le solicita al multímetro digital tres lecturas cada segundo (1/3 seg cada lectura), registrando los datos en un archivo previamente nombrado.

---

### Pantallas del menú de selección.

```
@echo off
:Menu
cls
echo.
echo.
echo.
echo.
echo "      Seleccionar tarea"
echo.
echo          L Intensidad vs Longitud de onda
echo          T Intensidad vs tiempo
echo          V Ver un archivo
echo          M Posicionar el motor
echo          S Salir
echo.
choice /c:LTVMMS
if errorlevel 5 goto End
```

```

if errorlevel 4 goto Motor
if errorlevel 3 goto Ver
if errorlevel 2 goto Tiempo
if errorlevel 1 goto Longitud

```

```

:Tiempo
qbasic /run ivst
goto Menu

```

```

:Longitud
qbasic /run ivsw1
goto Menu

```

```

:Motor
mvmot.exe
goto Menu

```

```

:Ver
cd c:\monocrom\resulta
edit
cd c:\monocrom
goto Menu

```

```

:End
cls

```

### Subrutinas ligadas al sistema de menús.

```

DECLARE SUB ndyagoff ()
DECLARE SUB ndyagon ()
DECLARE SUB ventgraf (xmax!, posini!, posfin!)

```

```

.....

```

```

' Programa para el controlador de un motor de pasos
'

```

```

.....

```

```

SCREEN 12
CLS
DIM B(4)
KEY 15, CHR$(&H4) + CHR$(&H1F)'Define Ctrl+S como KEY 15
ON KEY(15) GOSUB Pausa
KEY(15) ON

```

```

CONST ppv = 100! ' Pasos por vuelta del motor
CONST pmaxp = 99999.9 ' Posición permitida máxima de la rejilla
CONST pminp = 0! ' Posición permitida mínima de la rejilla

```

```

REM DIM d(1000) ' Lectura del dial del monocromador ARC
REM DIM v$(1000) ' Voltaje leído en el multímetro digital

```

```

'd as single ' Lectura del dial del monocromador ARC
'v$ as string ' Voltaje leído en el multímetro digital

```

```

PRINT " Control del dial del monocromador. Presiona <ENTER>."

'ruta$ es la ubicacion del archivo de datos capturados
'archiv$ es el nombre dado por el usuario al archivo de
'resultados. Archi$ es la ubicacion completa de este
'archivo
ruta$ = "c:\monocrom\resulta\"
INPUT "Nombre del archivo de resultados"; archivo$
archi$ = ruta$ + archivo$ + ".iw"
PRINT "Resultados en "; archi$; "."
LOCATE 12, 30: PRINT "Presiona < ENTER > "

'Abre el flujo para el archivo de resultados
OPEN archi$ FOR OUTPUT AS #1

'Abre el flujo de comunicacion con el multimetro
OPEN "COM1:1200,N,7,2,RS,CS,DS,CD" FOR RANDOM AS #2
PRINT #2, "D" 'Activa el multimetro

DO UNTIL INPUT$(1) = CHR$(113)
CLS : PRINT
' vel$ = "b" 'Velocidad de barrido del motor
LOCATE 25, 10: INPUT "Lectura inicial del dial "; posini
LOCATE 26, 10: INPUT "Lectura final del dial "; posfin
'LOCATE 27, 10: INPUT "Rapidez: [a]lta | [b]aja "; vel$

PRINT "Presiona ESC para salir u otra para continuar..."
IF INPUT$(1) = CHR$(27) THEN STOP
pdesp = (posfin - posini) * ppv 'Pasos que dar el motor
direc = SGN(pdesp) 'Sentido de desplazamiento del motor

'Definir la secuencia de bites para mover el motor
IF pdesp > 0 THEN
B(0) = 8: B(1) = 2: B(2) = 1: B(3) = 4 'Bits transferidos al puerto. Avanza
ELSEIF pdesp < 0 THEN
B(0) = 4: B(1) = 1: B(2) = 2: B(3) = 8 'Bits transferidos al puerto. Regresa
ELSE
PRINT "Las posiciones inicial y final son la misma."
END IF

'Movimiento del motor y lectura del multimetro
pendiente = 8.1089
interseccion = -46.933
WRITE #1, "Dial", "Long._Onda_(nm)", "Voltaje_(DC V)"
ndyagon
t0 = TIMER
xmax = 640 / ABS(pdesp)
ventgraf xmax, posini, posfin
FOR i = 0 TO ABS(pdesp)
OUT &H3BC, B(i MOD 4) 'Envia el byte (b) al motor
PRINT #3, "SS" 'Single-Shot. Dispara el laser una vez
V$ = INPUT$(14, #2) 'Guarda en v$ el byte leido por el flujo #2
d = posini + direc * i / ppv
wl = d * pendiente + interseccion

```

```

PRINT #1, d, wl, V$
CIRCLE (i * xmax, 200 - 100 * VAL(MID$(V$, 3, 7))), .5, 12
LOCATE 22, 2: PRINT "Lectura actual del dial: "; d; " <=> "
LOCATE 22, 50: PRINT wl; " nm"
LOCATE 23, 2: PRINT "Voltaje: "; V$
LOCATE 24, 2: PRINT TAB(40); "<Cntrl + s> : Pausa"; TAB(60); "<ESC> Terminar"
REM PRINT "Para suspender el programa presiona ESC"

IF INKEY$ = CHR$(27) THEN EXIT FOR
IF INKEY$ = CHR$(57) THEN STOP
IF vel$ = "b" OR vel$ = "B" THEN SLEEP 1
PRINT #2, "D"
NEXT i

LOCATE 25, 10: PRINT "Tiempo transcurrido: "; TIMER - t0
LOCATE 26, 10: PRINT "Lectura inicial del dial: "; posini; " "; posini * pendiente + interseccion
LOCATE 27, 10: PRINT "Lectura final del dial : "; posfin; " "; posfin * pendiente + interseccion
LOCATE 28, 10: PRINT "Resultados en "; archi$;
LOCATE 29, 1: PRINT "Presione <q> para terminar. Otra tecla para iniciar."
BEEP
LOOP
'DO: LOOP WHILE INKEY$ = ""
ndyagoff
END

Pausa:
PRINT "Continuar: <Cualquier tecla>. TERMINAR <ESC>"
SLEEP 0
RETURN

SUB ndyagoff
PRINT #3, "SH 0"
SLEEP (1)
PRINT #3, "ST 0"
SLEEP (1)
CLOSE (3)
END SUB

SUB ndyagon
OPEN "COM2:9600,N,8,1,CD0,CS0,DS0,OP0,RS,TB2048,RB2048" FOR RANDOM AS #3
PRINT #3, "ST 1"
SLEEP (1)
PRINT #3, "SH 1"
SLEEP (1)
END SUB

SUB posicionarrejilla

END SUB

SUB ventgraf (xmax, posini, posfin)
LINE (0, 0)-(639, 200), , B

FOR i = 0 TO 10

```

```

j = 63.9 * i
LINE (j, 0)-(j, 200), , , &HAAAA
LINE (j, 200)-(j, 210)
NEXT i
LOCATE 14, 1: PRINT posini
LOCATE 14, 73: PRINT posfin
LOCATE 15, 30: PRINT "Longitud de onda (nm)"
' LOCATE 17, 1: PRINT 0
' FOR i = 1 TO 10
' LOCATE 15, i * 8: PRINT i * xmax / 10
' NEXT i

END SUB

```

```

DECLARE SUB rectdial ()
DECLARE SUB ndyagoff ()
DECLARE SUB ndyagon ()
DECLARE SUB menu ()
DECLARE SUB powsupvolt ()
DECLARE SUB pulsediv ()
DECLARE SUB cfndyag ()
DECLARE SUB guardar (itotal!, lapso!)
DECLARE SUB captura (duracion!)
DECLARE FUNCTION tmpint! ()
DECLARE SUB colocar (posicion!)
DECLARE SUB movermotor (pdesp!)

```

```

SCREEN 12
CLS

```

```

DO
ON KEY(9) GOSUB prepararndyag
ON KEY(10) GOSUB detenerndyag
ON KEY(5) GOSUB controlmotor
ON KEY(2) GOSUB integrar
ON KEY(30) GOSUB redial
KEY(0) ON
menu
SLEEP
LOOP WHILE INKEY$ <> CHR$(27)

```

```

END

```

```

prepararndyag:
cfndyag
RETURN

```

```

REM sub qswitchdelay

```

```

controlmotor:
colocar (posicion) ' Determina la posición de la rejilla para integrar

```



' y la lleva a esa posición

RETURN

integrar:

```
lapso = tmpint      ' Determina el tiempo de integracion
captura lapso      ' Lee la informacion desde el multímetro digital
guardar itotal, lapso
LOCATE 29, 10: PRINT "Tiempo de integración = "; lapso; "s"
LOCATE 30, 10: PRINT "Presiona cualquier tecla."
SLEEP
RETURN
```

detenerndyag:

```
ndyagoff
RETURN
```

redial:

```
rectdial
RETURN
```

SUB captura (duracion)

```
DIM I$(720)
ruta$ = "c:\monocrom\resulta\"
INPUT "Nombre del ARCHIVO "; archivo$
archivo$ = ruta$ + archivo$ + ".i_t"
' archivo$ = archivo$ + ".ivt"
PRINT "Integrando...", "Resultados en: "; archivo$
```

```
OPEN archivo$ FOR APPEND AS #1
OPEN "com1:1200,N,7,2,RS,CS,DS,CD" FOR RANDOM AS #2
```

ndyagon

CONST TMPNUMDAT = 360

jprev = 0

itotal = 0

k = 0

REM xmax = 640 / 3 / duracion

REM PRINT #2, "D" ' Activa el multímetro digital

LOCATE 27, 60: PRINT TIMES

tini = TIMER

DO WHILE (TIMER - tini <= duracion)

PRINT #2, "D" ' Activa el multímetro digital

PRINT #3, "SS"

I\$(k) = INPUT\$(14, #2)

REM u = VAL(MID\$(I\$(k), 3, 7))

itotal = itotal + VAL(MID\$(I\$(k), 3, 7))

IF (k = (TMPNUMDAT - 1)) THEN

FOR j = 0 TO k: PRINT #1, (j + jprev) / 3; TAB(20); I\$(j): NEXT j

jprev = jprev + TMPNUMDAT

k = -1

END IF

k = k + 1

```

REM PRINT #1, I$(k); TAB(40);
REM CIRCLE ((k + jprev) / xmax, 200 - u * 5), .5
REM PRINT #2, "D" ' Activa el multimetro digital
LOCATE 28, 60: PRINT TIMES
LOOP

IF (0 < k AND k < (TMPNUMDAT)) THEN
  FOR j = 0 TO k - 1: PRINT #1, (jprev + j) / 3; TAB(20); I$(j); NEXT j
END IF
PRINT #1, "Lectura integrada = "; itotal
PRINT "Lectura integrada = "; itotal

ndyagoff
CLOSE (1)
CLOSE (2)
CLOSE (3)
END SUB

SUB cfndyag
'SCREEN 12
CLS
OPEN "COM2:9600,N,8,1,CD0,CS0,DS0,OP0,RS,TB2048,RB2048" FOR RANDOM AS #3
SLEEP (1)

powsupvolt
pulsediv
REM qswitchdelay

' PRINT #3, "ST 1"
' SLEEP (1)

' PRINT #3, "SH 1"
' SLEEP (1)
CLOSE (3)

END SUB

SUB colocar (posicion)
CLS

CONST ppv = 100 ' Pasos por vuelta del motor
CONST pmaxp = 99999.9 ' Posición permitida máxima de la rejilla
CONST pminp = 0! ' Posición permitida mínima de la rejilla

REM OPEN "arc.cnf" FOR INPUT AS #3
REM INPUT #3, posini

DO
  PRINT : PRINT "Indica la Posicion Actual de la Rejilla "
  PRINT "entre "; pminp; " y "; pmaxp: INPUT posini
  LOOP WHILE (posini < pminp) OR (posini > pmaxp)

'DO
' PRINT :

```

```
' PRINT "Indica la Posicion de la Rejilla para integraci3n"
" PRINT "entre "; pminp; " y "; pmaxp: INPUT posini
' INPUT posfin
' LOOP WHILE (posfin < pminp) OR (posfin > pmaxp)
```

```
pendiente = 8.1089
interseccion = -46.933
DO
```

```
PRINT :
PRINT "Indica la Longitud de onda para integraci3n en nm"
INPUT posfin: posfin = (posfin - interseccion) / pendiente
LOOP WHILE (posfin < pminp) OR (posfin > pmaxp)
```

```
pdesp = (posfin - posini) * ppv
movermotor (pdesp)
```

```
REM PRINT #3, posfin
REM CLOSE (3)
```

```
END SUB
```

```
SUB guardar (itotal, lapso)
OPEN "datos.ivt" FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, "Tiempo de integracion = "; lapso
PRINT #1, "Intensidad total = "; itotal
CLOSE (1)
END SUB
```

```
SUB menup
CLS
LOCATE 20, 10: PRINT "F 2: Integrar I vs t"
LOCATE 21, 10: PRINT "F 5: Cambiar posicion de la rejilla"
LOCATE 22, 10: PRINT "F 9: Cambiar los par metros del Laser"
LOCATE 23, 10: PRINT "F10: Detener el Laser"
LOCATE 24, 10: PRINT "F11: Rectificar la posicion de la rejilla"
LOCATE 28, 5: PRINT "Presiona cualquier tecla o <ESC> para terminar."
END SUB
```

```
SUB movermotor (pdesp)
' Definir la secuencia de bits para mover el motor
DIM b(4)
IF pdesp > 0 THEN
b(0) = 8: b(1) = 2: b(2) = 1: b(3) = 4 'Bits transferidos al puerto. Avanza
ELSEIF pdesp < 0 THEN
b(0) = 4: b(1) = 1: b(2) = 2: b(3) = 8 'Bits transferidos al puerto. Regresa
END IF
```

```

' Movimiento del motor
FOR I = 0 TO ABS(pdesp)
OUT &H3BC, b(I MOD 4) ' Envja el byte (b) al motor
FOR j = 0 TO 100: a = a + 1: NEXT j ' Ciclo para dar tiempo al motor
NEXT I ' de responder
```

END SUB

```
SUB ndyagoff
PRINT #3, "ST 0"
SLEEP (1)
PRINT #3, "SH 0"
SLEEP (1)
CLOSE (3)
END SUB
```

```
SUB ndyagon
OPEN "COM2:9600,N,8,1,CD0,CS0,DS0,OP0,RS,TB2048,RB2048" FOR RANDOM AS #3
PRINT #3, "ST 1"
SLEEP (1)
PRINT #3, "SH 1"
SLEEP (1)
END SUB
```

```
SUB powsupvolt
```

```
va = .9
```

```
DO
```

```
LOCATE 2, 10: PRINT "Rango de voltaje de la l mpara: [ 0.90 , 1.43 ] kV"
```

```
LOCATE 3, 10: INPUT "Voltaje de la l mpara (en kV)"; va
```

```
IF (va < .9 OR va > 1.43) THEN
```

```
LOCATE 4, 10: PRINT "Error: Voltaje fuera rango."
```

```
END IF
```

```
LOOP WHILE (va < .9 OR va > 1.43)
```

```
parametro$ = "VA " + LTRIM$(STR$(FIX(va))) + "." + LEFT$(RIGHT$(STR$(FIX(va * 1000)), 3), 2)
PRINT parametro$
```

```
PRINT #3, parametro$
```

```
SLEEP (1)
```

```
END SUB
```

```
SUB pulsediv
```

```
p% = 1
```

```
DO
```

```
LOCATE 5, 10: PRINT "Pulsos por segundo: [ 0 a 99 ]":
```

```
LOCATE 5, 40: INPUT ; p%
```

```
IF (p% < 0 OR p% > 99) THEN
```

```
LOCATE 6, 10: PRINT "Error: En el numero de pulsos por segundo."
```

```
END IF
```

```
LOOP WHILE (p% < 0 OR p% > 99)
```

```
IF p% >= 10 THEN
```

```
parametro$ = "PD 0" + LTRIM$(STR$(p%))
```

```
ELSE
```

```
parametro$ = "PD 00" + LTRIM$(STR$(p%))
```

```
END IF
```

```

PRINT parametro$

PRINT #3, parametro$
SLEEP (1)

END SUB

SUB rectdial
CLS

CONST ppv = 100          ' Pasos por vuelta del motor
CONST pmaxp = 99999.9   ' Posición permitida máxima de la rejilla
CONST pminp = 0!        ' Posición permitida mínima de la rejilla

REM OPEN "arc.cnf" FOR INPUT AS #3
REM INPUT #3, posini

DO
PRINT : PRINT "Indica la Posicion Actual de la Rejilla "
PRINT "entre "; pminp; " y "; pmaxp: INPUT posini
LOOP WHILE (posini < pminp) OR (posini > pmaxp)

DO
PRINT :
PRINT "Indica la Posicion de la Rejilla para integración"
PRINT "entre "; pminp; " y "; pmaxp: INPUT posini
INPUT posfin
LOOP WHILE (posfin < pminp) OR (posfin > pmaxp)

pdesp = (posfin - posini) * ppv
movermotor (pdesp)

END SUB

FUNCTION tmpint
PRINT
PRINT "Indica el Tiempo de Integración: "
PRINT "    En segundos solo entra el número. Ejemplo: 10"
INPUT "    En minutos agrega una 'm' al número. Ejemplo: 5m"; duracion$

IF (RIGHT$(duracion$, 1) = "m" OR RIGHT$(duracion$, 1) = "M") THEN
    tmpint = VAL(LEFT$(duracion$, LEN(duracion$) - 1)) * 60
REM ELSEIF (RIGHT$(duracion$, 1) = "s" OR RIGHT$(duracion$, 1) = "S") THEN
REM tmpint = VAL(LEFT$(duracion$, LEN(duracion$) - 1))
ELSE tmpint = VAL(duracion$)
END IF

END FUNCTION

```

## REFERENCIAS

- [1] J. L. Mc Hale, *Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [2] S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992.
- [3] D. Brand, J. R. Hiller, M. J. Moloney, *Modern Physics Simulations*, John Wiley, USA, 1995.
- [4] G. I. Stegeman, *Nonlinear Guide Wave* chap. 1, in *Contemporary Nonlinear Optics*, Govind P. Agrawal and Robert W. Boyd, editors, Academic Press, Quantum Electronics Principles and Electronic, 1992.
- [5] B. S. Mendoza and W. L. Mochán, "Exactly solvable model of surface second-harmonic generation", *Phys. Rev. B* **53**, 4999-5006 (1996).
- [6] J. A. Maytorena, W. L. Mochán and B.S. Mendoza, "Hydrodynamic model for sum and difference frequency generation at metal surfaces", *Phys. Rev. B* **57**, 2580-2585 (1998).
- [7] B. S. Mendoza and W. L. Mochán, "Local-field effect in the second-harmonic generation of Si surfaces", *Phys. Rev. B* **53**, R10 473-476 (1996).
- [8] B. S. Mendoza, A. Gaggiotti, and R. Del Sole, "Microscopic Theory of Second Harmonic Generation at Si(100)", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3781-3784 (1998).
- [9] N. Arzate, J. E. Mejía, and R. Del Sole, "DC-electric-field-modified second harmonic generation at the Si(100) surface", *Appl. Phys. B* **68**, 629-632 (1999).
- [10] J. R. Meyer-Arendt, M.D., *Introduction to Classical and Modern Optics*, Prentice Hall, New Jersey, 1995.

- [11] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, U.K., 1990.
- [12] I. N. Levine, *Química Cuántica*, Editorial AC, Madrid, 1997.
- [13] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [14] O. V. Przhonska, J. H. Lim, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Nonlinear light absorption of polymethine dyes in liquid and solid media", *J. Opt. Soc. Am. B.* **15**, No. 2 (1998).
- [15] Garito, R. Fang Shi and M. Wu, "Nonlinear optics of organic and polymer materials", *Physics Today*, p. 51-57, May 1994.
- [16] J. S. Rodríguez, *Electroluminiscencia en Oxido de Aluminio Impurificado con Terbio*, Tesis de Licenciatura en Física, Instituto de Materiales, UNAM, México, D.F., 2000.
- [17] J. Percino, V. M. Chapela, R. Ortega y A. A. Rodríguez, "New *o*- and *o*- metha cryloylaminophenylarsonic monomer for second order nonlinear optical materials", *American Chemical Society*, División de Química de Polímeros, Ponencia ID: 393638, Washington, D.C., USA., August, 2000 (se anexa).
- [18] V. M. Chapela , J. Percino, R. Ortega y A. A. Rodríguez, "Synthesis and characterization of new chiral monomers which can be used in the design of nonlinear optical polymers", *American Chemical Society*, División de Química de Polímeros, ID: 393639 Washington, D.C., USA, August, 2000 (se anexa).
- [19] P. N. Prasad, Nonlinear Optical Effects in Organic Materials chap. 7, in *Contemporary Nonlinear Optics*, Govind P. Agrawal and R. W. Boyd, editors, Academic Press, Quantum Electronics Principles and Electronic, 1992.

- [20] G. Devore and E. Muñoz , *Química orgánica*, Publicaciones Cultural, D.F., México, 1979.
- [21] T.W.G. Solomons, *Química orgánica*, Limusa, D. F., México, 1982.
- [22] W. Herz, *The shape of carbon compounds*, W. A. Benjamin, Inc, New York, 1964.
- [23] A. G. González, *Photodegradation of polymers doped with electro-optics chromophores*, Tesis de Doctorado en Óptica, INAOE, Tonantzintla, Pue., 1999.
- [24] O. Maya, “Fotodegradación de la Rodamina 6G y luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en geles de  $\text{SiO}_2$ “, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., D.F., México, 1998.
- [25] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer –Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.
- [26] B. Gutierrez, M. Noguéz y R. Ortega, “Calibración espectral de lámparas de UV”, *SOMI XI Congreso de Instrumentación*, Morelia, Mich., 512-516, 1996.
- [27] A. A. Rodríguez, C. J. Román, C. Juárez y R. Ortega, “Sistema espectrofotométrico sencillo de adquisición y procesamiento de datos con un multímetro digital y una pc ”, *SOMI XIV Congreso de Instrumentación*, Tonantzintla, Puebla, México, 128-132, 1999.
- [28] A. Guadarrama, A. A. Rodríguez, C. J. Román, y R. Ortega, “Reparación de un Sistema Analizador Óptico Multicanal”, *SOMI XV Congreso de Instrumentación*, Guadalajara, Jal., México, 2000.
- [29] OSMA Manual, *Operating and Service Manual for Models ST-110 and ST-120*, Princeton Instruments, Inc, 1990.



- [30] A. Yariv, *Optical Electronics*, CBS College Publishing, New York, 1985.
- [31] D. X. Cruz, *Determinación de la aberración geométrica de un detector astronómico bidimensional*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., D.F., México, 2000.
- [32] M.V. Klein, *Optics*, John Wiley, New York, 1970.
- [33] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, California, 1986.
- [34] R. Ortega y C. Roman, "Medición de la intensidad de los pulsos de un láser Nd:YAG", *SOMI XII Congreso de Instrumentación*, San Luis Potosí, S.L.P., México, 575-578, 1996.
- [35] Moletron Manual del Operador, *Single/dual channel*, Joulmeter Power Meter, modelo EPM-1000, Rev. A, 0800-0360.
- [36] V. G. Dmitriev, G. C. Gurzadyan and D. N. Nikogoyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
- [37] G. Herzberg, "Atomic Spectra and Atomic Structure", Dover Publications, New York, 1945.
- [38] C. G. Bethea, "Experimental technique of dc induced SHG in liquids: measurement of the nonlinearity of  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ", *App. Opt.*, **14**, No. 6, (1975).
- [39] A. Eriksson, M. Lindgren, S. Svensson and P. O. Arntzen, "Numerical analysis of Z-scan experiments by use of a mode expansion", *J. Opt. Am. B* **15**, No. 2 (1998).
- [40] V. Garcés, *Medición de la densidad óptica de tejidos humanos por medio de técnicas espectroscópicas*. Tesis de licenciatura en física, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., D.F., México, 27-31, 1993.

- [41] E. Hecht y A. Zajac, *Óptica*, Addison-Wesley, Delaware, E.U.A., 1986
- [42] A.A. Rodríguez, "Obtención de rejillas de difracción holográficas", Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., D.F., México, 1989.

## PUBLICACIONES

Date: Thu, 5 Apr 2001 09:47:11 -0600  
From: =?iso-8859-1?Q?Dra.\_Judith\_Percino\_Zacar=EDas?=  
<jpercino@siu.buap.mx>  
To: "Roberto Ortega M." <roberto@aleph.cinstrum.unam.mx>  
Cc: ARROSALE@telmex.net, vchapela@siu.buap.mx  
Subject: =?iso-8859-1?B?QXJ07WN1bG8=?=

Dear Dr.J.M.Percino

This letter is to acknowledge the contribution of your paper entitled  
"Second harmonic generation studies of some-AsO(OH)<sub>2</sub> metal-organic  
group  
derivatives" to our journal Nonlinear Optics.

Your paper was accepted to be published in the next issue since  
ordinary  
reviewing process has been finished.

Following are your Author ID and reference number.

Author ID:31645  
Ref.:TK-172

You can follow the status of your manuscript through out on-line  
Manuscript  
Tracking System. This can be located through the G&B's homepage at  
<http://www.gbhap.com/>, simply follow the link to the tracking  
system, select  
author from the drop-down menu and enter your ID number(above)in the  
box to  
the right.

Would you please send your any questions about this matter to both  
DR. Kobayashi(kobayashi@phys.s.u-tokyo.ac.jp)and  
Ms. Hirose(hirose@femto.phys.s.u-tokyo.ac.jp)?

Editor In Chief  
Takayoshi Kobayashi

**Second Harmonic Generation Studies of some -AsO(OH)<sub>2</sub> Metal-organic  
Group Derivatives.**

**J. Percino<sup>1</sup> \*, V. M. Chapela<sup>1</sup>, R. Ortega-Martínez<sup>2</sup> and A. A. Rodríguez<sup>2</sup>**

**1 Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de  
Puebla, Av. 14 sur 6303, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México**

**2 Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, Universidad  
Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacan, México D. F.  
14020, México**

**Keywords: Hydrogen bonding, arsonic acid derivatives, metal-organic,  
second harmonic generation, arsanilic acid**

## Abstract

As part of an ongoing project centered on the development of new polymeric materials, using methacryloyl-based derivatives, which can exhibit characteristics as NLO materials, we have recently focused our attention on compounds with  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  metal-organic group to prove the influence of strong intramolecular hydrogen bonding formation at molecular level to provoke noncentrosymmetric structures. The NLO properties of o- and p-arsanilic acids and the monomeric compounds obtained of the condensation reaction of o- and p-arsanilic acids (o-aminophenylarsonic acid and p-aminophenylarsonic acid) with methacryloyl chloride were studied. The Nd:YAG laser as a pulse light source ( $\approx 17.36 \text{ mJ/mm}^2$ ) at 1064 nm produced the second harmonic generated light (532 nm) from each compound. The luminescence phenomena observed with the measured second-harmonic light were compared with urea as a calibration spectrum. In a first approach we speculated that the presence of a  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  group in the molecular unit is the responsible of the second harmonic generation.

The developed compounds are interesting because we believed that they interact through a strong hydrogen bond network. The network serves to

align the dipoles increasing the melting point and hence forming noncentrosymmetric structure, which exhibit SHG

## **Introduction**

During the last decade, the search for new efficient nonlinear optical materials has led to extensive investigation of relevant organic compounds [1-7]. The interest is driven by a number of potential applications, such as: second-harmonic generation, frequency-mixing, electrooptic modulation, optical parametric oscillation, etc.

Some organic materials exhibit efficiencies at least one order of magnitude above that of classical inorganic materials such as KDP or LiNbO<sub>3</sub>. Other favorable features of organic materials for second harmonic generation and related applications are their comparatively higher damage thresholds and the great variety of available chemical modifications among which some may be capable of specifically enhancing a desired physical property.

The search for new organic materials proceeds in two related steps: molecular structure engineering and crystal structure engineering. There are reports [8,9] that have followed different strategies besides that relevant of internal charge transfer conjugated molecules for efficient optical nonlinear effects. One strategy is chirality [9,10] i. e. molecular crystals built from a

single pure enantiomer of a chiral compound, another relies on hypothesis that packing forces can be better controlled when molecules with vanishing moments are involved [3]. In absence of dipole-dipole interaction the packing is made more sensitive to the influence of minor van der Waals modifications which may help to rotate the molecules out of centrosymmetry. A third strategy that has been successfully proposed by Meredith [11]. A number of molecular salts (stilbazolium cation) were investigated to exhibit the proper electronic structure for enhancing the value, associated with a variety of the suitable anion. This method has resulted, after of selection of the suitable anion (methylsulfate) in an optimized noncentrosymmetric structure.

As part of an ongoing project centered on the synthesis of new polymeric materials, which are able to exhibit NLO properties. We have synthesized monomers with functionalized chemical and then carried out a condensation reaction between the amine group with methacryloyl chloride. The monomers may be easily polymerized via radical polymerization. The developed compounds are interesting because we believed that they are interacting via a strong hydrogen bond network. The network serves to align the dipoles, to increase the melting point and also to form noncentrosymmetric structure, which exhibit SHG. The studied and X-ray reports about *p*-MAPHA [14], *o*-MAPHA, and *p*-arsanilic acid [15]



prove the strong intramolecular hydrogen bonding between the  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  group and the O atom or N atom within the molecules.

We reported here the study of compounds containing  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  group in the molecular unit. The results make us speculated that the  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  group is responsible for the second harmonic generation (SHG).

## **Experimental**

### General procedures

The o-MAPHA and p-MAPHA monomers were synthesized according to the reported method [16]. They were purified by recrystallized from ethanol/water (50:50) and vacuum drying before use. The o- and p-arsanilic acids (o- and p-aminobenzenearsonic acid; 4- and 2-aminophenylarsonic acid) were obtained as reagent grade materials supplied by Sigma-Aldrich. Melting points (mp) were measured with a Fisher-Johns (0-300 °C) apparatus and are uncorrected. The UV-VIS spectra were determined using a Beckman spectrophotometer DU750 in methanol.

The compounds studied are shown in the Figure 1.

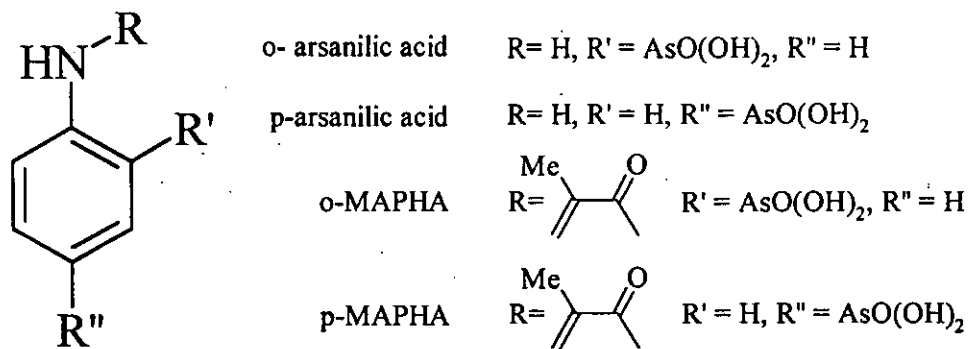


Figure 1. The monomeric compounds and arsanilic acids irradiated with a Nd:YAG laser

### SHG measurements

The powder and single crystal samples were tested for second-harmonic generation following the procedure that is described: The experimental set up used is shown in the Figure 2. Which consisted of a Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm) laser as a pulse light source ( $\approx 17.36$  mJ/mm<sup>2</sup>), a spectrophotometric system that consisted of a low noise photomultiplier (S5 cathode), high voltage source, analog photometer and monochromator with a stepmotor, that rotate the diffraction grating, oscilloscope, digital multimeter and personal computer [12]. The sample is glue on a glass slide to be exposed

to the strong laser pulse. The luminescence of the SHG was collected with a microscope objective coupled to an optical fiber to the monochromator. The diffraction grating of the monochromator ( $D \sim 130$  lines/mm) scans the luminescence spectra from 500 to 560 nm. and graphics of  $I$  vs  $\lambda$  and of  $I$  vs  $\tau$  for each compound were recorded. The measurements also were made for comparison propose between the luminescence spectra of the SHG crystal of the Nd:YAG and urea.

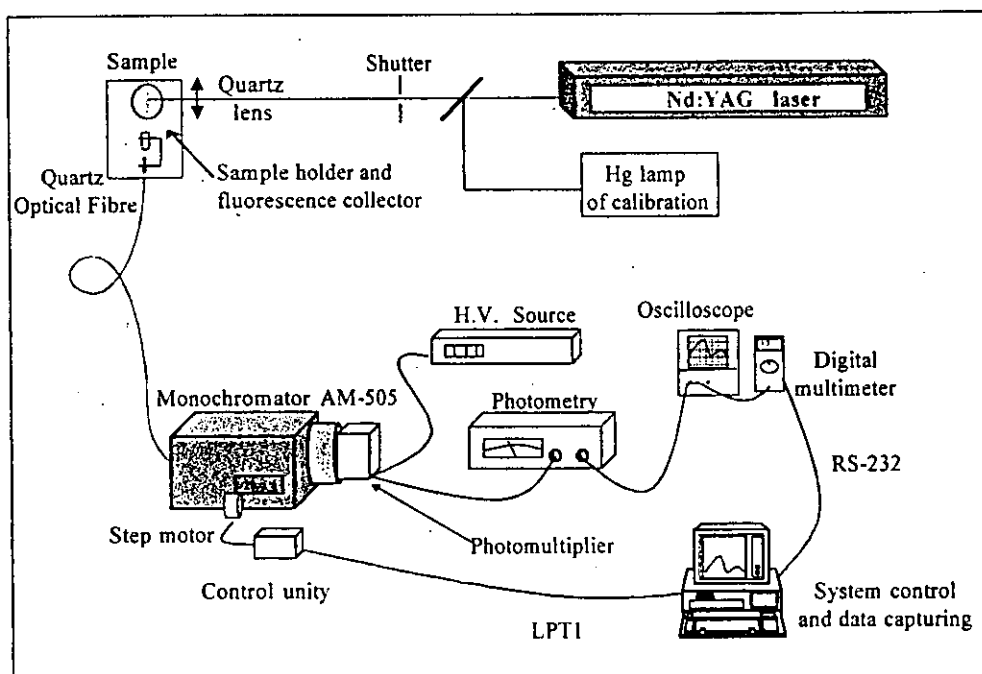


Figure 2. Schematic spectrophotometric system set up used for the studies.

## Results and Discussion

The UV-Vis absorption spectra of the samples indicated the absorption maxima around 300 nm owing to the  $\pi$ - $\pi^*$  transition Table 1. All compounds do not have any absorption at 532 nm (SHG frequency).

The results of the green luminescence measurements versus wavelength Figure 3 of the compounds containing the  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  were compared with the urea as standard at the same conditions. From the Figure 3 it can see that the SHG signal intensity of the p-MAPHA was very similar to urea and gave the better out put signal in comparison with the other compounds.

Table 1. The measured values obtained for  $\text{AsO}(\text{OH})_2$  compounds.

Compound	Information from	Form	Melting point °C	UV-VIS $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
o-arsanilic acid	Aldrich	Brown crystal White powder	154-155	213
				247
				315
p-arsanilic acid	Aldrich	White powder	> 300	211
				264
o-MAPHA	[16]		145	211
				261
				293
p-MAPHA	[16]	White powder	> 300	211
				270

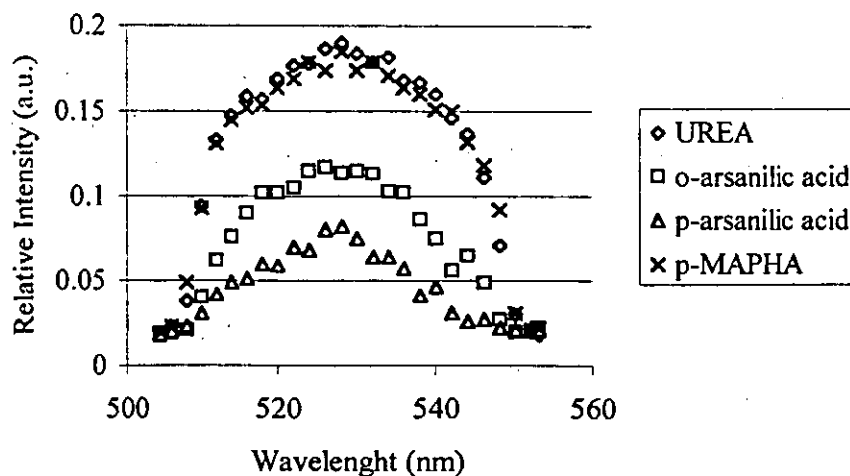


Figure 3. Luminescence emission spectra ( $I$  &  $\lambda$ ) of the compounds with  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ .

This observed behavior can be attributed to the known fact that strong molecular associations resulting from hydrogen bonding enhance the optical nonlinear interactions [13] in solution and crystals. We have found different crystal systems for p-MAPHA (noncentrosymmetric and centrosymmetric structures), which are due to the hydrogen bonds between  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  with N-atom and O-atom of other molecules to be published.

Both p-arsanilic acid and p-MAPHA shown a strong SHG than the o-arsanilic and o-MAPHA. This lead us to think that the behavior is due to the symmetry of p-isomers which sums to obtain a larger contribution to the total dipoles and  $\beta$  tensors versus the o-isomers.

SHG signal intensity for all compounds at increasing time showed a notable decay of initial value at room temperature as shown in Figure 4.

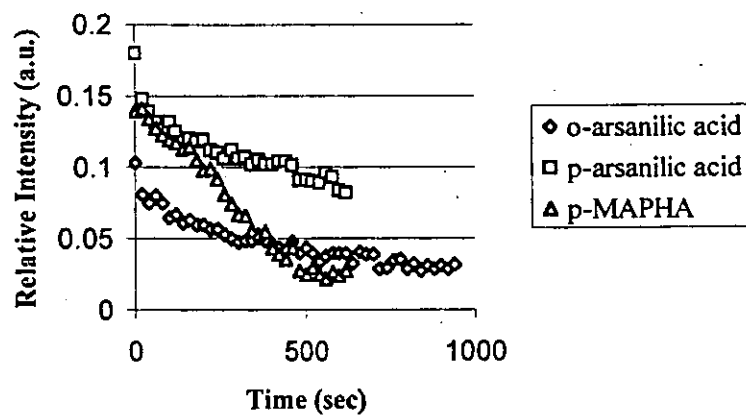


Figure 4. Temporal stability of the SHG signal intensity of the compounds at room temperature.

**Acknowledgement** to CONACYT project No. 28875U for supporting the research.

## References

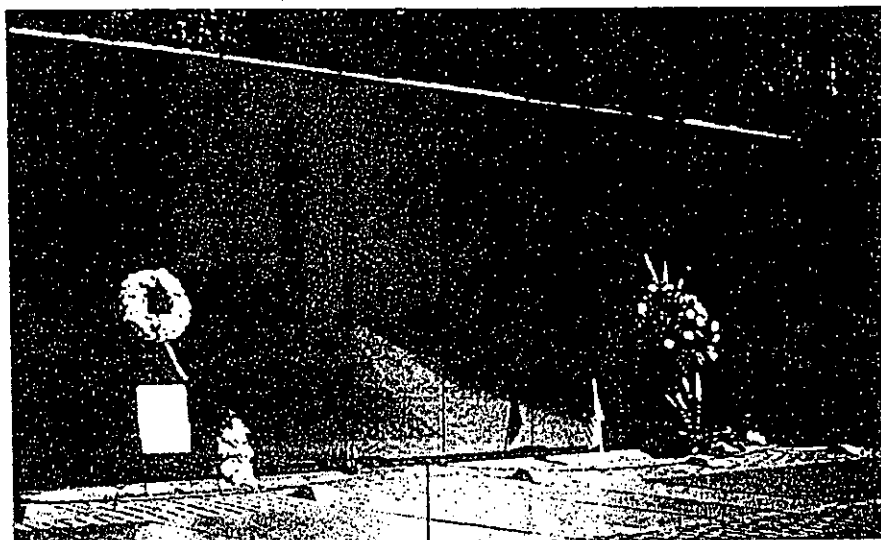
1. Nonlinear optical properties of organic polymeric materials. *Edited by D. J. Williams. ACS Symp. Ser 233* Washington D.C. (1983)
2. J., Zyss, J. Non-Cryst. Solids. 47, 211, (1982).
3. J. Zyss, D. S. Chemla, J. F. Nicoud, J. Chem. Phys. 74, 4800, (1981)
4. Oudar J. L., Hirle R. J. Appl. Phys. 48, 2699, (1977)
5. J. Jain, J. I. Crowley, G. H. Hewig, Y. Y. Cheng, R. Tweig, J. Opt. Laser Technol. 13, 297, (1982)
6. R. J. Tweig, Azema A., K. Jain, Y. Y. Cheng, Phys. Lett. 82, 208, (1982)
7. A. F. Garito, K. D. Singer, Laser Focus. 59, (1982).
8. H. S. Nawla, T. Watanabe, S. Miyata. Nonlinear optics of organics molecules and polymers. Edited by Nawla H. S. and Miyata S. CRC Press, Boca Raton, Fla. 89, (1997)
9. J. Zyss, J. L. Oudar, Phys. Rev. A 26, 2028, (1982)
10. B. Borecka-Bednarz, A. V. Bree, B. Patrick, J. R. Scheffer, J. Trotter, Can. J. Chem. 74, 1616, (1998)
11. G. Meredith, Polymer. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 23, 158, (1982)

12. A. A. Rodríguez, C. Roman, C. Juárez, R. Ortega, *SOMI XIV*, Tonanzintla Puebla, México, 128-132, (1999)
13. B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, 65, 2429, (1976)
14. C. Rodríguez de Barbarín, J. Percino, V. M. Chapela, *II Congreso Nacional de Cristalografía*, Ensenada B. C. México. (1999)
15. R. H. Nuttall and W. N. Hunter, *Acta Cryst. C52*, 1681, (1996)
16. M. J. Percino, V. M. Chapela, R. Gutiérrez-Pérez, A. M. Herrera, *Designed Monomers & Polymers* V 3, 2, 123, 2000.



**PMSE**

**POLYMERIC MATERIALS:  
SCIENCE AND ENGINEERING**



**VOLUME 83**



**FALL MEETING  
AUGUST 20-24, 2000  
WASHINGTON, D.C.**

**PROCEEDINGS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY  
DIVISION OF POLYMERIC MATERIALS: SCIENCE AND ENGINEERING**

*©2000 American Chemical Society*

Time	No.		Pg.	Time	No.	
4:00	171	Covalent Self-Assembly Approach to Improvement of Interfacial OLED Anode/Hole Transport Layer Contacts. <u>I. Cui</u> , Q. Wang, T. J. Marks	252	6:00	216	Femtosecond Pulse Generation in Organic Thin Films Sandwich-Like Structures with Nonlinear and Dispersion Management. V. M. Chapela, J. Percino, <u>V. N. Serkin</u>
4:20	172	Morphology-Dependent Switching of Polymer Stabilized Cholesteric Gratings. <u>L.-C. Chien</u> , S. N. Lee, S. Sprunt	254	6:00	217	Molecular Organic Light Emitting Devices Utilizing End-Capped Oligothiophene Oligoheterocycles as Light Emitting Diodes. <u>G. Kushto</u> , U. Mitschke, P. Bäuerle, Z. Kafafi
4:40	173	Carbazole Based Methacrylates and Dimethacrylates. J. E. McGrath, <u>L. Rasmussen</u> , H. Shobha, M. Sankarapandian, K. E. Uhrich	256	6:00	218	New NLO Chromophores Based on 2-amino-1,1,3-tricyano-1-propene Acceptor <u>G. K. Todorova</u> , J. Chen, L. R. Dalton
<b>TUESDAY EVENING</b>						
<b>Poster Session</b>						
<i>Presiding: Alex K-Y. Jen, Randy Heflin</i>						
Time	No.		Pg.	Time	No.	
6:00	209	A Polymeric Thin-Film Thermo-Optic Beam Deflector. <u>X. Han</u> , B. Li, J. Ni, S. Tang	260	6:00	220	Novel Deposition Techniques for Self-Assembled Non-Linear Optic Thin Films <u>M. T. Guzy</u> , S. Shah, R. M. Davis, K. E. Van Cott, J. R. Heflin, H. Wang, H. W. Gibson
6:00	210	Compact EO Polymer Vibration Sensor Utilizing Ridge and Slab-Mode Waveguides. <u>A. Yacoubian</u> , W. Lin, D. Olson, J. Bechtel	261	6:00	221	Novel Second-Order Nonlinear Optical Material with Amphiphilic Side Chains <u>G. Liu</u> , G. L. Baker
6:00	211	Adsorption and X-Ray Induced Polymerization of Condensed 3-Hexylthiophene on Polycrystalline Aluminum. J. E. Hernandez, <u>J. E. Whitten</u>	263	6:00	222	Photohole Generation in Calamitic Liquid Crystalline Photoconductor, 2-Phenyl naphthalene Derivatives. <u>H. Zhang</u> , Hanna
6:00	212	Derivatization of High and Low Molecular Weight Polyepichlorohydrins with Stilbazolium Side-Chain Chromophores for Alternating Polyelectrolyte Deposition. <u>G. A. Lindsay</u> , P. Zarras, R. A. Hollins, A. P. Chafin, S. Fallis, L. H. Merwin, M. J. Roberts, K. J. Wynne	264	6:00	223	Optical, Electrochemical and Thermal Properties in Light Emitting Polymers M. Zheng, A. M. Sarker, <u>E. E. Gürel</u> , P. M. Lahti, F. E. Karasz
6:00	213	Dual Use Chromophores for Photorefractive and Irreversible Photochromic Applications. R. Ayachitula, <u>K. D. Harris</u> , S. J. Strutz, L. M. Hayden, R. J. Twieg	164	6:00	224	Direct and Sensitized Photolysis of Phosphine Oxide Photoinitiators in the Presence and in the Absence of Acrylate Time Resolved EPR, Cure Monitor and Photo DSC Study. R. M. Williams, <u>L. Y. Khudyakov</u> , M. B. Purvis, B. J. Overton, N. J. Turro
6:00	214	Electroluminescent Block Copolymers: Synthesis and Optical Properties. A. M. Sarker, E. E. Gürel, <u>M. Zheng</u> , P. M. Lahti, F. E. Karasz	266	6:00	225	Organic Electroluminescent Device Based on Phenanthrene Containing Europium Complex. <u>D. Huang</u> , X. Jiang, G. I. Phelan, T. M. Londergan, A. K-Y. Jen, L. R. Dalton
6:00	215	Fabrication of Optical Thin Film Chemical Sensors Employing Electrostatic Layer-by-Layer Self-Assembly. 1: pH Sensor. <u>S.-H. Lee</u> , K. G. Chittibabu, J. Kim, J. Kumar, S. K. Tripathy	268	6:00	226	Some Peculiarities of a New Photochromic Compound Applied for Using Holography Without Preliminary UV Irradiation. <u>I. Chapurin</u> , S. Robu, L. Vlatkovic, C. Lafond, A. Tork, R. A. Lessard

NEW *O*- AND *P*-METHACRYLOYLAMINOPHENYLARSONIC  
MONOMERS FOR  
SECOND ORDER NONLINEAR OPTICAL MATERIALS

J. Percino<sup>1</sup>, V. M. Chapela<sup>1</sup>, R. Ortega-Martínez<sup>2</sup>, and A. A. Rodríguez<sup>2</sup>

- (1) Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Blvd. 14 sur 6303, Ciudad Universitaria, Puebla, 72570, México  
(2) Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacan, México D.F. 14020, México

Introduction

During the last decade, the search for new efficient nonlinear optical materials has led to extensive investigation of relevant organic compounds (1-7). The interest is driven by a number of potential applications, such as: second-harmonic generation, frequency-mixing, electrooptic modulation, optical parameter oscillation, etc.

Some organic materials exhibit efficiencies at least one order of magnitude above that of classical inorganic materials such as KDP or LiNbO<sub>3</sub>. Other favorable features of organic materials for second harmonic generation and related applications are their comparatively higher damage thresholds and the great variety of available chemical modifications among which some are capable of specifically enhancing a desired physical property.

The search for new organic materials proceeds in two related steps: molecular structure engineering and crystal structure engineering. There are reports (8,9) that have followed different strategies besides that relevant of internal charge transfer conjugated molecules for efficient optical nonlinear effects. One strategy is chirality (9,10) i.e. molecular crystals built from a single pure enantiomer of a chiral compound, another relies on hypothesis that packing forces can be better controlled when molecules with vanishing moments are involved (3), a third strategy that has been successfully proposed by Meredith[11]. This method has resulted, after selection of the suitable anion for optimized noncentrosymmetric structure.

As part of an ongoing project centered on the development of new polymeric materials, using methacryloyl-based derivatives, which can have characteristics as the NLO properties. We have recently focused our attention on monomers with an attached group, namely the -AsO(OH)<sub>2</sub> group. Therefore we reported here new organic molecules *o*- and *p*-methacryloylaminophenylarsonic acids (*o*- and *p*-MAPHA) monomers Figure 1, that in a first approach may be speculated that the presence of a group AsO(OH)<sub>2</sub> in the molecular unit produce second harmonic generation. We determinate the monomers as single crystals and powders glued with gel that leads to observe the luminescence phenomena with the corresponding second harmonic frequency.

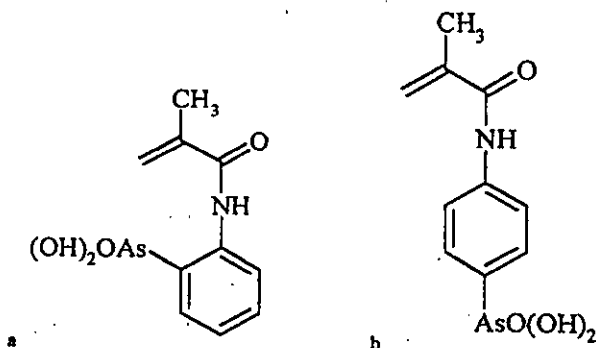


Figure 1. *o*-methacryloylaminophenylarsonic acids (a) and *p*-methacryloylaminophenylarsonic acids (b) monomers

Experimental

Reagents and general procedures

All Chemicals were obtained as reagent grade materials and were used as supplied by Aldrich or Sigma. Melting points (mp) were measured with a Fisher-Johns (0-300 °C) apparatus and are uncorrected. Infrared spectra (IR) were recorded from KBr compressed tablets in a Nicolet Magna IR spectrophotometer model 750. The elucidation of the structures of the monomers was performed using a Jeol Eclipse 400 MHz NMR-spectrometer.

Synthesis

Synthesis of the *o*-methacryloylaminophenylarsonic acid (*o*-MAPHA) monomer(a)

To an ethanolic solution (30 ml) of the *o*-aminophenylarsonic acid (41 mmol) was added dropwise freshly distilled methacryloyl chloride (53 mmol). The reaction mixture was magnetically stirred for 2 h at 4°C. The *o*-MAPHA monomer precipitated with water at room temperature and after simple filtering and air-drying it was obtained as a white powder (Yield: 90%, mp = 145 °C). Compounds (a) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3284-3188(s, NH, str), 1679(s, amide I, C=O, str), 1569 (s, amide II, -CONHR), 1622 (s, C=C, str), 1129 (m, As=O, str), 2853 (s, O-H, bend) 1169. <sup>1</sup>H NMR (DMSO, 400 MHz)  $\delta$ : 11.78 (s, 1H), 8.57 (d, 1H, J= 8.44), 7.67 (t, 2H, J= 8.8, 7.68), 7.20 (t, 1H, J= 7.32, 7.72), 6.04 (s, 1H), 5.62(s, 1H), 1.99 (s, 3H).

Synthesis of the *p*-methacryloylaminophenylarsonic acid (*p*-MAPHA) monomer(b)

Treatment as above upon the same quantities of reagents gave the a monomer as a white powder also (Yield = 93%, mp >300 °C). Compounds (b) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3284-3285(s, NH, str), 1669(s, amide I, C=O, str), 1599 (s, amide II, -CONHR), 1625 (s, C=C, str), 1093 (m, As=O, str), 2829 (s, O-H, bend). <sup>1</sup>H NMR (DMSO, 400 MHz)  $\delta$ : 10.14 (s, 1H), 7.94(d, 2H, J= 8.4), 7.72 (d, 2H, J=8.4), 5.58 (s, 1H), 5.06 (s, 1H), 1.95 (s, 3H).

SHG measurements

The a and b powder and single crystal samples were tested in second harmonic generation following the procedure that is described. The experimental set up used consisted of a Nd:YAG( $\lambda=1064$  nm) laser as a pump light source ( $\approx 17.36$  mJ/mm<sup>2</sup>), a spectrophotometric system that consisted of a low noise photomultiplier with S5 cathode, high voltage source, analog photometer and monochromator, stepmotor, oscilloscope and personal computer (12). The sample is glue on a glass slide to be exposed to the strong laser pulse. The luminescence of the SHG was collected with a microscope objective and an optical fiber to the monochromator.

The diffraction grating of the monochromator (D~130 Å/mm) scans the luminescence spectra from 500 to 560 nm. and graphics of I vs  $\lambda$  and of I vs  $\lambda^2$  for each compound were recorded. The measurements also were made in comparison propose between the luminescence spectra of the SHG crystal and the Nd:YAG, sugar and urea.

Results and Discussion

The results show the new monomers containing the AsO(OH)<sub>2</sub> and urea exhibits a second harmonic generation response. The response of the material was compared with the urea and sugar at the same conditions. We think that the first approach is on the fact know of that strong molecular associations resulting from hydrogen bonding enhance the optical nonlinear interaction (13) in solution and crystals. Having in mind to engineer a multi-purpose functionalized monomer, the synthesis of prototype molecules that have hydrogen-bonding character of the groups attached methacryloyl monomers which could easily polymerize due to the presence of the double bond, display second-order nonlinearities as a monomer or perhaps polymers.

Acknowledgement. To CONACYT-Project No. 28875U for supporting this project

References

- Nonlinear optical properties of organic polymeric materials. Edited by D.J. Williams. ACS Symp. Ser 233 Washington D.C. 1983
- Zys J., *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 47, 211.
- Zys J., Chemla D.S., Nicoud J.F. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 4800.
- Oudar J.L., Hirlé R. *J. Appl. Phys.* 1977, 48, 2699
- Polian J., Crowley J.L., Hewig G.H., Cheng Y.Y., Tweig R.J. *Opt. Laser Technol.* 1982, 13, 297.
- Tweig R.J., Azema A., Jain K., Cheng Y.Y., *Phys. Lett.* 1982, 82, 208.
- Garito A.F., Singer K.D., *Laser Focus* 1982, 59.
- Nawla H.S., Watanabe T., Miyata. *Nonlinear optics of organics molecules and polymers. Edited by Nawla H.S. and Miyata S.* CRC Press, Boca Raton, Fla. 1997, 89
- Zys J., Oudar J.L. *Phys. Rev.* 1982, A26, 2028.
- Borecka-Bednarz B., Brze A. V., Patrick B., Scheffer J. R. Trotter J. *Can. J. Chem.* 1998, 74, 1616
- Meredith G., *Polymer. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1982, 23, 158.
- Rodríguez A.A., Roman C., Juárez C., Ortega R., *SOMI XIV*, Juarezintla Puebla, México 1999, 128-132
- Levine B.F., Bethca C.G., *J. Chem. Phys.* 1976, 65, 2429.
- acid: (o-MAPHA)  
11 chloride (16)  
h at 4°C. The  
erature and  
powder (Yield  
1284-3188 (s, NH  
) 1622 (s, C-H  
IR (DMSO) 3000  
8.8, 7.68), 7.2

(PHA)

he a monomer  
is (b) IR (KB)  
r), 1599 (s,  
1829 (s, O-H  
1H, J= 8.4)

tested in second  
described. The  
) laser as a pump  
that consisted  
e source, and  
) and, personal  
sed to the strong  
ith a microscope

A/mm) scans the  
s  $\lambda$  and of 100  
were made in  
SHG crystals

O(OH), and the  
of the materials  
We think that  
lar association  
near interaction  
a multi-purpo  
cules that have  
acryloyl molec  
ole bond, display

U for supporting

NEW *O*- AND *P*-METHACRYLOYLAMINOPHENYLARSONIC  
MONOMERS FOR  
SECOND ORDER NONLINEAR OPTICAL MATERIALS

J. Percino<sup>1</sup>, V.M. Chapela<sup>1</sup>, R. Ortega-Martinez<sup>2</sup>, and A. A. Rodriguez<sup>2</sup>

- (1) Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Blvd. 14 sur 6303, Ciudad Universitaria, Puebla, 72570, México
- (2) Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacan, México D.F. 14020, México

### Introduction

During the last decade, the search for new efficient nonlinear optical materials has led to extensive investigation of relevant organic compounds (1-7). The interest is driven by a number of potential applications, such as: second-harmonic generation, frequency-mixing, electrooptic modulation, optical parameter oscillation, etc.

Some organic materials exhibit efficiencies at least one order of magnitude above that of classical inorganic materials such as KDP or LiNbO<sub>3</sub>. Other favorable features of organic materials for second harmonic generation and related applications are their comparatively higher damage thresholds and the great variety of available chemical modifications among which some are capable of specifically enhancing a desired physical property.

The search for new organic materials proceeds in two related steps: molecular structure engineering and crystal structure engineering. There are reports(8) that have following different strategies besides of the model relevant of internal charge transfer conjugated molecules for efficient optical nonlinear effects. One strategy is chirality(9) i.e., molecular crystals built from a single enantiomers of a chiral compound, another relies on hypothesis that packing forces can be better controlled when molecules with vanishing moments are involved(3), a third strategy has been successfully proposed by Meredith(10). This method has resulted, after selection of the suitable anion for optimized noncentrosymmetric structure.

As part of an ongoing project centered on the development of new polymeric materials using methacryloyl-based derivatives with versatile characteristics -such as the NLO properties- we have recently focused our attention on monomers with an attached group, namely the -AsO(OH)<sub>2</sub> group. Therefore we reported here new organic molecules *o*- and *p*-methacryloylaminophenylarsonic acids (*o*- and *p*-MAPHA) monomers Figure 1, that in a first approach may be that the presence of a group AsO(OH)<sub>2</sub> in the molecular unit give second harmonic generation. We determinate the monomers as single crystals and powders glued with gel that leads to observe the luminescence phenomena with the corresponding second harmonic frequency.

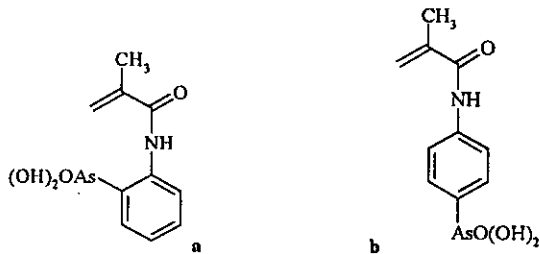


Figure 1. *o*-methacryloylaminophenylarsonic acids (a) and *p*-methacryloylaminophenylarsonic acids (b) monomers

### Experimental

#### Reagents and general procedures

All Chemicals were obtained as reagent grade materials and were used as supplied by Aldrich or Sigma. Melting points (mp) were measured with a Fisher-Johns (0-300 °C) apparatus and are uncorrected. Infrared spectra (IR) were recorded from KBr compressed tablets in a Nicolet Magna IR spectrophotometer model 750. The elucidation of the structures of the monomers was performed using a Jeol Eclipse 400 MHz NMR-spectrometer.

### Synthesis

#### Synthesis of the *o*-methacryloylaminophenylarsonic acid (*o*-MAPHA) monomer(a)

To an ethanolic solution (30 ml) of the *o*-aminophenylarsonic acid (46.1 mmol) was added dropwise freshly distilled methacryloyl chloride (55.3 mmol). The reaction mixture was magnetically stirred for 2 h at 4°C. The *o*-MAPHA monomer precipitated with water at room temperature and after simple filtering and air-drying was obtained as a white powder (Yield = 90%, mp = 145 °C). Compounds (a) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3284-3188(s, NH, str), 1679(s, amide I, C=O, str), 1569 (s, amide II, -CONHR), 1622 (s, C=C, str), 1129 (m, As=O, str), 2853 (s, O-H, bend) 1169. <sup>1</sup>H NMR (DMSO), 400 MHz)  $\delta$ : 11.78 (s, 1H), 8.57 (d, 1H, J= 8.44), 7.67 (t, 2H, J= 8.8, 7.68), 7.29 (t, 1H, J= 7.32, 7.72), 6.04 (s, 1H), 5.62(s, 1H), 1.99 (s, 3H).

#### Synthesis of the *p*-methacryloylaminophenylarsonic acid (*p*-MAPHA) monomer(b)

Treatment as above upon the same quantities of reagents gave the a monomer as a white powder also (Yield = 93%, mp >300 °C). Compounds (b) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3284-3285(s, NH, str), 1669(s, amide I, C=O, str), 1599 (s, amide II, -CONHR), 1625 (s, C=C, str), 1093 (m, As=O, str), 2829 (s, O-H, bend). <sup>1</sup>H NMR (DMSO), 400 MHz)  $\delta$ : 10.14 (s, 1H), 7.94(d, 2H, J= 8.4), 7.72 (d, 2H, J=8.4), 5.58 (s, 1H), 5.06 (s, 1H), 1.95 (s, 3H).

### SHG measurements

The a and b powder and single crystal samples were tested in second-harmonic generation following the procedure that is described: The experimental set up used consisted of a Nd:YAG( $\lambda=1064$  nm) laser as a pulse light source ( $\approx 17.36$  mJ/mm<sup>2</sup>), a spectrophotometric system that consisted of a low noise photomultiplier with S5 cathode, high voltage source, analog photometer and monochromator, stepmotor, oscilloscope digital millimeter and personal computer(15). The sample is glue on a glass slide to be exposed to the strong laser pulse. The luminescence of the SHG was collected with a microscope objective and an optical fiber to the monochromator.

The diffraction grating of the monochromator (D=130 A/mm) scans the luminescence spectra from 500 to 560 nm. and graphics of I vs  $\lambda$  and of I vs  $\tau$  for each compound were recorded. To measurements also was made one comparison between the luminescence spectra of the SHG crystal of the Nd:YAG, sugar and urea.

### Results and Discussion

The results show the new monomers containing the AsO(OH)<sub>2</sub> and that exhibits a second harmonic generation response. The response of the materials was compared with the urea and sugar at the same conditions. We think that of first approach is on the fact know of the strong molecular associations resulting from hydrogen bonding influence greatly optical nonlinear interactions(11) in solution and crystals. Having in mind to engineer a multi-purpose functionalized monomer, the synthesis of prototype molecule that have hydrogen-bending character of the groups attached methacryloyl moiety a which could easily polymerize due to the presence of the double bond display second-order nonlinearities as a monomer or as polymers.

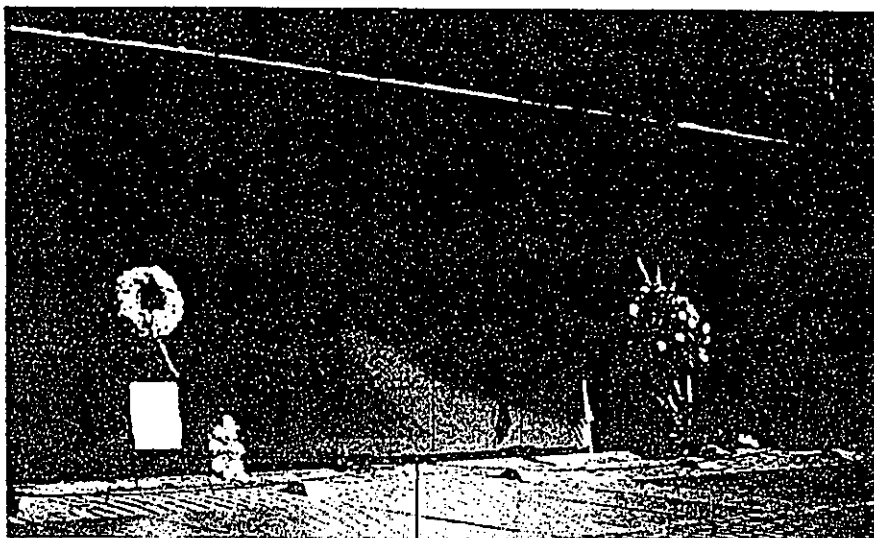
**Acknowledgement.** To CONACYT-Project No. 28875U for supporting this project

### References

- (1) Nonlinear optical properties of organic polymeric materials. *Edited by* D.J. Williams. ACS Symp. Ser 233 Washington D.C. 1983
- (2) Zyss J., *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 47, 211.
- (3) Zyss J., Chemla D.S., Nicoud J.F. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 4800.
- (4) Oudar J.L., Hirle R. *J. Appl. Phys.* 1977, 48, 2699
- (5) Jain J., Crowley J.I., Hewig G.H., Cheng Y.Y., Tweig R.J. *Opt. Laser Technol.* 1982, 13, 297.
- (6) Tweig R.J., Azema A., Jain K., Cheng Y.Y., *Phys. Lett.* 1982, 82, 208.
- (7) Garito A.F., Singer K.D., *Laser Focus* 1982, 59.
- (8) Nawla H.S., Watanabe T., Miyata. *Nonlinear optics of organics molecules and polymers. Edited by* Nawla H.S. and Miyata S. CRC Press, Boca Raton, Fla. 1997, 89
- (9) Zyss J., Oudar J.L. *Phys. Rev.* 1982, A26, 2028.
- (10) Meredith G., *Polymer. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1982, 23, 158.
- (11) Levine B.F., Bethea C.G., *J. Chem. Phys.* 1976, 65, 2429.



# POLYMERIC MATERIALS: SCIENCE AND ENGINEERING



VOLUME 83



FALL MEETING  
AUGUST 20-24, 2000  
WASHINGTON, D.C.

PROCEEDINGS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY  
VISION OF POLYMERIC MATERIALS: SCIENCE AND ENGINEERING

©2000 American Chemical Society

Pg.	Time	No.	
270	6:00	227	Stable and Efficient Organic Light Emitting Devices with Saturated Red Emission. <u>L. C. Picciolo</u> , H. Murata, Z. H. Kafafi
272	6:00	228	Synthesis and Characterization of New Chiral Monomers Which Can Be Used in the Design of Nonlinear Optical Polymers. J. Percino, <u>V. M. Chapela</u> , A. Sosa, R. Ortega-Martinez, A. A. Rodriguez
274	6:00	229	Synthesis and Characterization of Aniline Derivatives Modified 8-Hydroxyquinoline Ligands and Their Metal Complexes. <u>S. Cheng</u> , S. Li, A. W. Addison, F. Papadimitrakopoulos, B. R. Hsieh, Y. Wei
276	6:00	230	Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a New Syndioregic Main-Chain Hydrazone Polymer. <u>G. A. Lindsay</u> , A. P. Chafin, L. M. Hayden, W-K. Kim
278	6:00	231	New Rodlike Polymers with Side Groups and Their Applications in Aligning Liquid-Crystals. <u>M. Ree</u> , S. W. Lee, S. I. Kim, K. H. Lee, J. C. Jung
280	6:00	232	Thermal Stabilization and Destabilization of Poly(methyl methacrylate) in Thin Films. <u>F. Rodriguez</u> , A. Nady

WEDNESDAY MORNING

SECTION C

Session 7

Organic Photovoltaics and Transistors

Presiding: Alex K-Y. Jen

Pg.	Time	No.	
282	8:30	257	Photovoltaic Devices: Role of Interfaces. <u>G. Hadziioannou</u>
284	9:00	258	Efficient Charge Generation in Conjugated Molecules. <u>W. Graupner</u> , T. Piok, C. Brands, P. J. Neyman, A. Erlacher, C. Soman, M. A. Murray, R. Schroeder, J. R. Heflin, D. Marciu, A. Drake, M. B. Miller, H. Wang, H. Gibson, H. C. Dorn, G. Leising, M. Guzy, R. M. Davis
286	9:30	259	LB Films with Amphiphilic Fullerene Derivates for Photovoltaic Applications. <u>J-L. Gallani</u> , J-F. Nierengarten, J-F. Nicoud, J-F. Eckert, D. Felder, P. Carreon, D. Guillon
228	10:00	260	Imaging Local Photocurrents in Organic Semiconductors. <u>D. Fichou</u> , F. Charra, A. Gusev

Pg.	Time	No.	
	10:20		Intermission
228	10:40	261	Molecular Ordering Through Molecular Design and Surface Modification and Their Electrical and Optical Devices. <u>Z. Bao</u> , X. L. Chen, A. J. Lovinger, J. Sapjeta, R. Jakubiak, L. Rothberg
290	11:10	262	$\alpha,\omega$ -Diperfluorohexylsexithiophene. Synthesis, Characterization and Thin-Film Properties of the First n-type Sexithiophene for Thin Film Transistors. <u>A. Facchetti</u> , A. Wang, T. J. Marks, H. Sirringhaus, Y. Deng, R. H. Friend
292	11:30	263	Ambipolar Carrier Transport in Self-Organizing Terthiophene Molecular-semiconductors. M. Funahashi, <u>J-L. Hanna</u>
293	11:50	264	Morphology and Charge Transport in a Phenylene Vinylene Oligomer. <u>D. Tsamouras</u> , W. Geens, P. F. van Hutten, J. Poortmans, G. Hadziioannou

MONDAY MORNING

SECTION A

COATINGS FOR TRANSPORTATION

Organizers: Frank N. Jones, Robert F. Brady, Jr., Mark Nichols

Session 1

Film Forming Polymers and Film Properties

Presiding: Frank N. Jones

Pg.	Time	No.	
	8:30		Introductory Remarks. F. N. Jones
295	8:40	57	New Continuous Polymerization of Coating Resins In Taylor Reactors. <u>J. Conrad</u> , S. Kossak, H-U. Moritz, J. Langenbuch, W. A. Jung, H-P. Rink
297	9:05	58	Analytical Investigations on Acrylic Polyurethane Hybrid-Dispersions. <u>H. Kagerer</u> , H-U. Moritz, H-P. Rink, W. A. Jung
299	9:30	59	Polyurethane/Polysiloxane Ceramer Coatings. <u>H. Ni</u> , A. H. Johnson, J. Chen, M. L. Fries, A. D. Skaja, M. D. Soucek, W. J. Simonsick, Jr.
301	9:55	60	Cycloaliphatic Diepoxide Crosslinkable Latexes: The Effect of Hydroxyl Functionality Location. G. Teng, <u>M. D. Soucek</u>



# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CHIRAL MONOMERS WHICH CAN BE USED IN THE DESIGN OF NONLINEAR OPTICAL POLYMERS

J. Percino<sup>1</sup>, V. M. Chapela<sup>1</sup>, A. Sosa<sup>1</sup>, R. Ortega-Martínez<sup>2</sup>, and A. A. Rodríguez<sup>2</sup>

(1) Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Blvd. 14 sur 6303, Ciudad Universitaria, Puebla, 72570, México

(2) Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacan, México D.F. 14020, México

## Introduction

Over the course of the last 15 years extensive development of organic nonlinear optical (NLO) materials has produced compounds that are potentially suitable for applications in optical telecommunication and data storage devices (1-4). Much of the research has been directed toward materials that produce second-harmonic generation (SHG), the frequency doubling of laser light. Organic materials possess several attractive properties for their study. Second harmonic generation in the solid state is restricted to materials that crystallize in non-centrosymmetric space groups, but approximately 75 % of all organic materials crystallize in centrosymmetric space groups (5-6) and therefore SHG-inactive. One has to consider chemical and physical means to form acentric crystal structure. Various strategies that have been are chirality (7,8), hydrogen bonding (7-10), steric hindrance (11), etc., and also significant effort invested in developing techniques designed to force a polar alignment of chromophores, such as the various poled-polymer (12) and self-assembly techniques (13,14).

One strategy that we used and reported in this paper was the synthesis of monomers by means of optically active pure substances attached to methacryloyl chloride, which can be used in the design of organic nonlinear optical materials.

## Experimental

### Reagents and general procedures

All chemicals were obtained as reagent grade materials and were used as supplied by Aldrich or Sigma. Melting points (mp) were measured with a Fisher-Johnes (0-300 °C) apparatus and are uncorrected. Infrared spectra (IR) were recorded from KBr compressed tablets in a Nicolet Magna IR spectrophotometer model 750. The elucidation of the structures of the monomers was performed using a Jeol Eclipse 400 MHz NMR-spectrometer.

### Synthesis

Synthesis of the (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine (a) and (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine(b) monomers Figure 1.

To an ethanolic solution (20 ml) of the optically active pure (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine or (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylamine (39 mmol) was simultaneously added dropwise methacryloyl chloride (51 mmol) freshly distilled. For the reaction with (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine was also added 5 ml of NaOH 36 % while that for the reaction with (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylamine was not necessary. The mixture was magnetically stirred for 24 h at 4 °C and (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine or (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine both were obtained as colorless crystals with a melting point of 88 °C and a yield of 72 %. Compounds (a) and (b) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3334(s, NH, str), 1651(s, amide I, C=O, str), 1525 (s, amide II, -CONHR), 1613 (s, C=C, str). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 1.86 (s, 3H), 1.34 (d, 3H), 5.02 (t, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.41-7.18(m, 5H), 8.31 (s, 1H).

Synthesis of the 1,2-diphenyl(2-methacryloyloxi)ethanol(c), 1,2-diphenyl(1,2-dimethacryloyloxi)ethano(d) monomers Figure 2.

The condensation reaction of the optically active pure (R,R)-(+)-1,2-diphenylethanol diol dissolved in ethanol with methacryloyl chloride freshly

distilled in a molar relation (1:3) was carried out in presence of pyridine (12mmol). The methacryloyl chloride was added dropwise to the reaction mixture and then 20 ml H<sub>2</sub>O was added to the mixture. The reaction was magnetically stirred for 22 h at 4 °C.

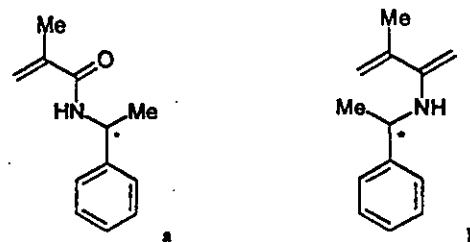


Figure 1 (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine(a) and (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine(b) monomers.

It was formed a precipitated that was dissolved with acetone and precipitated with H<sub>2</sub>O. The treatment was repeated 3 times until a white product (d) was obtained which has a melting point of 110 °C and a yield of 45 %. For the compound (c), the procedure was the same but the pyridine quantity used was of 3 mmol and after 24 hr of reaction a white powder was obtained. The compound (c) has a melting point of 94 °C and a yield of 45%. Compound (c) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1708(s, C=O str), 1636(s, C=C, str). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz),  $\delta$ : 7.22-7.14 (m, 10H), 6.17-6.15 (d, 1H, *J*=8.41), 5.91-5.89 (d, 1H, *J*=7.33), 5.59-5.58 (d, 1H, *J*=8.44), 4.98-4.96 (d, 1H, *J*=7.33), (d, 3H). Compound (d) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz),  $\delta$ : 1708(s, C=O str), 1636(s, C=C, str). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz),  $\delta$ : 7.12-1.22 (m, 10H), 6.17 (d, 2H), 5.91(d, 1H), 5.63 (d, 2H), 4.96 (d, 1H), 1.96 (s, 3H).

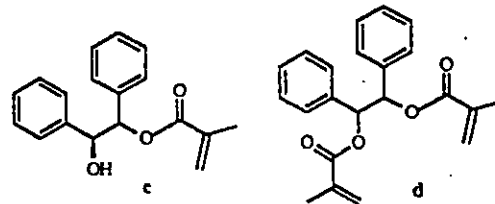


Figure 2 1,2-diphenyl(2-methacryloyloxi)ethanol (c) and 1,2-diphenyl(1,2-dimethacryloyloxi)ethano (d) monomers.

## SHG measurements

To measurements were used the experimental set up which consist of Nd:YAG( $\lambda=1064$  nm) laser as a pulse light source ( $\approx 17.36$  mJ/mm<sup>2</sup>) of spectrophotometric system that consisted of a low noise photomultiplier with S5 cathode, high voltage source, analog photometer and monochromator stepmotor, oscilloscope and personal computer (15). The sample is glue on glass slide to be exposed to the strong laser pulse. The luminescence of the SHG was collected with a microscope objective and an optical fiber to the monochromator.

The diffraction grating of the monochromator (D-130 Å/mm) scans the luminescence spectra from 500 to 560 nm, and graphics of *I* vs  $\lambda$  and of *I* vs  $\lambda^2$  for each compound were recorded. Measurements also were made for comparison propose between the luminescence spectra of the SHG crystal of the Nd:YAG, sugar and urea.

## Results and Discussion

Having in mind to engineer a multi-purpose functionalized monomer the synthesis of a chiral prototype molecule which could easily polymerize due to the presence of the double bond in the methacryloyl moiety and the display second-order nonlinearities as a monomer or as polymers were the driving forces in this work. Up to now polymer materials containing conjugated organic molecules have been known to exhibit large second-order

NLO effects and recently successful approaches to optimization of these properties by rational modification of molecular structure have been demonstrated (8). According to this statement, we thought that an amide group could lead to increase these properties. It must also be pointed out that the obtention of materials with the required noncentrosymmetric order has been in the past a major obstacle to the synthesis of high-performance NLO materials. Along this line, our idea was to use a chiral moiety that could induce large polarizabilities in the polymer and cause a noncentrosymmetric order in the crystal.

Effectively, this was the case: the monomer (a) and (b) crystallizes in a chiral enantiomorphism monoclinic crystal,  $P2_1$  space group and 4 molecules per unit cell. The cell constants are  $a=5.2378(4)$ ,  $b=14.835(2)$  and  $c=11.335(1)$  and  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=94.97^\circ(1)$  and  $\gamma=90.00^\circ$ .

The materials that were irradiated showed a strong green luminescence where SHG (532nm) of the Nd:YAG laser is included (1064 nm). That corroborated the validity of our assumptions concerning the NLO properties. Therefore, potential photonic devices and applications could be obtained simply by performing well-controlled polymerizations of this suitable monomer, along with its further use in asymmetric synthesis.

#### Conclusions

The synthesis of (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine (a) was reported (16), but open the possibility of obtain interesting monomer with a chiral using a simple and direct one-step condensation. The monomers synthesized displays a considerable doubling-frequency NLO effect and suitable applications can evidently result.

**Acknowledgement.** To CONACYT-Project No. 28875U for supporting this project

#### References

- (1) Nicoud J.F., Twieg, R. J. In Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals. Vol. 1. Edited by D.S. Chemia and J. Zyss, Academic Press, Inc., Orlando, Fla. 1987.p.227.
- (2) Meredith G.R., Kajar F., Prasad P., Ulrich D. Nonlinear optical of organic polymeric materials. Edited by D.J. Williams. ACS Symp. Ser 233 Washington D.C. 1983.
- (3) Meredith G.R., Kajar F., Prasad P., Ulrich D. Nonlinear optical effects in organic polymers. Kluwer Academic publishers, Dordrecht. 1989.
- (4) Nawia H.S., Watanabe T., Miyata. Nonlinear optics of organics molecules and polymers. Edited by Nawia H.S. and Miyata S. CRC Press, Boca Raton, Fla. 1997, 89
- (5) Mighell A.D., Rodgers J.R. *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1980, B36, 321.
- (6) Mighell A.D., Hilmes V.L. Rodgers J.R., *Acta crystallogr. Sect. A.* 1983, B39, 737.
- (7) Zyss J., Nicoud J.F., Coquillay M. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 4160.
- (8) Oudar J.L., Hirte R. *J. Appl. Phys.* 1977, 48, 2699
- (9) Zyss J., Berthier G. *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 3635.
- (10) Bierlein J.D., Cheng L.K., Wang Y., Tam W. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56, 423.
- (11) Levine B.F., Netheo C.G., Thurmond C.D., Lynch R.T., Berstein J.L. *J. Appl. Phys.* 1979, 50, 2523.
- (12) Burland D.M., Miller R.D. Walsh C.A. *Chem. Rev.* 1994, 94, 31
- (13) Lin W., Yitzchaik S., Malik A., Durbin M.K., Richter A.G., Wong G.K. Dutta P., Marks T.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1497.
- (14) Li D., Ratner M.A., Marks T.J., Zhang C.H., Yang J., Wong G.K. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7389
- (15) Rodriguez A.A., Roman C., Juárez C., Ortega R., *SOMI XIV*, Tonanzintla Puebla, México 1999, 128-132.
- (16) Gutiérrez-Pérez R., Percino M. J., Chapela V. M., Alvarez C. *Designed monomers & polymers*, 1999, 2(1), 103.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CHIRAL MONOMERS WHICH CAN BE USED IN THE DESIGN OF NONLINEAR OPTICAL POLYMERS

J. Percino<sup>1</sup>, V. M. Chapela<sup>1</sup>, A. Sosa<sup>1</sup>, R. Ortega-Martínez<sup>2</sup>, and A. A. Rodríguez<sup>2</sup>

- (1) Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Blvd., 14 sur 6303, Ciudad Universitaria, Puebla, 72570, México
- (2) Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacan, México D.F. 14020, México

## Introduction

Over the course of the last 15 years extensive development of organic nonlinear optical (NLO) materials has produced compounds that are potentially suitable for applications in optical telecommunication and data storage devices (1-4). Much of the research has been directed toward materials that produce second-harmonic generation (SHG), the frequency doubling of laser light. Organic materials possess several attractive properties for their study. Second harmonic generation in the solid state is restricted to materials that crystallize in non-centrosymmetric space groups, but approximately the 75 % of all organic materials crystallize in centrosymmetric space groups (5-6) and therefore SHG-inactive. One has to consider chemical and physical means to form acentric crystal structure. Various strategies that have been are chirality (7,8), hydrogen bonding (7-10), steric hindrance (11), etc., and also significant effort invested in developing techniques designed to force a polar alignment of chromophores, such as the various poled-polymer (12) and self-assembly techniques (13,14).

One strategy that we used and reported in this paper was the synthesis of monomers by means of optically active pure substances attached to methacryloyl chloride, which can be used in the design of organic nonlinear optical materials.

## Experimental

### Reagents and general procedures

All chemicals were obtained as reagent grade materials and were used as supplied by Aldrich or Sigma. Melting points (mp) were measured with a Fisher-Johnes (0-300 °C) apparatus and are uncorrected. Infrared spectra (IR) were recorded from KBr compressed tablets in a Nicolet Magna IR spectrophotometer model 750. The elucidation of the structures of the monomers was performed using a Jeol Eclipse 400 MHz NMR-spectrometer.

### Synthesis

Synthesis of the (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine (a) and (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine(b) monomers Figure 1.

To an ethanolic solution (20 ml) of the optically active pure (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine or (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylamine (39 mmol) was simultaneously added dropwise methacryloyl chloride (51 mmol) freshly distilled. For the reaction with (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylamine was also added 5 ml of NaOH 36 % while that for the reaction with (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylamine was not necessary. The mixture was magnetically stirred for 24 h at 4 °C and (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine or (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine both were obtained as colorless crystals with a melting point of 88 °C and a yield of 72 %. Compounds (a) and (b) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3334(s, NH, str), 1651(s, amide I, C=O, str), 1525 (s, amide II, -CONHR), 1613 (s, C=C, str). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 1.86 (s, 3H), 1.34 (d, 3H), 5.02 (t, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.41-7.18(m, 5H), 8.31 (s, 1H).

Synthesis of the 1,2-diphenyl(2-methacryloyloxi)ethanol(c) , 1,2-diphenyl(1,2-dimethacryloyloxi)ethano(d) monomers Figure 2.

The condensation reaction of the optically active pure R,R(+)-1,2-diphenylethanediol dissolved in ethanol with methacryloyl chloride freshly

distilled in a molar relation (1:3) was carried out in presence of pyridine (12mmol). The methacryloyl chloride was added dropwise to the reaction mixture and then 20 ml H<sub>2</sub>O was added to the mixture. The reaction was magnetically stirred for 22 h at 4 °C.

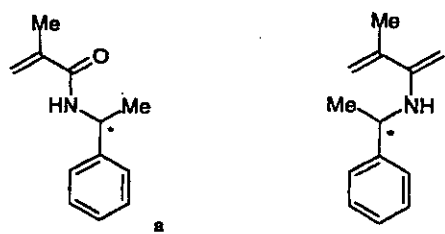


Figure 1 (R)-(+)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine(a) and (S)-(-)- $\alpha$ -methylbenzylmethacryloylamine(b) monomers.

it was formed a precipitated that was dissolved with acetone and precipitated with H<sub>2</sub>O. The treatment was repeated 3 times until a white product (d) was obtained which has a melting point of 110 °C and a yield of 45 %. For the compound (c), the procedure was the same but the pyridine quantity used was of 3 mmol and after 24 hr of reaction a white powder was obtained. The compound (c) has a melting point of 94 °C and a yield of 45%. Compound (c) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1708(s, C=O str), 1636(s, C=C, str). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz),  $\delta$ : 7.22-7.14 (m, 10H), 6.17-6.15 (d, 1H,  $J=8.44$ ), 5.91-5.89 (d, 1H,  $J=7.33$ ), 5.59-5.58 (d, 1H,  $J=8.44$ ), 4.98-4.96 (d, 1H,  $J=7.33$ ), (d, 3H). Compound (d) IR(KBr disc),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz),  $\delta$ : 1708(s, C=O str), 1636(s, C=C, str). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz),  $\delta$ : 7.12-1.22 (m, 10H), 6.17 (d, 2H), 5.91(d, 1H), 5.63 (d, 2H), 4.96 (d, 1H), 1.96 (s, 3H)

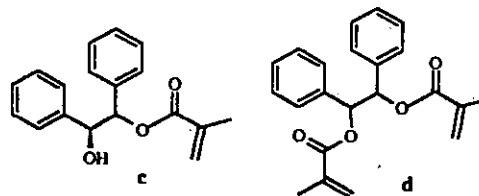


Figure 2 1,2-diphenyl(2-methacryloyloxi)ethanol (c) and 1,2-diphenyl(1,2-dimethacryloyloxi)ethano (d) monomers.

## SHG measurements

To measurements were used the experimental set up which consist of a Nd:YAG( $\lambda=1064$  nm) laser as a pulse light source ( $\approx 17.36$  mJ/mm<sup>2</sup>), a spectrophotometric system that consisted of a low noise photomultiplier with S5 cathode, high voltage source, analog photometer and monochromator, stepmotor, oscilloscope and personal computer (15). The sample is glue on a glass slide to be exposed to the strong laser pulse. The luminescence of the SHG was collected with a microscope objective and an optical fiber to the monochromator.

The diffraction grating of the monochromator (D-130 Å/mm) scans the luminescence spectra from 500 to 560 nm. and graphics of  $I$  vs  $\lambda$  and of  $I$  vs  $t$  for each compound were recorded. Measurements also were made for comparison propose between the luminescence spectra of the SHG crystal of the Nd:YAG, sugar and urea.

## Results and Discussion

Having in mind to engineer a multi-purpose functionalized monomer, the synthesis of a chiral prototype molecule which could easily polymerize - due to the presence of the double bond in the methacryloyl moiety and then display second-order nonlinearities as a monomer or as polymers were the driving forces in this work. Up to now polymer materials containing conjugated organic molecules have been known to exhibit large second-order



MEMORIAS  
SOMI XIV  
CONGRESO DE  
INSTRUMENTACION

Tonantzintla, Puebla, México  
Octubre, 1999

Sociedad Mexicana de Instrumentación, A.C.

## SISTEMA ESPECTROFOTOMETRICO SENCILLO DE ADQUISICION Y PROCESAMIENTO DE DATOS CON UN MULTIMETRO DIGITAL Y UNA PC.

Antonio A. Rodríguez, Carlos J. Román, César Juárez y Roberto Ortega  
 Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, UNAM  
 Cd. Universitaria, Coyoacán, D.F., A.P. 70-186, México.  
 ARROSAL@telmex.net, crm@labvis.unam.mx, job32526@yahoo.com,  
 roberto@aleph.cinstrum.unam.mx

### RESUMEN

Se explica un sistema espectrofotométrico usado en estudios de absorción de la luz en diferentes materiales. El sistema espectrofotométrico está constituido por un fotomultiplicador de bajo ruido sensible al visible y ultravioleta, una fuente de alto voltaje, un fotómetro, un monocromador, un motor de pasos, un osciloscopio, un multímetro digital y una computadora personal. El control del sistema y la adquisición de los datos se realizan, simultáneamente, mediante un programa escrito en lenguaje BASIC.

### ABSTRACT

A spectrophotometric system used in research studies of absorption light in different materials is explained. The spectrophotometric consists of a low noise photomultiplier sensitive to the visible and the ultraviolet, a high voltage source, a photometry, a monochromator, a step motor, an oscilloscope, a digital multimeter and a personal computer. The system control and data capturing is simultaneously done through a BASIC language program.

### 1. INTRODUCCIÓN

La espectrofotometría tiene muchas aplicaciones en el estudio de las propiedades ópticas y la composición química de diferentes materiales. [1]. El espectrofotómetro es un equipo que permite hacer mediciones de la intensidad espectral de la luz. La necesidad de diseño del arreglo espectrofotométrico aquí presentado, ha sido para sustituir temporalmente a un bajo costo un Analizador Óptico Multicanal (OMA). El OMA es un sistema óptico formado por un arreglo lineal o manual de fotodiodos, electrónica y software para adquirir en tiempo real y en forma digital el espectro en estudio. Sin embargo, el sistema espectrofotométrico es una buena alternativa con la desventaja de solo contar con un detector (canal) por lo que la captura de espectros requiere de más tiempo y menos facilidades del software comercial.

### 2. ARREGLO EXPERIMENTAL

El sistema espectrofotométrico está constituido por un láser de Nd:Yag y lámpara de Hg, un fotomultiplicador de bajo ruido sensible al visible y ultravioleta, una fuente de alto voltaje, un fotómetro, un monocromador, un motor de pasos, un osciloscopio, un multímetro digital y una computadora personal tal y como se muestra en la Fig. 1. El control del sistema y la adquisición de los datos se realizan, simultáneamente, mediante un programa escrito en lenguaje BASIC.

**Fuentes de Luz:** Un láser de Nd:Yag (con sus armónicos) y lámpara de Hg [2,3].

**Fotomultiplicador:** Los fotomultiplicadores son los detectores más sensibles a la luz, y pueden ser usados para contar fotones a razón de 100 fotones por segundo, el aquí utilizado es el modelo RCA-1P21 con una ganancia típica de aproximadamente  $10^6$  sensible al UV y al visible en el intervalo de 300 a 630 nm.

**Fuente de alto voltaje:** El fotomultiplicador es alimentado por una fuente de alto voltaje variable Hewlett Packard 6525A DC Power Supply de 0-4000V a 0-50 MA.

**Fotómetro:** El fotómetro Recording Photometer Pacific 17, da lectura de la señal en forma analógica. El medidor tiene cuatro escalas: transmitancia, fotometría, luminiscencia y densidad óptica.

**Osciloscopio:** A fin de monitorear las señales provenientes del fotómetro, puede utilizarse un osciloscopio. En nuestro caso fue el Tektronix T922 15 Mhz.

**Multímetro Digital con Interfase RS-232:** Conectado en paralelo con el osciloscopio, se utilizó el Multímetro Radio Shack 38-RANGE con una interfase RS-232 conectada al puerto equivalente de una PC con procesador 386.

**Monocromador:** Dispositivo de análisis espectral Acton Research AM-505, con un arreglo óptico Ebert - Fastie con una rejilla de difracción de 150 líneas/mm.

**Motor de Pasos:** Es un dispositivo electro-mecánico cuya posición puede ser controlada por señales digitales. Para operar se requiere sólo de una fuente de voltaje en corriente directa y una secuencia de pulsos en sus bobinas. El motor de pasos controlado desde la PC a través del puerto paralelo (LPT1) acoplado al dial para mover la rejilla de difracción del monocromador.

**Programa:** El programa desarrollado además de controlar el motor de pasos, al mismo tiempo, lee la información del multímetro digital. Los datos son almacenados en un archivo para su posterior procesamiento. Contiene una función para graficar los datos, y otra subrutina para el procesamiento de operaciones aritméticas de los mismos.

La Fig. 1 describe el diagrama esquemático de conexiones y las Figs. 2a y 2b muestran algunos de los equipos anteriormente mencionados.

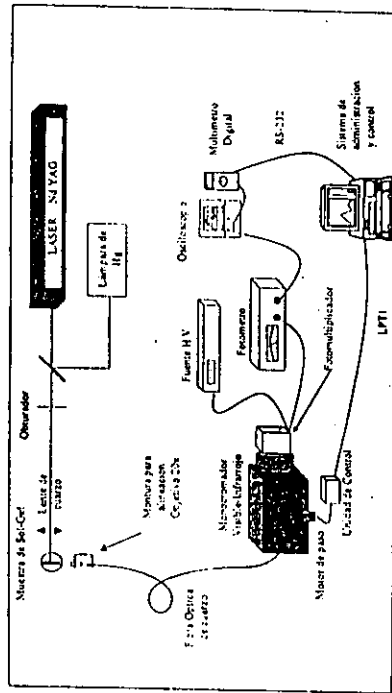


Fig. 1. Diagrama esquemático del sistema espectrofotométrico



Fig. 2a. Fotómetro, fuente de alto voltaje, osciloscopio y multímetro digital

Fig. 2b. Monocromador, fotomultiplicador y motor de paso con fuente de voltaje

3. RESULTADOS  
 La Fig. 3a muestra el espectro del Hg obtenido con el sistema espectrofotométrico aquí propuesto. La Fig. 3b muestra la regresión lineal  $R^2$  de las longitudes de onda de las líneas espectrales de Hg vs las lecturas del dial del monocromador. La gráfica obtenida permite localizar la longitud de onda para cualquier posición del dial. Una aplicación del sistema, fue la de hacer el análisis espectral de la fluorescencia de un material de SOL-GEL dopado con rodamina 6G, obteniéndose la fluorescencia comprendida en el intervalo de los 560-625 nm, similar al reportado en la literatura [4], Fig. 4.

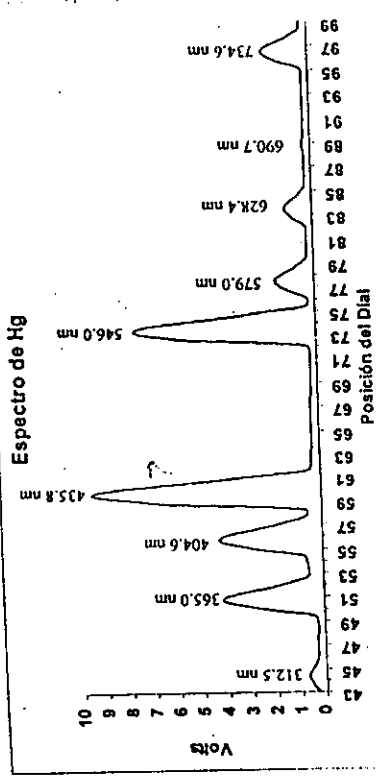


Fig. 3a Espectro de Hg

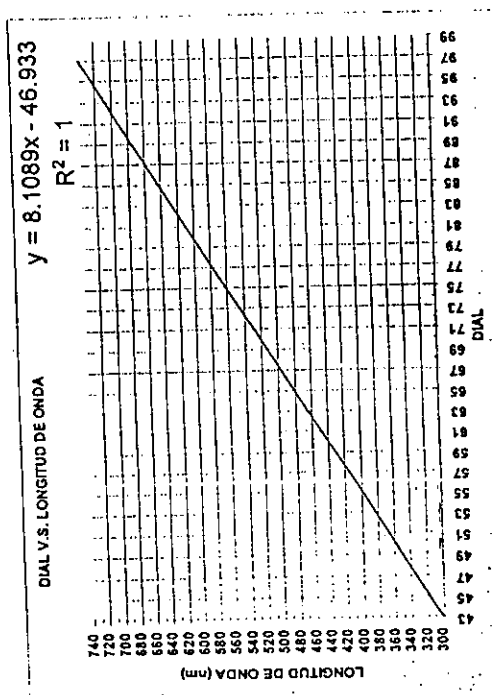


Fig. 3b Regresión lineal de la longitud de onda del espectro de Hg v.s. la lectura del dial del monocromador

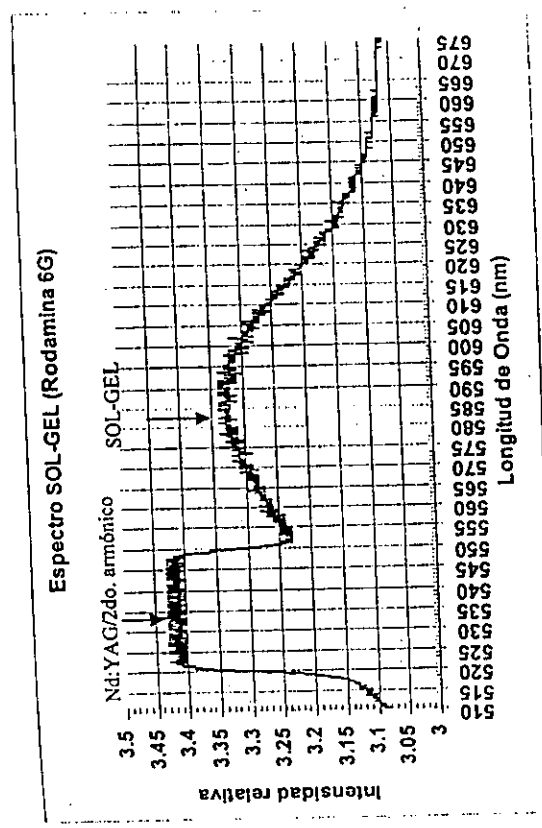


Fig. 4. Espectro del 2do armónico del Nd:YAG y de una muestra de SOL-GEL dopada con Rodamina 6G irradiada con este láser.

Los resultados de la calibración son satisfactorios, al comparar los espectros registrados con un monocromador de vacío automatizado Acton Research VM-505, la localización de las líneas espectrales principales muestra una diferencia menor a 0.2 nm [2].

La resolución del movimiento del motor puede aumentarse usando circuitos electrónicos dedicados o elementos de programación, para ajustar la rotación del mecanismo de la rejilla de manera más fina, la adquisición de los datos puede hacerse a través de un convertidor analógico a digital de 10 o 12 bits de resolución, aumentando de manera significativa la precisión de los voltajes leídos. Los resultados pueden mejorarse usando una señal de sincronía para el osciloscopio (trigger), también pueden agregarse subrutinas o funciones que procesen de manera más eficiente la información obtenida; correlaciones, transformaciones, gráficoado, etc.

#### 4. CONCLUSIONES

Al sistema espectrofotométrico es posible implantarle un sistema automático de adquisición de datos, e incluso un elemento de instrumentación virtual, pues el control del movimiento de la rejilla se hace a través de la PC sin la intervención del usuario. Para aumentar el número de datos se requeriría de perfeccionar el programa y aumentar la velocidad de adquisición. Esto último es posible con una inversión mínima en componentes electrónicos y algunas horas de programación. Dadas las necesidades y con frecuencia pocos recursos disponibles en los laboratorios, la opción aquí presentada es una buena alternativa ya que el costo del sistema espectrofotométrico presentado, es económico y versátil, por lo que es una alternativa instrumental para la adquisición y procesamiento de datos en las aplicaciones de espectrofotometría láser [5].

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Agustín Muhlia del Instituto de Geofísica de la U.N.A.M. por la ayuda con el sistema controlador del motor de pasos. Este trabajo recibió el apoyo del CONACYT: proyecto clave:4480-A9406 y de la DGAPA: proyecto IN104597. El equipo con el que se realizó el presente trabajo fue adquirido por UNAM-BID, proyecto No. 95-B3-L-0236.

#### 6. REFERENCIAS

1. V. Garcés, *Medición de la densidad óptica de tejidos humanos por medio de técnicas espectroscópicas*. Tesis de licenciatura en física, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., (México, D.F.) 27-31, (1993).
2. B. Gutierrez, M. Noguéz y R. Ortega, *SOMI XI Congreso de Instrumentación*, "Calibración espectral de lámparas de UV", Editor G. Ruiz, (Morelia, Mich.), 512-516, (1996).
3. C. J. Román y R. Ortega, *SOMI XII Congreso de Instrumentación*, "Caracterización temporal de los pulsos ultracortos de un láser de Titanio:zafiro con un autocorrelador", Editor G. Ruiz, (San Luis Potosí, S.L.P), 579-582, (1997).
4. J. García, E. Ramírez, J. Mondragón, R. Ortega, P. Loza and A. Campero, "Photodegradation of Luminescence in  $\text{SiO}_2$  : RhB Gels Exposed to Yag:Nd Laser Pulses", *J. Sol-Gel Sciences and Technology*, 13, 657-661 (1998).
5. A.A. Rodríguez, Tesis de maestría en ciencias (física) U.N.A.M. *En proceso*.