



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

00381
7

INSTITUTO DE FISICA

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES DE MATERIALES SOL-GEL: LA IMPORTANCIA DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN EL COEFICIENTE ELECTRO-OPTICO Y EN LA FOTOCONDUCCION"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A E L

M. en C. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA

29548!

ASESOR: DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO



posgrado en ciencias fisicas unam

MEXICO, D.F.



posgrado en ciencias fisicas unam

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos.

Antes que nada, Gracias a Dios....por fin terminé.

Por supuesto agradezco todo el quehacer, la motivación y el apoyo de mi asesor, Dr. Jorge García Macedo. Que los retos por venir nos permitan seguir trabajando juntos.

Agradezco el apoyo técnico y humano prestado por los Sres. Miguel Bustos, René Preza, Fís. Francisco Fernández Escobar, Edgar Méndez Moreno, M. En I. Domingo Rangel, M. en C. Jesús Lara y M. En I. Alejandro Castañeda Miranda en el diseño y la construcción de los diversos dispositivos utilizados en este trabajo. Especial atención a Fabián y Yanalté por su simpatía y su apoyo en el Comité Académico.

Agradezco a CONACYT y DGEP por el apoyo económico dado durante estos años.

Doy gracias al IFUNAM(+FATA) por la infraestructura, el saber, la experiencia y las amistades que me hacen sentir más que orgulloso de decir dónde y con quiénes me formé.

Por supuesto gracias a la UNAM, no sólo institución académica, sino también escuela de vida, el cristal que siempre me mostró más de un aspecto de la realidad. ¡Ah!, esas huelgas...

Agradezco la riqueza brindada a este trabajo por las oportunas críticas hechas por mi Comité de Revisión, constituido por los Dres. Jorge García Macedo, Emmanuel Haro Poniowski, Carlos Treviño Palacios, Luis Mochán Backal, Rufino Díaz Uribe, Cecilia Noguez Garrido y Víctor Castaño Meneses. También agradezco al Dr. Rafael Barrio Paredes la lectura y los comentarios sobre este trabajo.

Bien sur, il faut aussi remercier a l'Institut d'Optique, au groupe d'Optique non linéaire, et á l'École Polytechnique, surtout aux M. Yves Lévy et Frédéric Chaput. Sa connaissance et son savoir faire m'ont donné une des plus grandes expériences de ma vie. Tout á fait, je remercie á mon ami Bruno Darracq, son exemple m'a montré qu'il n'y a pas de limites dans la recherche.

Dedicatorias.

A mi abuelita Amparo, in memoriam.

A mis padres, Rosa y Jesús, este fruto, este logro es de ustedes, por su diario ejemplo para jamás rendirme.

A mis hermanas, Vane, Kari y Gabi, por su apoyo, su amor y todas sus ironías (y por supuesto, no dejo de mencionar a mis cuñados y su humor, gracias Chava y Abraham).

A mis abuelos, Efrén y Margarita, por todo su amor incondicional y todo lo que son ustedes.

Tíos, siempre gracias Efrén, Laura y Gabriel (Lily incluida), a ustedes les debo más de una cosa aprendida en esta vida.

A mis primos y sobrinos, su niñez siempre me permitirá mostrar la mía.

A ti, amorcito corazón, Rocío de mi alma, pollitita, por nuestro futuro siempre juntos. Te amo, nunca lo olvides.

A la familia Valdés Latapí, gracias de corazón por hacerme sentir parte de su maravillosa familia.

A la Sra. Judith y a su hijo Aleph, por su hogar y su amistad durante estos últimos meses, su apoyo fue fundamental, gracias.

A mis amigos, Fede, Rosario, Benji, Lizette, Marquitos, Alethia, Iván, Gwen, Alan, y tantos que por espacio no menciono. Mais il faut ne pas oublier ici á Mamapipo et tous les cathaphyles (Laurent surtout): Philippe, mon frère, un grand merci pour ton amitié.

A la vida, por tantos y tantos obstáculos que tanto me enseñaron...

Indice.

Indice.....	1
Resumen.....	4
Introducción.....	5
Capítulo 1. Desarrollo Teórico.....	7
1. El Proceso sol-gel.....	7
1.1. Principios.....	7
1.2. Materiales sol-gel organo-minerales.....	11
1.3. Preparación sol-gel.....	13
2. Óptica no lineal: ecuaciones fundamentales.....	15
3. Breve teoría de la orientación.....	18
4. Interacciones intermoleculares.....	20
5. Técnicas de orientación.....	27
5.1. Orientación por campo eléctrico con control de la temperatura (Orientación termo-asistida).....	28
5.1.1. Técnica Corona.....	28
5.1.2. Técnica por electrodos.....	29
5.2. Orientación fotoasistida.....	29
5.3. Orientación completamente óptica.....	29
6. Sondas de la orientación inducida.....	30
6.1. Espectrometría.....	30
6.2. Medición de los coeficientes no lineales.....	31
6.2.1. Sonda de segundo armónico.....	33
6.2.2. Sonda electro-óptica.....	35
7. Fotoconducción y efecto fotorrefractivo.....	42
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	52
1. Técnica Corona.....	52
2. Técnica por electrodos.....	54
3. Espectrometría.....	55
4. Generación de segundo armónico.....	55
4.1. Dispositivo experimental.....	56
4.2. Obtención de datos.....	57
4.3. Problemas ligados a la resonancia implicada en las medidas y a la absorción del haz armónico.....	58
4.4. Medida de los coeficientes no lineales.....	59
5. Técnica Teng.....	62
5.1. Dispositivo Experimental.....	62
5.2. Principio de medida: modelo simplificado. Proceso-tipo de medición.....	63
5.3. Problemas ligados a descargas eléctricas.....	65
6. Técnica de reflexión simple.....	66

7. Fotoconducción.....	68
8. Muestras estudiadas.....	70
9. Experimentos realizados.....	71
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	73
1. Optimización de procesos.....	73
1.1. Técnica Corona.....	73
1.2. Técnica de orientación por electrodos.....	76
2. Estudio de la respuesta óptica con respecto al control de la concentración de reticulante TEOS.....	79
2.1. Comportamiento de la absorción.....	80
2.2. Comportamiento de la señal armónica durante el proceso de orientación.....	81
2.3. Relajación térmica de la señal armónica sin campo aplicado.....	83
3. Estudio de la respuesta óptica para el control de la concentración del cromóforo no lineal con respecto al carbazol para una concentración de TEOS constante.....	86
3.1. DR1.....	87
3.1.1. Absorción.....	87
3.1.2. Segundo armónico.....	89
a) Eficiencia de orientación.....	89
b) Relajación térmica sin campo aplicado.....	90
3.1.3. Coeficiente electro-óptico.....	92
3.2. MM42.....	94
3.3. MM52.....	97
3.4. MM59.....	97
3.5. Resumen Molecular.....	97
4. Fotoconducción.....	99
Futuro y perspectivas.....	102
Conclusiones.....	104
Optimización de procesos.....	104
Control de la concentración de TEOS.....	104
Control de la concentración del cromóforo respecto al carbazol.....	105
Fotoconducción.....	106
Montaje experimental.....	106
Conclusiones finales.....	106
Anexos.....	108
Anexo 1. Óptica no lineal: diversos enfoques teóricos.....	108
1. Introducción.....	108
2. Oscilador armónico y gas de electrones libres.....	110
3. Desarrollo formal de las susceptibilidades no lineales.....	113
4. Otros enfoques en el cálculo de las susceptibilidades no lineales.....	120

Anexo 2. Teoría de la orientación.....	125
Anexo 3. Generación de segundo armónico.....	132
1. Modelo simplificado.....	133
2. Modelo riguroso.....	137
3. Medición de d.....	138
Anexo 4. Medición del coeficiente electro-óptico.....	141
1. Técnica Teng.....	141
1.1. Modelo simplificado.....	142
1.2. Modelo riguroso.....	144
1.3. Aplicación al cálculo de los coeficientes electro-ópticos.....	148
2. Técnica de reflexión simple.....	149
2.1. Principio.....	149
2.2. Modelo simplificado.....	150
2.3. Modelo riguroso.....	151
2.4. Medida de los coeficientes electro-ópticos.....	152
2.5. Ejemplos de ajuste.....	153
Anexo 5. Artículo.....	155
Bibliografía.....	166

RESUMEN.

En los últimos años se han encontrado respuestas ópticas no lineales muy importantes en materiales poliméricos y del tipo sol-gel. Los valores de estas respuestas son comparables a las encontradas en cristales. Estos nuevos materiales contienen moléculas orgánicas incorporadas como huéspedes o injertadas químicamente en la matriz del material. Presentan además varias ventajas sobre los cristales. Sin embargo, requieren un gran trabajo de mejoramiento a nivel molecular. Por ejemplo, el diseño de nuevas moléculas con una gran figura de mérito, dependiendo del tipo de respuesta buscada. Asimismo, se encontró recientemente en polímeros que las interacciones intermoleculares, las cuales dependen de la concentración molecular, tienen un fuerte efecto en la respuesta óptica no lineal del material. Esto no ha sido investigado en lo absoluto en sistemas sol-gel. En este trabajo, se utilizó el método sol-gel para preparar películas delgadas híbridas orgánicas-inorgánicas con diferentes cromóforos con respuesta óptica no lineal injertados en la matriz sol-gel. Con el objetivo de romper la centrosimetría inicial del material y tener una respuesta óptica no lineal de segundo orden lo más alta posible, se optimizó el proceso de orientación de los cromóforos a través de la técnica Corona y de la orientación por electrodos. Mediante el control de las interacciones intermoleculares a través del control de la concentración del cromóforo y el control de la concentración de TEOS (Tetraethoxisilano), se obtuvo un coeficiente electro-óptico de 13.4 pm/V en 633 nm para el azo-cromóforo clásico DR1 y un coeficiente electro-óptico de 48 pm/V en 833 nm (completamente fuera de la banda de absorción) para un nuevo cromóforo con una estructura molecular optimizada. De igual forma, el estudio de la respuesta óptica no lineal en función de la concentración molecular, permitió corroborar la dependencia encontrada previamente en polímeros. Por último, en la búsqueda de un material sol-gel con una respuesta fotorrefractiva, la incorporación en estos materiales de moléculas fotoconductoras como el Carbazol, permitió estudiar la respuesta fotoconductoras del material como función del tiempo de orientación de los cromóforos, encontrándose en general una mayor conducción superficial para un mayor tiempo de orientación.

Introducción.

La búsqueda de nuevos materiales competitivos y con bajos costos de fabricación, ha sido en los últimos años de gran interés para la fabricación de componentes pasivos (guías de onda en dos dimensiones, acopladores, etc.) y activos (moduladores, dobladores de frecuencia, etc.). Esta búsqueda es de gran importancia para responder a la demanda creciente de las telecomunicaciones por vía óptica. En este contexto, los materiales plásticos, a base de polímeros orgánicos o híbridos (materiales sol-gel), se vuelven cada vez más una solución complementaria a los materiales inorgánicos (cristales) utilizados hasta ahora: la flexibilidad de su procedimiento de fabricación (comparada con las técnicas de crecimiento epitaxial), asociada a la riqueza de la ingeniería molecular, les han permitido colocarse hoy en día como serios candidatos para la realización de memorias ópticas o de moduladores electro-ópticos de alta velocidad.

Esta tesis se inscribe en el estudio y la optimización de materiales sol-gel híbridos orgánicos-inorgánicos para la óptica integrada. En este trabajo se mostrará principalmente que una elección adecuada de la pareja molécula activa (orgánica)-matriz (inorgánica), derivada de la comprensión de los mecanismos de interacción entre estas dos entidades, permite la realización de componentes activos o pasivos en estructuras de guía de onda. El interés se centra sobre los movimientos moleculares que deben ser provocados para darle al material la propiedad deseada, tomando en cuenta el efecto de las interacciones intermoleculares sobre dichos movimientos. Esto es, para obtener un material electro-óptico, es necesario orientar a las moléculas activas con el fin de romper la centrosimetría inicial del material. Dicha orientación puede verse afectada si las moléculas interactúan demasiado entre sí. Las moléculas han sido previamente optimizadas dándoles un gran momento dipolar, μ , y una gran hiperpolarizabilidad, β . La orientación se lleva a cabo aplicando al material un campo eléctrico estático. Los estudios de las dinámicas de orientación, de relajación térmica y de estabilidad térmica del orden inducido, permiten obtener los parámetros clave que rigen la eficiencia de los mecanismos de orientación, con respecto tanto al material, como a las técnicas de orientación usadas. Se mostrará como los resultados obtenidos han permitido la implementación de una nueva estrategia supramolecular (elección de la matriz y de la concentración molecular) destinada a convertir, de la forma más eficiente posible, las elevadas no linealidades moleculares, obtenidas gracias a la ingeniería molecular, en fuertes no linealidades macroscópicas de películas delgadas. De esta forma se cumplirá con el objetivo de tener un material sol-gel con una gran respuesta electro-óptica.

Por otro lado, la excelente fotosensibilidad de los materiales fotorrefractivos, que les da un fuerte potencial para el almacenamiento óptico de datos, así como para el acoplamiento de ondas o la conjugación de fase, han propiciado la búsqueda de nuevos materiales presentando esta propiedad. Con el objetivo de obtener un material fotorrefractivo sol-gel eficiente, es decir, simultáneamente electro-óptico y fotoconductor, también se estudian en esta tesis las propiedades de fotogeneración y de transporte de carga de este tipo de materiales.

En esta tesis doctoral se presenta en el capítulo 1 el formalismo teórico necesario para entender cada fenómeno estudiado. En dicho capítulo se abordan el proceso sol-gel, las ecuaciones fundamentales de la óptica no lineal y de la teoría de la orientación, la cual conduce a entender la relevancia de las interacciones intermoleculares sobre la respuesta electro-óptica del material. También se muestran las principales técnicas de orientación

molecular y la medición de los coeficientes no lineales mediante la sonda electro-óptica y la sonda de segundo armónico, y por último, la teoría concerniente al efecto fotorrefractivo y al fenómeno de fotoconducción.

En el capítulo 2 se muestra el desarrollo experimental que incluye los montajes experimentales de las técnicas de orientación (Corona y por electrodos), de las diversas sondas de orientación (espectrometría, generación de segundo armónico y efecto electro-óptico) y de fotoconducción. También se muestran los diversos problemas ligados a cada medición, así como las muestras estudiadas y los experimentos realizados en el curso de este trabajo.

Por último, en el capítulo 3 se muestran y discuten los resultados obtenidos en la optimización de los procesos de orientación, en el control de la concentración del agente reticulante de la matriz sol-gel, TEOS (Tetraethoxysilano), en el control de la concentración del cromóforo no lineal y en la fotoconducción. Por último se muestran el futuro y las perspectivas de este trabajo de investigación, así como las conclusiones del mismo. En los anexos finales se muestra un desarrollo más amplio y completo de la óptica no lineal, de la teoría de la orientación, y de dos de las sondas de orientación utilizadas: la generación de segundo armónico y el efecto electro-óptico. En el último anexo se muestra el artículo próximo a publicarse en *Optics Communications*.

Debe mencionarse que parte de esta tesis fue realizada en el Institut d'Optique Théorique et Appliquée, ubicado en Orsay, Francia, con el Dr. Yves Lévy dentro del grupo de Óptica no lineal del Laboratorio Charles Fabry de dicho Instituto en el marco de una estancia de investigación.

Capítulo 1. Desarrollo Teórico.

1. El proceso sol-gel.

1.1. Principios.

El proceso sol-gel es un método que permite fabricar sólidos inorgánicos amorfos (vidrios óxidos) a temperaturas tan bajas como la temperatura ambiente¹. Este método permite incorporar al material moléculas orgánicas con ciertas propiedades ópticas¹. Estos componentes orgánicos generalmente han sido estudiados en solución debido a su pobre estabilidad térmica, lo que ha impedido su incorporación en matrices óxidas tradicionales, esto debido a las altas temperaturas de procesamiento involucradas en la fusión de dichas matrices. Así mismo, el proceso sol-gel es un proceso de alta pureza que permite lograr materiales de gran homogeneidad, además de ser adaptable para producir películas, fibras o piezas gruesas¹. Obviamente estas características han atraído la atención hacia este método, puesto que abre la posibilidad de fabricar materiales a bajo costo, con propiedades ópticas casi bajo pedido. De esta forma, buscando aplicaciones en óptica no lineal, desde principio de los años 80, se ha incrementado la investigación de geles de sílice dopados con colorantes orgánicos. Como ejemplo pueden citarse la elaboración de medios amplificadores sólidos de láseres de colorante², de materiales transparentes saturables para la limitación óptica³, de materiales presentando el efecto Kerr óptico⁴, o de materiales presentando la generación de segundo armónico⁵.

Con el proceso sol-gel se fabrica un polímero inorgánico por medio de reacciones químicas simples a temperaturas entre 20 y 150 °C. La síntesis es efectuada a partir de alcóxidos del tipo $M(OR)_m$, donde M puede ser un metal como Titanio o Circonio, o puede ser Silicio y R es un grupo orgánico alkilo C_nH_{2n+1} . Otro dato interesante que añade interés a este proceso es el hecho de que estos precursores existen para una gran variedad de metales y no metales, pudiendo ser líquidos o sólidos. En este último caso, la mayoría son, además, solubles en solventes comunes. Por lo tanto se presenta la atractiva posibilidad de preparar mezclas homogéneas de monómeros (precursores) o de oligómeros de acuerdo a la propiedad óptica buscada del material.

Las reacciones químicas simples que dan lugar a un gel, se inician cuando los precursores son puestos en presencia de agua: primero se observa la hidrólisis de los grupos alcoxi, seguida de la polimerización por condensación de los productos hidrolizados, que conduce lentamente a la gelación del sistema. Este proceso se divide en los pasos mostrados en el esquema de la figura 1, los cuales se explican a continuación de forma breve para el óxido de silicio puesto que en esta tesis sólo se trabajó con dicho compuesto. En general, el procedimiento es parecido para otros elementos.

1. Formación de la solución (o reacción química). Para el óxido de silicio, SiO_2 , se utiliza como metal alcóxido el Tetraetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$, mejor conocido como TEOS. La solución se forma mezclando el TEOS con agua y etanol, que es un solvente común a ambos. En esta etapa dan comienzo las reacciones de hidrólisis y la polimerización por condensación.

2. Gelación (Transición sol-gel). La viscosidad aumenta hasta que la solución deja de fluir. El tiempo de gelación es sensible a la química de la solución y a la naturaleza de la especie polimérica. La transición sol-gel es irreversible aunque muestra una dependencia

con el volumen inicial de la preparación. Las reacciones de hidrólisis y condensación continúan.

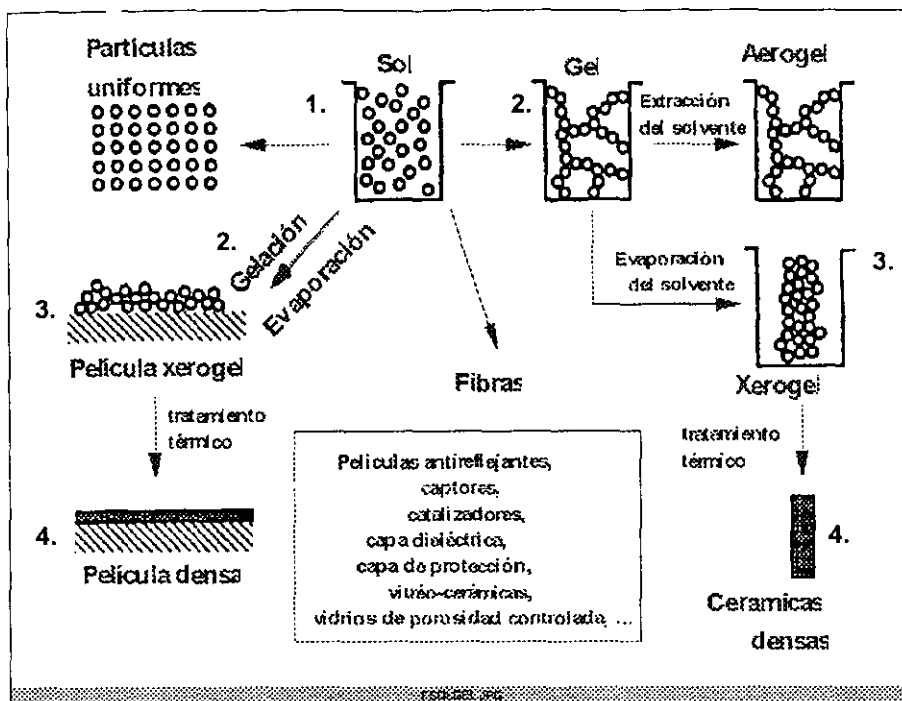


Figura 1. Esquema Sol-Gel.

3. Envejecimiento y secado del gel. El término de *envejecimiento* se aplica a los procesos de cambio en la estructura y propiedades del gel. Estos procesos pueden ser condensación, disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros o transformaciones de fase dentro de la fase sólida o la fase líquida. El proceso de *secado* significa precisamente la eliminación de la fase líquida; se lleva a cabo mediante la evaporación a baja temperatura. Cuando esta evaporación se impide, el secado es retardado dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. Estos cambios pueden ser sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del solvente), incremento en el tamaño del poro y reducción del área superficial por disolución y precipitación, incremento en la conectividad de la red del gel (polimerización por condensación) o segregación (cristalización o separación de fase). En general, en esta etapa hay una considerable pérdida de peso y encogimiento debido a que, durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por el extendimiento del líquido para cubrir el gel sólido existente, le imparten una tensión compresiva a éste; a medida que ésta es mayor que la fuerza de la red, provoca que el gel se contraiga tan rápido como se evapora líquido. El control de esta etapa es crítico en la obtención de piezas monolíticas sin fracturas, normalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente y en atmósferas confinadas. El gel final ya seco es llamado xerogel.

4. Densificación (Transición gel-vidrio). Para producir un vidrio a partir del gel seco se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente, para remover las partículas volátiles que permanecen en el gel y para eliminar su porosidad. Las altas temperaturas involucradas en esta etapa generalmente destruyen cualquier molécula orgánica incorporada. Debido a lo anterior la densificación no se llevó a cabo para los materiales usados en este trabajo.

Las reacciones de hidrólisis y condensación serán descritas con más detalle en el caso del TEOS, dado que éste corresponde a un sistema modelo para los materiales sol-gel, y que en este trabajo se estudiaron solamente precursores del tipo alcoxisilano.

a) **Hidrólisis.** Esta es la primera reacción sobre los grupos alcoxi del precursor. El agua introducida en una solución alcohólica de TEOS hidroliza los grupos etoxi en grupos silanoles y un producto del etanol (fig. 2). Esta reacción puede ser catalizada en medios básicos o en medios ácidos, su velocidad de reacción es mínima a un pH de 7 como lo muestra la figura 3.

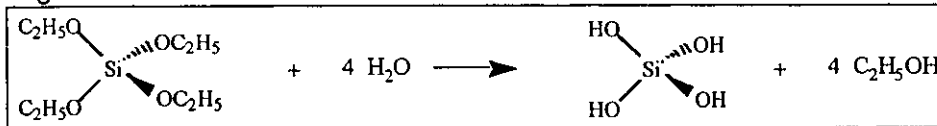


Figura 2. Esquema reactivo de la hidrólisis del Tetraetoxisilano.

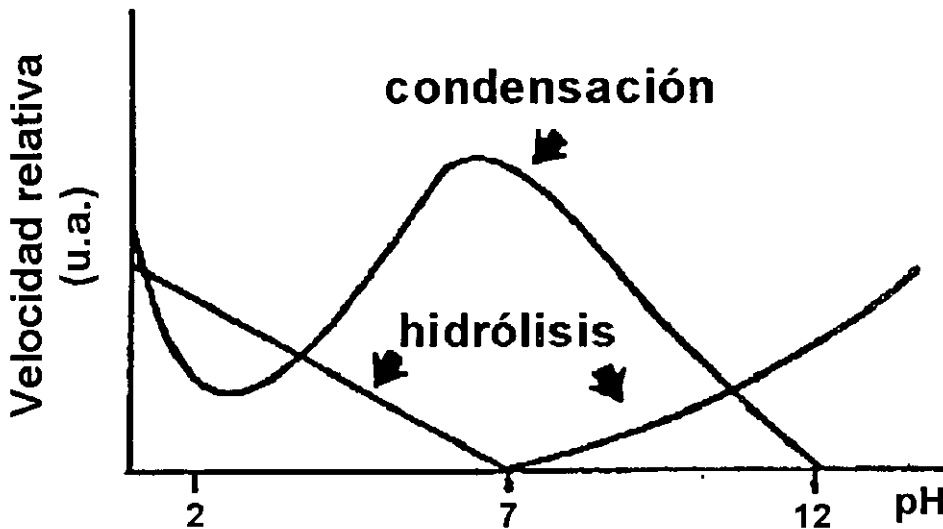


Figura 3. Dependencia de la hidrólisis y de la condensación del TEOS en función del pH.

b) **Condensación.** Esta reacción forma un puente siloxano y libera una molécula de agua (fig. 4). También puede darse entre un grupo etoxi y un grupo silanol para formar un puente siloxano y liberar una molécula de etanol. Estos puentes siloxanos son las unidades básicas del polímero inorgánico. Para el TEOS la reacción de condensación presenta una velocidad mínima para un pH entre 2 y 3 (fig. 3). Para pH's más altos la reversibilidad de la reacción puede volverse un factor importante. Para un precursor R'-Si(OR)₃, donde R' es un grupo orgánico no hidrolizable, la velocidad mínima de condensación es desplazada hacia un pH de 4.

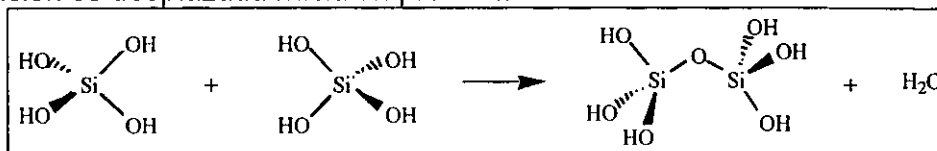


Figura 4. Esquema reactivo de la condensación de dos grupos silanol.

Si se considera la evolución del sistema en un medio ácido se puede observar lo siguiente. La hidrólisis es más rápida con respecto a la condensación. Esto hace que se libere la totalidad de monómeros de tipo silanol formándose así un polímero tridimensional. Primero se observa la formación de pequeñas partículas (unidades

poliédricas de algunas decenas de átomos) de un tamaño no mayor a un nanómetro. Enseguida la agregación de estas pequeñas unidades da lugar a la formación de aglomerados de baja densidad, que a su vez se agregan. Estos aglomerados se quedan en suspensión sin precipitarse: es lo que se llama sol. Progresivamente estos aglomerados van ocupando una fracción creciente del volumen hasta ocuparlo en su totalidad. La viscosidad se vuelve importante fijando el líquido: es la transición sol-gel. Macroscópicamente el sistema presenta una rigidez y una elasticidad de tipo sólido proveniente del gel. Este es sólido y, en la mayoría de los casos, transparente. Está constituido de una red polimérica de sílice que aprisiona al solvente restante y, eventualmente, aglomerados aún en solución. La etapa de darle forma al material comienza antes de la etapa de gelación. En medio básico la morfología de las especies químicas es diferente y el modo de crecimiento engendra estructuras compactas.

Como ya se ha señalado, la flexibilidad del proceso sol-gel permite darle al material final las más diversas formas. Entre éstas cabe resaltar a los monolitos (o materiales masivos que van de algunos mm^3 a algunas decenas de cm^3) y a las películas delgadas (que van desde algunos nanómetros hasta algunas decenas de micras de espesor).

Las películas delgadas se preparan a partir del sol. En este caso la evaporación del solvente es tan rápida que el paso del material por la etapa de gel es más bien conceptual. Los dos principales procedimientos para formar películas delgadas son los llamados "dip-coating" y "spin-coating" ilustrados en la figura 5. El primero consiste en sumergir y sacar al substrato en la solución de manera muy lenta, mientras que el segundo es principalmente un proceso de centrifugado sobre el substrato con control de la velocidad angular. La evaporación de casi todo el solvente se lleva a cabo enseguida del depósito sobre el substrato siguiendo cualquiera de las dos técnicas. Debido a esto la etapa de secado del material es mucho más corta que para los materiales masivos. Cabe señalar que en este trabajo se usó principalmente la técnica de depósito por centrifugado.

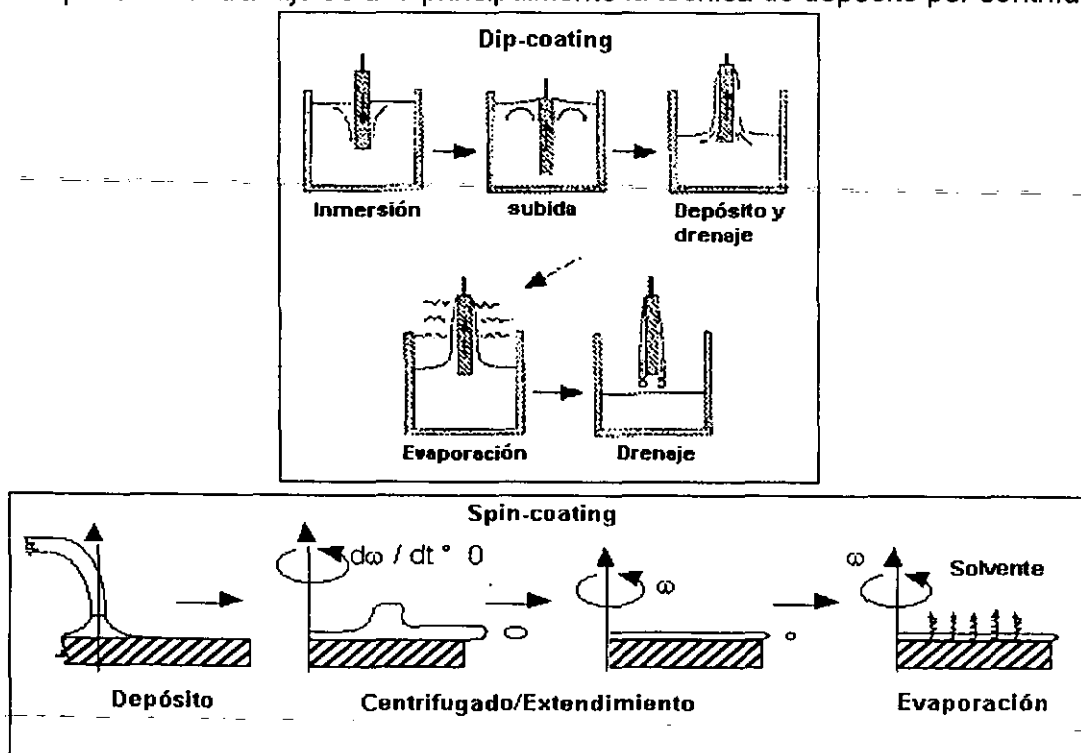


Figura 5. Procedimientos de "dip-coating" y "spin-coating".

1.2. Materiales sol-gel organo-minerales.

El hecho de que, en el procedimiento sol-gel, las principales reacciones químicas se llevan a cabo a temperatura ambiente, permite añadir partes orgánicas (cromóforos no lineales, por ejemplo) a la parte mineral sin que se degraden térmicamente. Estas partes orgánicas pueden ser insertadas directamente en la matriz como dopantes (huésped-visitado o "host-guest" en inglés), o pueden ser injertadas químicamente a la red polimérica (moléculas integradas o funcionalizadas a la red mineral). De esta forma se han desarrollado materiales compuestos con propiedades ópticas bien precisas, donde la parte orgánica y la parte inorgánica cohabitan conservando sus funciones tanto al nivel de la matriz como al nivel de los compuestos insertados. Es importante precisar que la parte orgánica de estos materiales híbridos puede ser definida por las moléculas orgánicas insertadas (ligadas químicamente o no a la red mineral), por los precursores de la matriz, o por ambos. En la figura 6 se muestran algunos grupos orgánicos que pueden hallarse en la matriz sol-gel. En esta figura debe subrayarse que la hidrólisis de los precursores alcoxisilanos trifuncionales (moléculas a), b) y c)) preserva el enlace Si-C. Como consecuencia, el grupo orgánico aportado por el átomo de silicio estará dentro de la red de sílice después de la etapa de secado.

Como se mencionó anteriormente, la etapa de secado de estos materiales se vuelve muy delicada por las fuerzas compresivas tan grandes que genera dentro de ellos. Una manera de disminuir la magnitud de estas fuerzas es dando grados de libertad suplementarios al polímero de forma que se adapte más fácilmente a tales fuerzas capilares. El usar precursores trifuncionales $R'-Si(OR)_3$ o bifuncionales $R'R''-Si(OR)_2$ (donde R' y R'' son grupos orgánicos hidrolizables) da a la red la flexibilidad necesaria para relajar

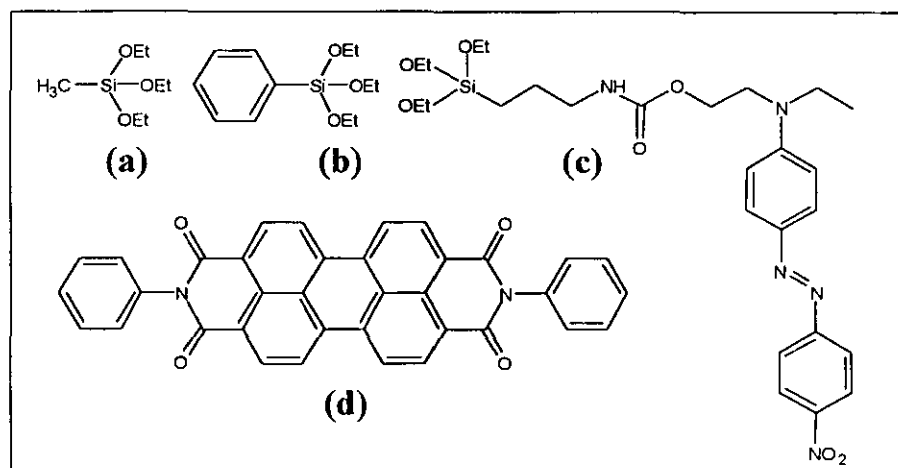


Figura 6. Ejemplos de grupos orgánicos dentro de la matriz sol-gel:

- Precursores para la preparación de la matriz organo-mineral: metiltrietoxisilano (a), feniltrietoxisilano (b).
- Molécula ópticamente activa funcionalizada (ligadura covalente con la red de silicato): DR1 (c).
- Molécula invitada sin ligadura covalente con la red de silicato: Molécula fluorescente de la familia de los perilenos (d).

de manera notable los procesos compresivos de la etapa de secado. De esta forma los materiales masivos se secan más rápido, y las películas, preparadas por centrifugado, son menos sensibles a los problemas de evaporación demasiado rápida del solvente. En

función de las propiedades requeridas de los materiales sol-gel utilizados en este trabajo, fue necesario utilizar, a un tiempo, precursores tetrafuncionales, trifuncionales e, incluso, bifuncionales. Estos serán presentados un poco más adelante. Enseguida se presentarán las principales características de los materiales organo-minerales huésped-invitado, así como de los materiales organo-minerales funcionalizados.

1. Materiales huésped-invitado. En este tipo de material, las moléculas orgánicas activas son insertadas en la matriz y presentan sólo una débil interacción con la estructura polimérica. No existen enlaces covalentes y sólo pueden observarse interacciones provenientes de enlaces de Van der Waals, de enlaces electrostáticos o de enlaces de puentes de Hidrógeno (figura 7). Desde un punto de vista práctico, normalmente estas moléculas dopantes se introducen en un sol hecho por catálisis ácida (liberación de todos los monómeros hidrolizados), que es posteriormente neutralizado añadiendo una base. Esta neutralización del sol favorece las reacciones de condensación y permite la protección química de la molécula dopante. El sol elaborado de esta forma se deposita ya sea sobre un sustrato para elaborar películas por centrifugado o por inmersión, o se vierte dentro de un molde para preparar muestras monolíticas de las más diversas formas^{2,6}. Las interacciones entre la matriz y la molécula "invitada", y por tanto las propiedades del material final, dependen de la elección del alcóxido. La utilización de un precursor tetrafuncional (por ejemplo el TEOS) sitúa a la molécula dopante en un medio más bien inorgánico (grupos silanol), que favorece los enlaces por puentes de Hidrógeno entre el polímero inorgánico y el dopante orgánico. Por el contrario el uso de un precursor trifuncional o uno bifuncional favorece que el medio sea más bien orgánico, debilitando al máximo el acoplamiento molécula-matriz. Esto es debido a que la superficie de los poros se halla tapizada con grupos orgánicos (metilo para la molécula a) de la figura 6, fenilo para la molécula b) de la misma figura), que limitan las interacciones químicas a enlaces débiles del tipo Van der Waals. Por otro lado, aunque este tipo de preparación es, en principio, más simple, presenta sin embargo el

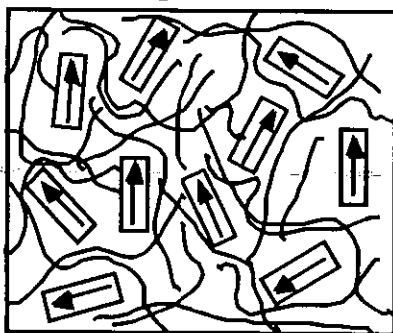


Figura 7. Esquema de una estructura organo-mineral en la cual las moléculas orgánicas (cromóforos no lineales) están incorporadas como moléculas invitadas.

inconveniente de limitar la tasa de dopaje a valores muy bajos cuando se toma en cuenta la poca solubilidad de ciertas moléculas en las matrices sol-gel. Además, más allá de una solubilidad límite, las separaciones de fase conducen al deterioro de la calidad óptica de las películas delgadas en particular. También se puede mencionar que en el caso de los materiales orientados mediante un campo eléctrico externo para la óptica no lineal cuadrática, la movilidad de los cromóforos se ve acentuada por la ausencia de enlace covalente con la red polimérica, esto provoca una relajación gradual de las moléculas y, por tanto, una pérdida de la orientación polar del material en el transcurso del tiempo.

2. Materiales funcionalizados o con moléculas injertadas. En este caso las moléculas son injertadas a la matriz. Esto se hace ligando las moléculas con enlaces covalentes a la red polimérica. Para lograrlo, las moléculas deben previamente estar dotadas de grupos alcoxi sobre el átomo de silicio, de forma que los grupos silanol resultantes de su hidrólisis participen en la formación de la estructura de silicato después de la condensación de las especies hidrolizadas. La parte activa de la molécula está ligada (por un enlace Si-C) al silicio vía un espaciador más o menos flexible. La utilización de un agente reticulante tri o tetrafuncional (metiltrietoxisilano o TEOS) permite aumentar la rigidez de la estructura que ya tiene unidades colgantes o insertadas en las cadenas poliméricas. La figura 8 ilustra lo anterior. La síntesis de la mayoría de los cromóforos funcionalizados hace uso de alcóxidos que poseen, por un lado, una parte alcoxisilano, y por otro, una función química reactiva que permite realizar las reacciones de síntesis orgánica. En este trabajo se usaron el (3-isocianatopropilo)trietoxisilano (ICPTEOS) y el (3-aminopropilo)trietoxisilano (APTES), cuyas fórmulas químicas son mostradas en la figura 9, para las reacciones de funcionalización. Con este tipo de preparación se logró incrementar la concentración de cromóforo dentro de la matriz. Además, el hecho de que las moléculas estén injertadas vuelve más difícil su relajación después de que la orientación polar ha sido llevada a cabo⁷.

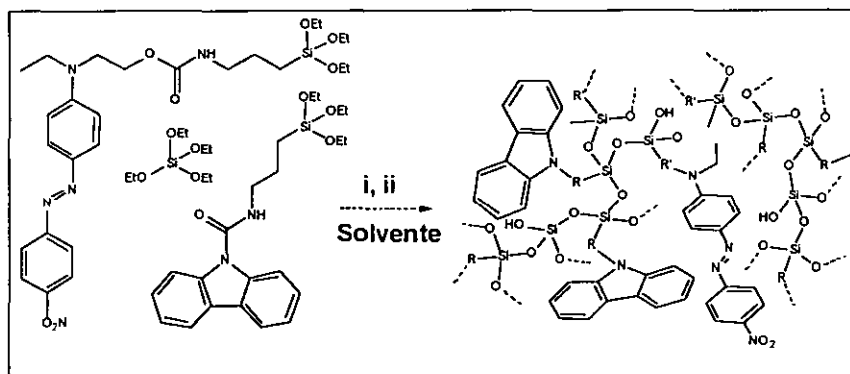


Figura 8. Ejemplo de estructura sol-gel con unidades injertadas.

- i. Agua acidulada.
- ii. Base, solvente: THF.

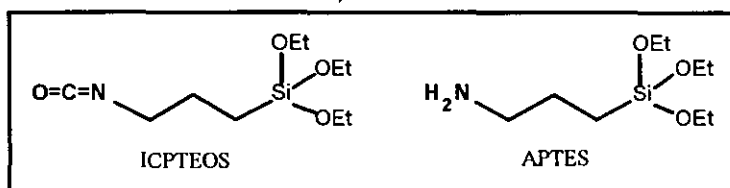


Figura 9. Alcóxidos funcionalizados poseyendo una función reactiva (en negritas): isocianato (para el ICPTEOS) y amina (para el APTES).

1.3. Preparación sol-gel.

De acuerdo a los objetivos de este estudio se usaron las siguientes moléculas orgánicas en la elaboración de los materiales sol-gel.

a) Moléculas para la fotoconducción. La molécula mas conocida de este tipo es el carbazol K, aunque también se utiliza la trifenilamina, ambas pertenecen a la familia de las moléculas fotoreductoras y tienen la función de transportar huecos dentro de la matriz sol-gel. Las unidades funcionalizadas formadas con esta moléculas son injertadas a la red

de sílice durante la elaboración de las matrices. La unidad funcionalizada utilizada en este trabajo es la del carbazol (SiK). Su estructura se muestra en la figura 10.

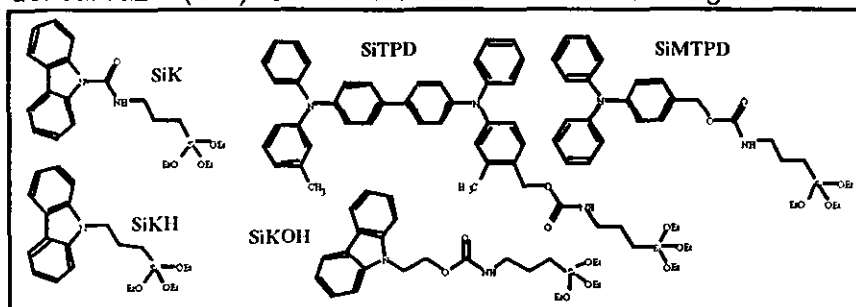


Figura 10. Alcóxidos funcionalizados con una unidad de carbazol o de trifenilamina.

b) Moléculas para la generación de segundo armónico y el efecto electro-óptico. Estas moléculas, mejor conocidas como cromóforos, son del tipo "push-pull", es decir, presentan un grupo donador y un grupo aceptor de electrones en sus extremos, que interactúan a través de un sistema conjugado. Generalmente presentan hiperpolarizabilidades cuadráticas y momentos dipolares con valores muy altos. El DR1 es la molécula más común de este tipo. También debe mencionarse que esta molécula fotoisomeriza, por lo que presenta dos formas estables: la forma *cis* y la forma *trans* (fig. 11). En este estudio se usaron, además del DR1, moléculas del tipo MMX sintetizadas en el Departamento de Química de la ENS-París por el equipo de la Dra. Mireille Blanchard. Estas moléculas se muestran en la figura 12 después de haber sido funcionalizadas.

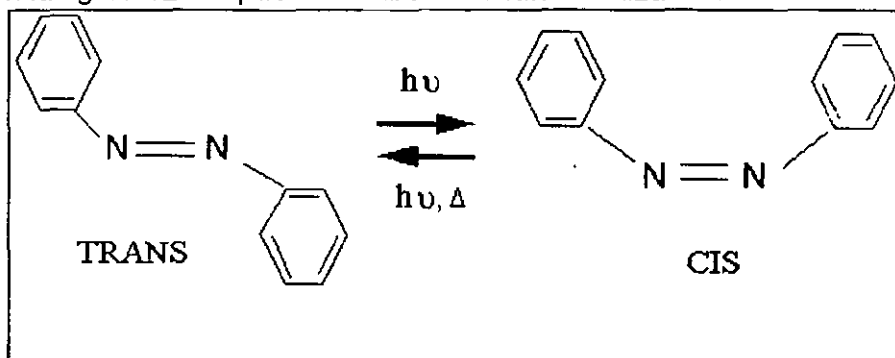


Figura 11. Reacción de fotoisomerización. Δ significa un aporte térmico.

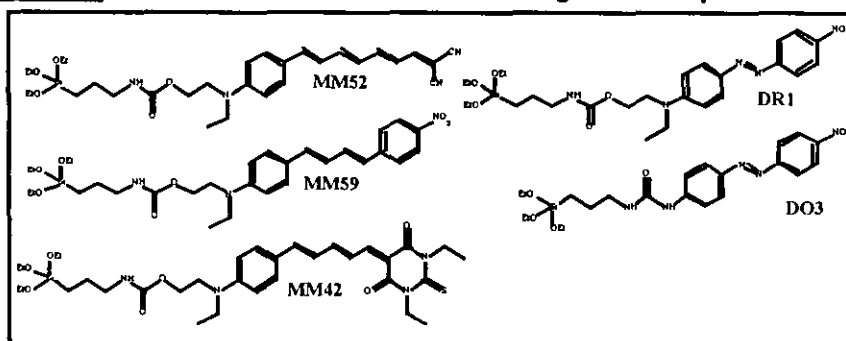


Figura 12. Alcóxidos funcionalizados con una molécula "push-pull".

Un procedimiento estándar de preparación de materiales sol-gel utilizando carbazol, DR1 y TEOS, sería el siguiente⁷. Primero se prepara la solución conteniendo los diferentes monómeros con las moléculas ya funcionalizadas. En este caso el solvente común es el tetrahidrofurano THF. La hidrólisis de los grupos alcoxi se realiza añadiendo

agua acidulada (pH=1) a la solución. Las relaciones molares DR1/TEOS/H₂O/THF con respecto al carbazol funcionalizado SiK son 1/5/28/47. Después de dos horas de hidrólisis y, en menor medida, de condensación, se incorpora una pequeña cantidad de piridina a la solución para neutralizar la acidez del medio y, por tanto, favorecer las reacciones de condensación. Antes de efectuar los depósitos sobre la platina giratoria bajo campana en flujo laminar se filtra el sol con un tamiz de 0.45 μm. El espesor de las películas, medido con la ayuda de un perfilómetro, dependió de la rapidez de rotación de los substratos (vidrio, vidrio+ITO, silicio, vidrio+oro) y de la viscosidad del sol que podía ser modificada añadiendo THF. Después de la etapa de depósito, las muestras son tratadas térmicamente (T>100 °C durante varias horas), por lo que se estaría hablando de materiales duros donde la tasa de condensación es elevada. La otra opción es dejar a las muestras en el estado de condensación fijado por las condiciones experimentales del depósito. En este último caso se estaría hablando de materiales frescos o blandos donde la tasa de condensación es débil. Es importante recordar que las reacciones de hidrólisis y condensación son reacciones térmicamente activadas. Cabe señalar que en este trabajo sólo se reportan los resultados obtenidos con los materiales duros, es decir, aquellos donde se aplicó un tratamiento térmico posterior al depósito de las muestras. En la figura 13 se muestra de manera esquemática el proceso de elaboración de las muestras anteriormente descrito.

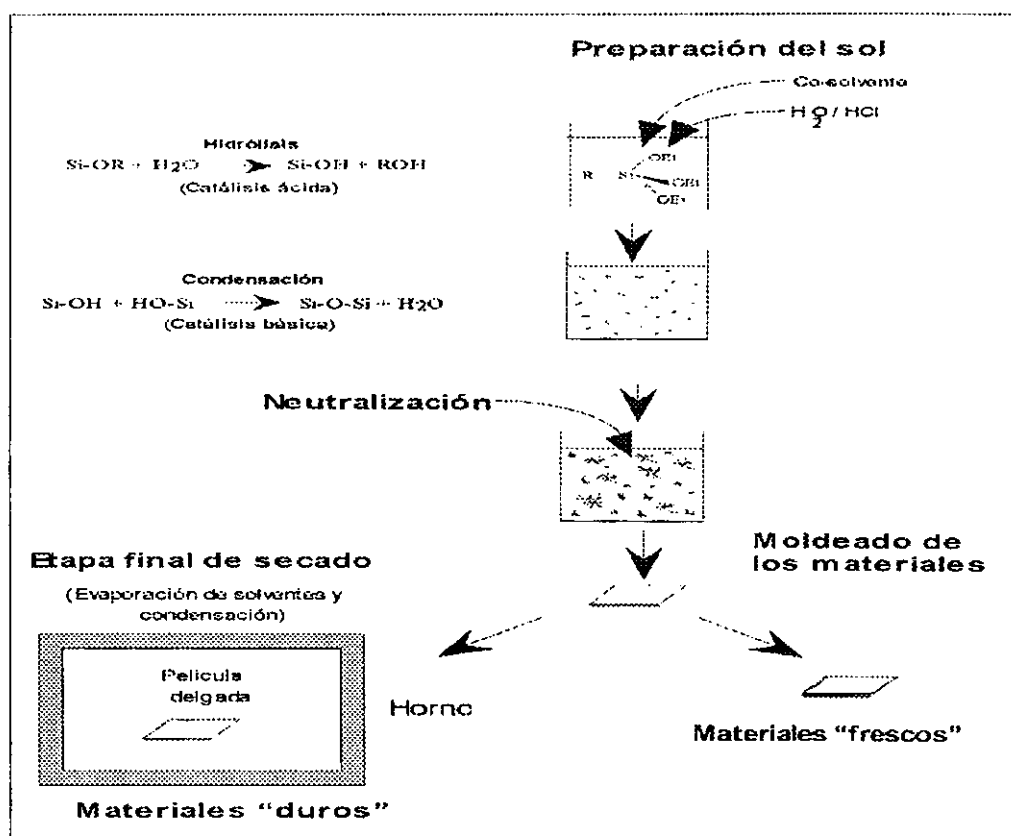


Figura 13. Esquema de preparación de los materiales estudiados.

2. Óptica no lineal: ecuaciones fundamentales⁸.

Si todos los fenómenos físicos fueran lineales, la física sería algo ya muerto y la vida estaría incompleta. Afortunadamente este es un mundo no lineal. Mientras los fenómenos

lineales le dan belleza a la física, los no lineales le dan pasión. En electricidad y magnetismo, existen efectos no lineales conocidos desde la época de Maxwell. Sin embargo, en la región óptica, es sólo con el nacimiento de la luz láser que los fenómenos electromagnéticos no lineales cobraron un auge que ha rejuvenecido, desde entonces, a la vieja ciencia de la óptica.

A continuación se presentan las ecuaciones fundamentales de la óptica no lineal utilizadas en este trabajo. Su desarrollo formal puede seguirse en el Anexo 1. Si se desea un desarrollo más detallado, pueden leerse las referencias indicadas en dicho anexo, sobre todo el libro de Y. Shen: "The principles of nonlinear optics".

Para poder mostrar y explicar los efectos ópticos no lineales, debe, forzosamente, partirse de las leyes que gobiernan los fenómenos electromagnéticos, esto es, de las ecuaciones de Maxwell para los campos eléctrico y magnético*:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\quad (1.1)$$

Como se muestra en el Anexo 1, de las ecuaciones de Maxwell puede derivarse la polarización eléctrica de un medio que, para el caso de una aproximación dipolar eléctrica y en el caso no lineal, se escribe como

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) + \dots \quad (1.2)$$

con $\mathbf{P}^{(0)}$ una eventual polarización permanente del medio, independiente de \mathbf{k} y ω , y

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \\ \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(2)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j, \omega = \omega_i + \omega_j) : \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j), \\ \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(3)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_l, \omega = \omega_i + \omega_j + \omega_l) : \\ &\quad \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j) \mathbf{E}(\mathbf{k}_l, \omega_l),\end{aligned}\quad (1.3)$$

y las susceptibilidades dadas por

$$\begin{aligned}\chi^{(n)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots + \mathbf{k}_n, \omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \dots; \mathbf{r} - \mathbf{r}_n, t - t_n) \\ e^{-i[\mathbf{k}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \omega_1(t - t_1) + \dots + \mathbf{k}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) - \omega_n(t - t_n)]} d\mathbf{r}_1 dt_1 \dots d\mathbf{r}_n dt_n.\end{aligned}\quad (1.4)$$

El comportamiento óptico no lineal de un medio cualquiera puede hacerse patente de manera muy simple. Por ejemplo, sustituyendo un campo eléctrico sinusoidal del tipo $E(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz)$ en la ecuación de la polarización (1.2), obteniéndose que ésta estaría entonces dada por

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots$$

Mediante las identidades trigonométricas apropiadas esta expresión se convierte en

* El desarrollo teórico de esta tesis se presenta en el sistema gaussiano, tanto en este capítulo como en los anexos.

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] + \dots \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) claramente muestra la aparición de nuevos términos en frecuencia debido a la polarización no lineal. El término de segundo orden da una contribución independiente de la frecuencia, así como una contribución en 2ω . La primera sugiere que si un material no lineal de segundo orden es debidamente irradiado, entonces podría medirse una polarización dc. Este fenómeno es conocido como rectificación óptica. El segundo término corresponde a una generación de segundo armónico. El término de tercer orden indica una respuesta a la frecuencia del campo óptico ω , así como una respuesta a 3ω , es decir, generación de tercer armónico. De esta manera se puede apreciar que los términos de orden par e impar, dan lugar a respuestas no lineales del material de tipos fundamentalmente diferentes.

En general, cuando se tiene materia condensada, y es necesario entonces considerar el campo local que surge de la interacción dipolo-dipolo inducida, la expresión para la polarización puede escribirse como

$$P_i(\omega) = N \{ \alpha^{(1)} [E_{loc}(\omega)]_i + \alpha_{ijk}^{(2)} [E_{loc}(\omega_1)]_j [E_{loc}(\omega_2)]_k + \dots = \chi^{(1)} E_i(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \dots \quad (1.6)$$

Para el caso de medios cúbicos o isotrópicos, las susceptibilidades lineal y cuadrática están dadas por

$$\chi^{(1)} = \frac{N\alpha^{(1)}(\omega)}{1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega)}, \quad (1.7)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \frac{N\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega)}{[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega)] [1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_1)] [1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_2)]},$$

y en general

$$\chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) = \frac{N\alpha^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n)}{[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega)] [1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_1)] \dots [1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_n)]} \quad (1.8)$$

Introduciendo la constante dieléctrica, la ecuación anterior se convierte en

$$\chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) = NL^{(n)}\alpha^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n), \quad (1.9)$$

con el factor de corrección de campo local, para la susceptibilidad no lineal de orden n , dado por

$$L^{(n)} = \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{3} \right] \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_1) + 2}{3} \right] \dots \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) + 2}{3} \right] \quad (1.10)$$

Cuando el campo es estático o de frecuencia muy baja, el factor de corrección se escribe como⁹

$$L^{(n)}(0) = \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{\epsilon^{(1)}(\omega)/\epsilon_s + 2} \right] \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_1) + 2}{\epsilon^{(1)}(\omega_1)/\epsilon_s + 2} \right] \dots \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) + 2}{\epsilon^{(1)}(\omega_n)/\epsilon_s + 2} \right] \quad (1.11)$$

donde ϵ_s es la constante dieléctrica estática.

En medios con otra simetría, la ecuación (1.9) aún puede ser verdadera. Sin embargo, el factor $L^{(n)}$ será una función tensorial complicada de $\varepsilon^{(1)}(\omega)$, $\varepsilon^{(1)}(\omega_1), \dots$, y $\varepsilon^{(1)}(\omega_n)$. En el caso de moléculas de forma elipsoidal¹⁰, el factor de corrección de campo local está dado por

$$L^{(n)} = [1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega) - 1)A] [1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_1) - 1)A] \cdots [1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_n) - 1)A] \quad (1.12)$$

Para el caso estático se tendría que

$$L^{(n)}(0) = \left[\frac{\varepsilon_s (1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega) - 1)A)}{\varepsilon_s + (\varepsilon^{(1)}(\omega) - \varepsilon_s)A} \right] \times \left[\frac{\varepsilon_s (1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_1) - 1)A)}{\varepsilon_s + (\varepsilon^{(1)}(\omega_1) - \varepsilon_s)A} \right] \cdots \times \left[\frac{\varepsilon_s (1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_n) - 1)A)}{\varepsilon_s + (\varepsilon^{(1)}(\omega_n) - \varepsilon_s)A} \right] \quad (1.13)$$

donde A es un parámetro que se deduce de

$$A = \left(\frac{abc}{2} \right) \int_0^\infty (x+a^2)^{-1/2} (x+b^2)^{-1/2} (x+c^2)^{-1/2} dx,$$

y a , b y c son el eje principal y los ejes menores del elipsoide, respectivamente.

3. Breve teoría de la orientación^{8,11,12}.

En esta sección se mostrarán de manera resumida los principales resultados del Anexo 2, para dar paso a las correcciones debidas a la interacción de los cromóforos con todo su entorno en la siguiente sección. Como se mostrará, esta interacción incluye las interacciones con otros cromóforos. Con estas correcciones se indicará el enfoque de este trabajo de tesis así como su aportación en el estudio y optimización de las propiedades ópticas no lineales en materiales orgánicos en general, y en materiales sol-gel (híbridos orgánicos-inorgánicos) en particular.

De acuerdo a la notación introducida al principio del Anexo 2, y bajo algunas consideraciones de simetría, también analizadas en el Anexo 2, es posible introducir el tensor \mathbf{d} , tal que $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$. Contando además la contracción de índices, los elementos independientes del tensor se reducen de 27 a 18, lo que permite reescribir $\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}\mathbf{E}$ como

$$\begin{pmatrix} P_1^{(2)} \\ P_2^{(2)} \\ P_3^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & \chi_{133}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{213}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & \chi_{323}^{(2)} & \chi_{313}^{(2)} & \chi_{312}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_1E_3 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

$$= 2 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_1E_3 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix}$$

Otras consideraciones de simetría, como las atribuibles al medio, o como la **conjetura de Kleinman**¹³ (ver Anexo 2 para detalles), permiten reescribir el tensor \mathbf{d} como

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.15)$$

con $d_{13}=d_{15}=d_{33}/3$, es decir, un sólo elemento independiente. Sin embargo, este resultado tiene algunos límites, siendo no cierto en general. Usualmente es cierto en el límite de campo de orientación débil. Debe señalarse que estas consideraciones de simetría dan como resultado que para un material centrosimétrico, es decir, que posee una simetría de inversión, se tiene que $\chi^{(2)}=0$. Debido a esto, si se desea observar un comportamiento óptico no lineal de segundo orden en un medio dado, éste debe ser no centrosimétrico. Por esta razón, en un medio amorfo, como polímero o sol-gel, debe inducirse una dirección preferencial permanente que rompa la centrosimetría del medio. En estos materiales, esto se logra generalmente orientando las moléculas introducidas en ellos mediante la aplicación de un campo externo, como se explicará en la sección 5.

Como también se muestra en el Anexo 2, todas estas consideraciones llevan a la introducción de una función de distribución orientacional, $B(\theta)$ ($B(\Omega)$ en general), de las moléculas en el ángulo sólido. Un desarrollo matemático de esta función permite introducir los llamados **parámetros de orden** del material (valores medios de los polinomios de Legendre), y escribir a los coeficientes de las susceptibilidades diferentes de cero en términos de ellos:

$$\chi_{11}^{(1)}(-\omega; \omega) = \chi_{22}^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{NL^{(1)}\alpha_{xx}(-\omega; \omega)}{3}(1 - A_2), \quad (1.16)$$

$$\chi_{33}^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{3}(1 + 2A_2).$$

$$\begin{aligned} \chi_{113}^{(2)}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2) &= \chi_{131}^{(2)} = \chi_{311}^{(2)} = \chi_{223}^{(2)} = \chi_{232}^{(2)} = \chi_{322}^{(2)} = 2d_{31} = 2d_{15} \\ &= \frac{NL^{(2)}\beta_{xxx}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)}{5}(A_1 - A_3) \\ &= \frac{NL^{(2)}\beta_{xxx}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)}{2}(\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle), \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} \chi_{333}^{(2)}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2) &= 2d_{33} = \frac{NL^{(2)}\beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)}{2}(3A_1 + 2A_3) \\ &= NL^{(2)}\beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)\langle \cos^3 \theta \rangle. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{1111}^{(3)}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \chi_{2222}^{(3)} = \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)}{7}\left(\frac{13}{8} - 2A_2 + \frac{A_4}{5}\right), \\ \chi_{1,2}^{(3)} &= \frac{\chi_{1111}^{(3)}}{3}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\chi_{1,3}^{(3)} = \chi_{2,3}^{(3)} = \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)}{7}\left(\frac{13}{6} + \frac{13A_2}{3} - \frac{4A_4}{5}\right),$$

$$\chi_{3333}^{(3)}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)}{7}\left(2 + 4A_2 - \frac{8A_4}{5}\right).$$

En esta última ecuación, ij significa toda permutación de los índices $ijij$.

De esta forma, también puede relacionarse el orden inducido en el material por el proceso de orientación con cantidades medibles del sistema, como la absorción lineal. En este caso, puesto que la susceptibilidad lineal sólo depende del **parámetro de orden lineal**, $A_2(=\rho)$, éste puede relacionarse con la absorción del medio de la siguiente forma¹⁴

$$A_2 = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}, \quad (1.19)$$

donde A_0 y A_{\perp} son la absorción antes y después de aplicar el proceso de orientación a la muestra, respectivamente. Dado que desde el principio (Anexo 1) se está considerando la aproximación dipolar eléctrica, y que las moléculas tratadas en este trabajo poseen un fuerte momento dipolar, físicamente se observa que, como las moléculas tienden a orientarse perpendiculares al plano de la muestra al aplicarse el campo de orientación, entonces $A_{\perp} < A_0$, puesto que la proyección del campo eléctrico externo sobre el momento dipolar de la molécula disminuye. Por lo tanto A_2 da una estimación indirecta de la no centrosimetría inducida en el material, y por tanto una estimación de la no linealidad, es decir de $\chi^{(2)}$, después del proceso de orientación.

4. Interacciones intermoleculares.

Como se mencionó, esta estimación indirecta de la no linealidad inducida se obtiene de un desarrollo matemático, sin tomar en cuenta en lo absoluto lo que está sucediendo realmente en el interior de la muestra, y que es descrito por la energía potencial de las moléculas. Aunque esto da una muy buena idea de la eficiencia de orientación de un tipo de muestras en particular, tiene la gran desventaja de no permitir saber que parámetros optimizar para mejorar dicha eficiencia. Esto hace necesario obtener una expresión para la energía potencial de las moléculas dentro de una matriz dada. Dentro de este contexto, el desarrollo más elemental de esta energía sólo toma en cuenta la interacción entre los dipolos y el campo de orientación, es decir,

$$U(\theta) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{loc} = -\mu E_{loc} \cos \theta, \quad (1.20)$$

donde $\mathbf{E}_{loc} = L^{(0)}(\omega=0)\mathbf{E}_{ext}$. Esta consideración lleva a que la no linealidad de segundo orden sea directamente proporcional al producto del momento dipolar μ y de la segunda hiperpolarizabilidad $\beta(\approx \beta_{zzz})$ ^{12,15} de la molécula estudiada. Durante mucho tiempo tal relación arrojó buenos resultados para concentraciones bajas de cromóforos con momento dipolar modesto. Esto causó que, como se vio en la sección anterior, uno de los esfuerzos principales dentro de la ingeniería molecular fuera la optimización de los parámetros microscópicos del cromóforo que dan lugar a sus propiedades ópticas no lineales, y precisamente han sido μ y β los blancos principales de esta área aún en los últimos años¹⁶. Sin embargo, conforme se fueron desarrollando nuevos cromóforos con valores muy altos de μ y β , se halló que el comportamiento no era el esperado, es decir, que la no linealidad no crecía conforme se aumentaba la cantidad de moléculas en el sistema, por el contrario se observó un efecto de saturación que fue atribuido a efectos de agregación. Esta hipótesis parecía explicar tal saturación en la mayoría de los casos¹⁷, hasta que Katz y colaboradores¹⁸ tuvieron que descartarla al hacer mediciones de la constante dieléctrica como función de la concentración molecular, suponiendo una descripción de la agregación en equilibrio¹⁹.

Todo lo anterior lleva a reconsiderar la energía potencial de un cromóforo dentro de una matriz dada. Esta energía sólo debe considerar las interacciones de las moléculas durante el proceso de orientación, y por tanto sólo debe expresar las fuerzas que actúan

sobre ellas. Esto obliga a considerar las posibles interacciones del cromóforo con su entorno, dividiéndose principalmente en tres casos: interacción del cromóforo con el campo local, interacción entre los cromóforos mismos, y la interacción del cromóforo con la matriz que lo contiene.

a) Interacción campo-cromóforo. La energía de interacción campo-dipolo, $U_0(\theta)$, se deduce de la fuerza ejercida por el campo eléctrico E_{loc} sobre el dipolo molecular, dando como resultado (considerando sólo los primeros términos):

$$U_0(\theta) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{loc} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{loc} \cdot \mathbf{E}_{loc} = -\mu E_{loc} \cos \theta - \frac{\alpha}{2} E_{loc}^2 \cos^2 \theta. \quad (1.21)$$

De forma general, el segundo término de U_0 , que caracteriza la interacción dipolo inducido-campo local, es despreciable comparada con el primero, que describe la interacción dipolo permanente-campo local. Esto se puede ver comparando el término $\alpha E_{loc}^2/2$ con μ para el caso del DR1, por ejemplo, tomando $E_{loc} \approx 100 \text{ V}/\mu\text{m}$, se tiene que $2\mu/\alpha E_{loc} \approx 150$. También es interesante hacer una estimación del campo eléctrico local necesario para contrabalancear la energía de agitación térmica kT . Considerando de nuevo al DR1, para una temperatura de polarización de 120°C , se necesita que $E_{loc} \approx 125 \text{ V}/\mu\text{m}$ para que $\mu E_{loc} \approx kT$. Esto explica la necesidad de aplicar campos eléctricos externos bastante grandes para orientar eficazmente a las moléculas.

b) Interacción cromóforo-cromóforo. Estas interacciones dependen no sólo de las propiedades microscópicas de las moléculas, sino también de las características del medio que las contiene (gas, líquido, polímero, cristal líquido, etc.). Suponiendo que a una temperatura de polarización ordinaria ($\approx 120^\circ\text{C}$), el material puede ser considerado como un líquido más que como un sólido, estas interacciones se pueden describir usando el modelo desarrollado por London²⁰. También se pueden considerar las interacciones por pares entre cromóforos vecinos²¹, que son responsables de la formación de agregados del tipo J o H²², que generalmente afectan la orientación deseada de las moléculas. Todo el tratamiento aquí considerado, toma en cuenta la orientación relativa de los cromóforos, y por tanto, la forma del mismo, es por esto que se introduce la matriz de cambio de marco de referencia entre dos cromóforos, $\mathbf{M}(\phi)$, en la figura 14.

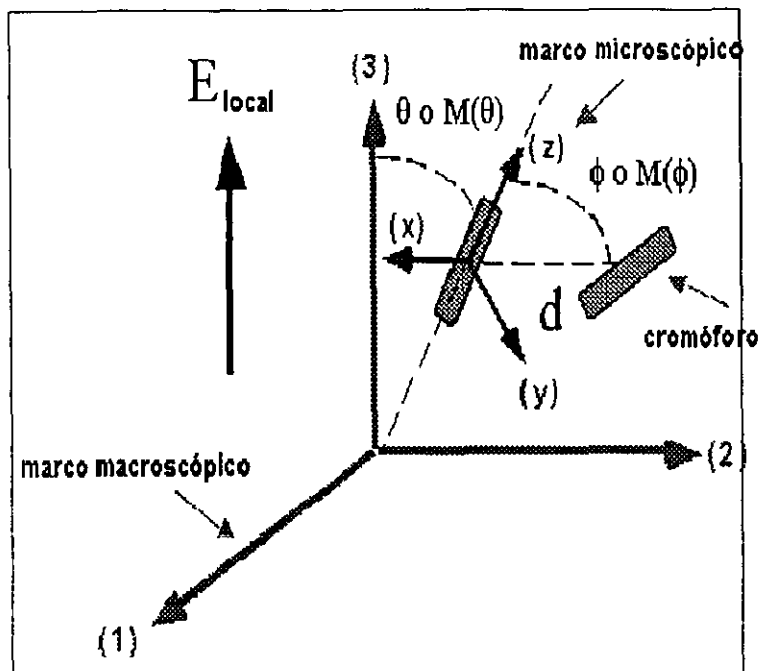


Figura 14. Marcos de referencia micro (x,y,z) y macroscópico $(1,2,3)$. El campo local está dirigido de forma paralela al eje 3. d es la distancia intermolecular entre dos centros de masa. $M(\theta)$ es la matriz de cambio de un marco a otro. $M(\phi)$ es la matriz de cambio del marco de una molécula a otra vecina.

En el caso de una molécula esférica, el cálculo del potencial de interacción, $U_1(\Omega')$, efectuado por London da la siguiente expresión:

$$U_1(\Omega') = U_1(\phi) = U_K + U_D + U_L = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3I_0\alpha^2}{4} \right) \cos\phi = W \cos\phi, \quad (1.22)$$

donde d es la distancia media entre los centros de masa de dos cromóforos cualesquiera e I_0 es el potencial de ionización. El primer término, U_K , conocido como término de Keesom o fuerza de orientación, describe la interacción dipolo permanente-dipolo permanente. El segundo término, U_D^{23} , describe la interacción dipolo inducido-dipolo inducido, y se conoce como fuerza de inducción. Finalmente el tercer término, U_L , es debido a fuerzas de dispersión de origen cuántico, es decir, fuerzas de atracción moduladas por las fluctuaciones de carga alrededor del cromóforo, y se conoce precisamente como fuerza de dispersión. Debe señalarse que, para obtener la ecuación (1.22), debe considerarse la aproximación $U_i \ll kT$ (aproximación de campo débil), donde U_i es la energía total de interacción entre dos cromóforos²⁴. Esta hipótesis sólo se cumple si $N \ll 24kT\epsilon_0/\mu^2$, tomando $\mu=8$ D y $T=120$ °C, se tiene que debe cumplirse que $N \ll 10^{22}$ cm⁻³, que está bastante lejos de las concentraciones moleculares accesibles, por lo que la hipótesis se cumple ampliamente en estos materiales (lo que permite también aplicar la conjetura de Kleinman^{25,26,27}). Por otro lado, normalmente se considera que el término de Keesom es preponderante en el caso de moléculas con fuerte momento dipolar, pero esto es sólo cierto si la polarizabilidad del material es más bien baja. Por ejemplo, tomando los parámetros microscópicos del DR1 (excepto por la polarizabilidad α , que aquí se ha tomado cuatro veces más grande), se tiene que, a 120 °C:

$$U_K/kT = 1.2,$$

$$U_D/kT = 0.4,$$

$$U_L/kT = 2.6.$$

Este cálculo muestra también que, para fuertes concentraciones, la energía total resultante de las interacciones intermoleculares es superior a la energía de agitación térmica. Si además se toma $E_{loc} \approx 125 \text{ V}/\mu\text{m}$, esta energía también es superior a la energía de interacción campo-dipolo, lo que va en detrimento de la orientación de las moléculas. Esta disgresión muestra que aparte de β , también debe optimizarse el parámetro microscópico $\mu^2 I \alpha$ (U_K/U_D) cuando se diseña una nueva molécula para aplicaciones en óptica no lineal. En el caso más común, que es cuando se tienen moléculas no esféricas, no existe una expresión analítica de U_L , por lo que el cálculo se efectúa numéricamente tomando en cuenta la forma de la molécula²⁸.

c) Interacción cromóforo-matriz. Este tipo de interacción es muy difícil de cuantificar dado que depende de la estructura del material. Las fuerzas que puede ejercer la matriz sobre los cromóforos durante el proceso de orientación, dependen principalmente de la temperatura, y de la naturaleza del enlace entre el cromóforo y el esqueleto polimérico (dopaje, simple injerto, doble injerto, injerto intercadenas, etc.). En el caso de materiales poliméricos, los modelos de interacción están aún en estudios preliminares, lo único que se puede mencionar es que la matriz sol-gel puede tener también un fuerte momento dipolar que da lugar a interacciones de este tipo²⁹, pero sin que haya estudios concluyentes. Por esta razón este término no se tomará en cuenta, sólo se considerarán interpretaciones cualitativas de experiencias comparativas sobre diferentes tipos de matrices sol-gel (control de la concentración de TEOS, por ejemplo).

Como acaba de mostrarse, es necesario considerar las interacciones intermoleculares en el diseño de una nueva molécula, pero esto también hace necesario tomar en cuenta tales interacciones en el cálculo de los coeficientes no lineales. Para comenzar, debe redefinirse el promedio de una cantidad del sistema incluyendo la orientación relativa de los dipolos, así como su forma que, eventualmente, puede no ser esférica:

$$\langle X \rangle = \int \int_{\Omega \Omega'} X(\Omega, \Omega') B(\Omega, \Omega') d\Omega d\Omega'. \quad (1.23)$$

De esta forma, cuando se consideran moléculas esféricas, se puede utilizar el valor de la energía calculado por London (ecuación (1.22)) en la ecuación (1.23) para calcular los parámetros de orden. Este cálculo ha sido hecho por Piekara³⁰, aquí sólo se mostrará el resultado cuando se desprecian las interacciones entre pares de moléculas, suponiendo que los cromóforos pueden orientarse en todas direcciones. Sean x y y dos parámetros dados por

$$x = \frac{\mu E_{loc}}{kT} + \frac{\alpha E_{loc}^2}{2kT}, \quad (1.24)$$

$$y = \frac{W}{kT} = \frac{1}{kT} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3I_0\alpha^2}{4} \right).$$

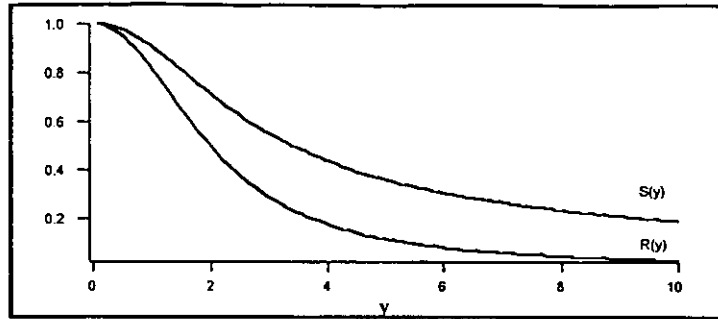


Figura 15. Representación gráfica de las funciones $R(y)$ y $S(y)$.

También se definen las funciones R y S (figura 15) en términos de y como

$$R(y) = 3 \frac{L_1(y)}{y} \left[2 - 3 \frac{L_1(y)}{y} - 2L_1^2(y) \right], \quad (1.25)$$

$$S(y) = 1 - L_1^2(y).$$

donde $L_1(y) = \coth y - \frac{1}{y}$, es la función de Langevin de primer orden. Entonces los parámetros de orden se escriben como (considerando sólo el primer término no nulo en x):

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{xS(y)}{3},$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{45} x^2 R(y),$$

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{xS(y)}{5},$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{1}{5}.$$

(1.26)

Las susceptibilidades $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ pueden fácilmente deducirse de las ecuaciones (1.16)-(1.18) quedando como:

$$\chi_{11}^{(1)} = \chi_{22}^{(1)} = \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}}{2} \left[\frac{2}{3} - \frac{2}{45} x^2 R(y) \right], \quad (1.27)$$

$$\chi_{33}^{(1)} = NL^{(1)}\alpha_{zz} \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{45} x^2 R(y) \right].$$

$$\chi_{113}^{(2)} = 2d_{13} = 2d_{15} = NL^{(2)}\beta_{zz} \frac{xS(y)}{15},$$

$$\chi_{333}^{(2)} = 2d_{33} = NL^{(2)}\beta_{zz} \frac{xS(y)}{5} = 3\chi_{113}^{(2)}. \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} \chi_{1111}^{(3)} = \chi_{2222}^{(3)} &= \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzz}}{2} \left[\frac{8}{15} - \frac{4}{45} x^2 R(y) \right], \\ \chi_{1,2}^{(3)} &= \frac{\chi_{1111}^{(3)}}{3}, \\ \chi_{1,3}^{(3)} = \chi_{2,3}^{(3)} &= \frac{2NL^{(3)}\gamma_{zzz}}{5}, \\ \chi_{3333}^{(3)} &= \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzz}}{5}. \end{aligned} \tag{1.29}$$

Estas tres ecuaciones muestran la dependencia de las susceptibilidades del parámetro y , o lo que es lo mismo, de la distancia media entre dos cromóforos d . Para una molécula esférica, d está ligada a la concentración molecular por la relación:

$$d = 2 \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}. \tag{1.30}$$

Las figuras 16 y 17 muestran las variaciones de R y S como función de la distancia media intermolecular, d , y de la concentración molecular, N , para los parámetros microscópicos de la molécula de DR1. Como puede observarse, las interacciones intermoleculares afectan seriamente los parámetros de orden, y por tanto la no linealidad del sistema, cuando los cromóforos están cerca unos de otros. Por ejemplo, para la susceptibilidad cuadrática, ligada a S , se puede evaluar una concentración óptima de $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ de moléculas de DR1, después de la cual el coeficiente no lineal satura, disminuyendo inmediatamente después. Esta concentración molecular corresponde a una distancia media de 1 nm. En el caso del DR1 en su forma *cis*, se le puede considerar como una esfera con un diámetro aproximado de 0.7 nm (en su forma *trans* sus dimensiones son 1.5 nm \times 0.5 nm \times 0.2 nm), por lo que los cromóforos se aproximan unos a otros conforme se alcanza la concentración óptima, aumentando sus interacciones entre ellos mismos y haciendo disminuir la no linealidad del sistema.

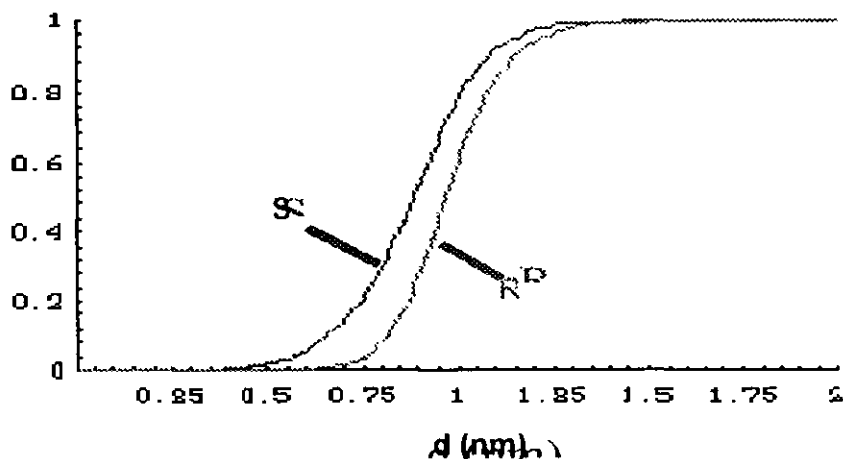


Figura 16. S y R en función de la distancia intermolecular d .

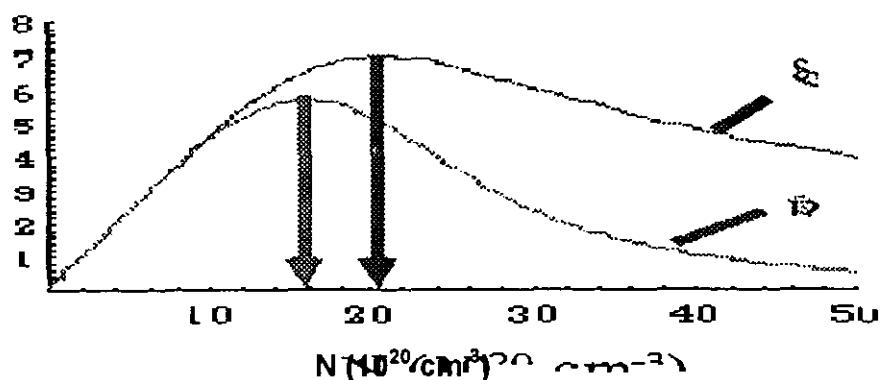


Figura 17. S y R en función de la concentración molecular N .

Los cálculos del párrafo precedente no se aplican en el caso de moléculas de forma elipsoidal. En este caso, éstos se hacen de forma numérica, dando como resultado que la concentración óptima depende del cociente eje mayor/eje menor de la molécula²⁸. También se toma en cuenta la forma de la molécula al considerar el volumen ocupado por ella, es decir, se les considera como elipsoides duros que, por tanto, no permiten traslape de dos de ellas conforme se van haciendo las diversas integraciones sobre los diversos ángulos para obtener los coeficientes no lineales. Esto se logra introduciendo una función de probabilidad P_{ij} , la cual es 0 o 1 dependiendo si los cromóforos traslapan o no, en la función de distribución $B(\Omega, \Omega')$, esto es, se hace la sustitución³¹ $e^{-U(\Omega, \Omega')/kT} \rightarrow P(\Omega, \Omega')e^{-U(\Omega, \Omega')/kT}$. Por otro lado, generalmente las moléculas con fuerte hiperpolarizabilidad β presentan una larga cadena de conjugación, por lo que tienen una forma alargada (como la forma *trans* del DR1). Esto obliga a tomar en cuenta las interacciones por pares^{25,26,27}, despreciadas en el cálculo para moléculas esféricas, dado que como se observará y explicará en el capítulo 3, cromóforos de estas características presentan la tendencia a colocarse de forma antiparalela unos con otros para formar agregados. Dado que para el cálculo de la concentración óptima de una molécula elipsoidal es necesario conocer sus parámetros microscópicos, en la tabla 1 se muestran éstos para las moléculas estudiadas en este trabajo.

	$\alpha(0)^{[EOAM]^*}$	$\beta(0)^{[EFISH]^*}$	μ	$a^{[Mod. Mol.]}$	$b^{[Mod. Mol.]}$
DR1	38	47	8.7	1.5	0.2-0.5
MM52	50	320	10	1.9	0.44-0.55
MM42	75	300	8.6	2	0.4-0.7
MM59	35	130	7.6	1.85	0.4-0.55
unidades	10^{-24} esu	10^{-30} esu	D	nm	nm

Tabla 1.1. Características microscópicas de las moléculas no lineales estudiadas. Los valores de $\alpha(0)$, $\beta(0)$ y μ están dados para un medio poco polar. a y b son el eje mayor y el eje menor de la molécula, respectivamente, calculados mediante modelización molecular. μ fue calculado usando la fórmula de Guggenheim-Debye^{32,33}.

Una vez obtenidos estos resultados puede dejarse bastante clara la dirección de este trabajo doctoral. En general, el objetivo de este tipo de investigaciones es la

- EOAM- Measurements.
- EFISH- Electric Field-Induced Second Harmonic Generation.

optimización de materiales poliméricos para la óptica integrada. Como se ha mostrado hasta aquí, esta optimización comprende varios campos. Sin embargo, hasta ahora se había dejado de lado el considerar las interacciones entre las moléculas del material. Hasta muy recientemente este efecto se tomó en cuenta en polímeros con cromóforos injertados²⁸, es decir, materiales completamente orgánicos. Por otro lado, como lo muestran resultados anteriores^{34,35}, el método sol-gel ha demostrado abundantemente que puede proporcionar materiales para la óptica no lineal tan buenos como los polímeros. Como ejemplo puede citarse el hecho de que los materiales sol-gel no presentan una temperatura de transición vítrea. Además, este método da como resultado un material híbrido, es decir, orgánico-inorgánico, y al igual que en polímeros, se ha buscado su utilización en fenómenos fotorrefractivos. Sin embargo, hasta el momento no se ha estudiado la optimización de materiales sol-gel para aplicación en óptica no lineal. Dentro del amplio rango de parámetros a optimizar para este tipo de materiales, en esta tesis se eligió, primero, optimizar la dinámica de orientación, buscando, para una concentración dada de DR1, la temperatura, el tiempo y el campo de poling adecuados para estos materiales, esto es, buscando un compromiso entre máxima señal armónica estable y la no degradación del material, sobre todo en su superficie, susceptible de dañarse con la aplicación del campo de orientación. Segundo, se corroboró todo lo expuesto en esta sección para DR1 injertado en materiales sol-gel, es decir, se observó experimentalmente la dependencia del coeficiente no lineal de segundo orden respecto de la concentración molecular en este tipo de materiales. Cabe señalar aquí que el control de la concentración se hizo de una manera relativa como se mostrará más adelante. Lo anterior se utilizó con los otros cromóforos señalados en la sección 1 de este capítulo, para buscar o predecir la concentración óptima, hallando en particular un coeficiente no lineal bastante alto para aplicaciones electro-ópticas en una de estas moléculas. Tercero, buscando el uso de estos materiales en el efecto fotorrefractivo, se hicieron estudios de fotoconducción. Por último, se estudiaron diversos entornos del cromóforo controlando la concentración de TEOS en el material. Todo lo anterior se discutirá ampliamente en el capítulo 3. Ahí mismo se mostrará, cómo esta gama de estudios ha permitido elaborar toda una estrategia supramolecular (elección de la matriz, de la concentración molecular, etc.) destinada a convertir, lo más eficazmente posible, las altas no linealidades moleculares, obtenidas gracias a la ingeniería molecular, en fuertes no linealidades macroscópicas de películas delgadas. Esto, y los estudios de fotoconducción hechos permitirán, además, una futura optimización para el uso de estos materiales en fenómenos fotorrefractivos.

Ahora es necesario indicar el camino para inducir la no linealidad en estos materiales y para medir los coeficientes no lineales que se intentan optimizar en este trabajo. Esto se hará en las siguientes secciones, donde se mostrarán los principales elementos teóricos de la medición de los coeficientes $\chi^{(n)}$ del material.

5. Técnicas de orientación.

La libertad de movimiento de un cromóforo no lineal en un medio sólido está, en general, bastante restringida. Para poder orientar estos cromóforos es necesario aportarles energía externa. Esta aportación se puede hacer por medio de varios estímulos, entre los cuales pueden citarse:

- **El calor.** Por ejemplo, los polímeros orgánicos presentan una temperatura de transición vítrea, (T_g), arriba de la cual el material se vuelve fluido. Esto puede traducirse en una activación de las cadenas poliméricas, incluyendo aquellas que contienen a los

cromóforos no lineales. Los materiales sol-gel no presentan esta transición de fase, sin embargo, su calentamiento también permite activar térmicamente a los cromóforos.

- La luz. La absorción de fotones en la banda de absorción UV-visible del material, correspondiente a la banda del cromóforo no lineal, puede provocar también la activación del movimiento molecular: las moléculas de la familia de los azo-bencenos sufren, al absorber fotones, procesos de isomerización que los fuerzan a orientarse en una dirección perpendicular a la luz absorbida¹².

Cuando se ha logrado una suficiente movilidad de los cromóforos, puede orientárseles en una dirección privilegiada por medio de la aplicación de un campo eléctrico electrostático. Ya que, en general, los cromóforos poseen un fuerte momento dipolar, éstos se orientarán preferencialmente en la dirección del campo. Este puede aplicarse a la muestra sin contacto eléctrico con la ayuda de una descarga electrostática (orientación Corona), o bien mediante electrodos depositados previamente sobre la muestra (orientación por electrodos). De esta forma se rompe la centrosimetría inicial del material y entonces es posible observar una respuesta óptica no lineal de segundo orden.

Por otro lado, también se puede utilizar un campo óptico compuesto de un haz de frecuencia ω y de otro de frecuencia 2ω , para excitar y orientar al mismo tiempo a los cromóforos (orientación óptica). Por último, también puede usarse de forma eficaz una excitación óptica asociada a una orientación electrostática (orientación fotoasistida).

Los principios de estas técnicas de orientación serán descritos a continuación.

5.1. Orientación por campo eléctrico con control de la temperatura (Orientación termo-asistida).

5.1.1. Técnica Corona.

La particularidad de este método proviene del uso de un efecto de punta electrostática que permite aplicar un campo eléctrico de fuerte intensidad. La figura 18 muestra la platina de cobre utilizada para orientar la película. Dado que esta técnica y la de orientación por electrodos fueron las utilizadas en este trabajo, en el capítulo 2 se describirán con más detalle, además de mostrar sus montajes experimentales.

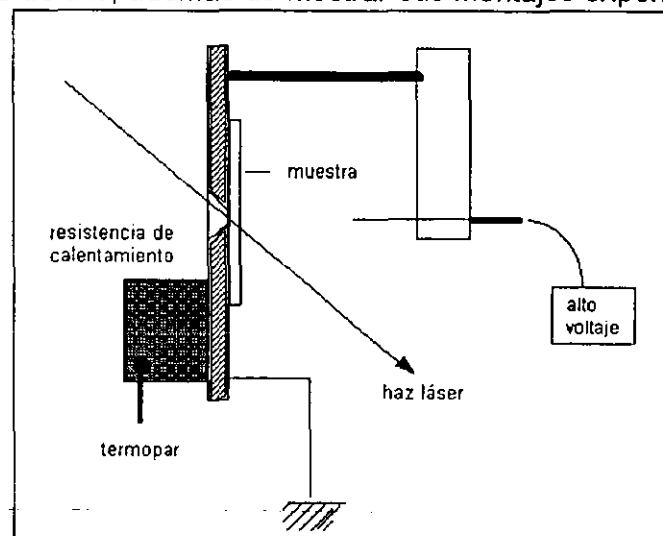


Figura 18. Platina Corona.

5.1.2. Técnica por electrodos.

También se puede aplicar a la muestra un campo eléctrico, con la ayuda de electrodos metálicos depositados en ambos lados de ella. Uno de los electrodos es una película de ITO (óxido de Indio Titanio) con un espesor de 25 nm, depositado por evaporación sobre el substrato de vidrio. El contra-electrodo de oro, cuyo espesor puede ser variado entre 5 y 50 nm, es depositado en vacío sobre la película sol-gel.

5.2. Orientación fotoasistida.

En este método, la orientación por campo eléctrico está asistida por un haz láser, de preferencia situado dentro de la banda de absorción del cromóforo no lineal. Para moléculas del tipo azo-benceno, como el DR1, los ciclos de fotoisomerización (trans-cis-trans) producen una reorientación de los cromóforos en un plano perpendicular a la polarización de la luz absorbida. Si además, este plano contiene un campo eléctrico estático, las moléculas se orientarán de manera preferencial en la dirección de dicho campo. Este campo puede ser aplicado sobre la muestra, ya sea por la técnica Corona o por la técnica de electrodos. La figura 19 muestra el esquema de una orientación fotoasistida.

Este método es muy eficaz sobre muestras de PMMA/DR1^{36,37}, sin embargo no lo fue tanto sobre películas sol-gel. Esto puede ser debido a problemas de apantallamiento del campo aplicado por parte de cargas fotogeneradas durante la iluminación con el bombeo óptico. Además, el efecto irreversible de fotodegradación sufrido por las moléculas en películas sol-gel^{12,38} puede afectar notablemente los mecanismos de orientación.

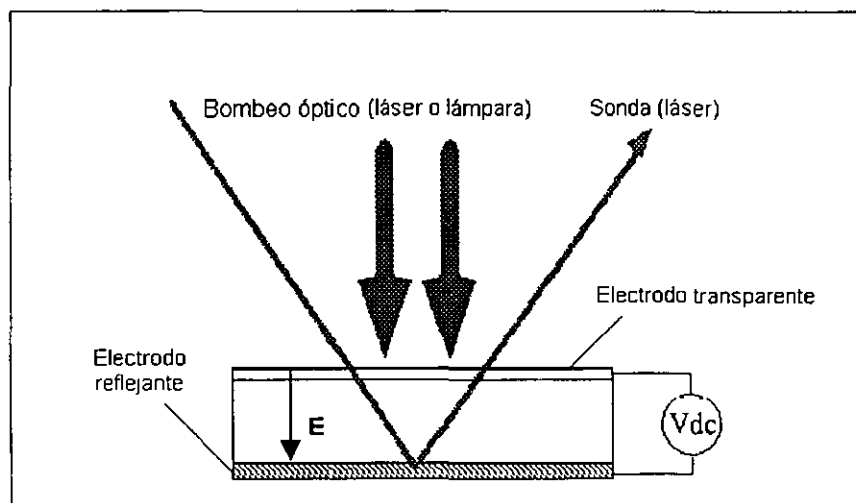


Figura 19. Orientación fotoasistida. La longitud de onda de bombeo está situada en la banda de absorción del cromóforo y la luz está polarizada de preferencia circularmente.

5.3. Orientación completamente óptica.

Esta técnica^{39,40,41,42} consiste en orientar los cromóforos con la presencia de un campo óptico resultante de la mezcla coherente de dos haces láser en las frecuencias ω y 2ω respectivamente. Como lo muestra la figura 20, un campo óptico bifrecuencial de valor

medio nulo pero polar (i.e. $\langle E^3(t) \rangle$ diferente de cero), permite orientar los cromóforos a condición de que la movilidad de éstos sea activada por el haz armónico 2ω . La ventaja de esta técnica es que permite un cuasi acuerdo de fase natural y evita los problemas ligados a los efectos de los cambios de temperatura que se verán más adelante. Este estudio, desarrollado principalmente para orientar películas frescas con un gran número de especies iónicas, y que no habían podido ser orientadas mediante un proceso termoasistido, es descrito con detalle en la tesis de Anne Claire Etilé⁴³.

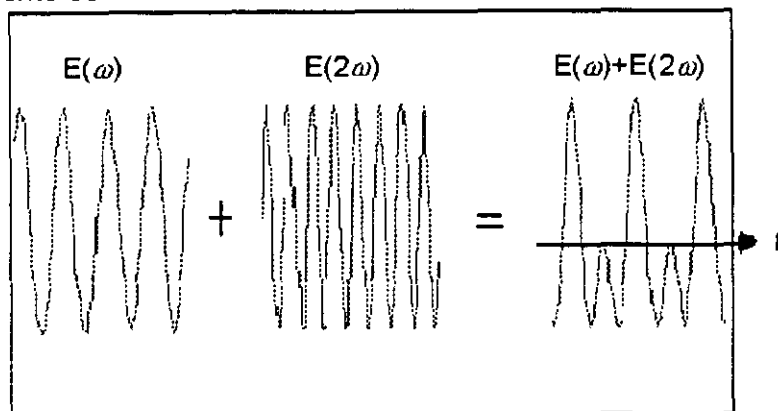


Figura 20. Orientación completamente óptica. El campo óptico bifrecuencial $E(\omega)+E(2\omega)$ excita (a 2ω) y orienta los cromóforos.

6. Sondas de la orientación inducida.

En esta sección se presenta una descripción de las técnicas de análisis del comportamiento orientacional de las moléculas activas, así como un breve desarrollo teórico de ellas.

6.1. Espectrometría.

El principio de esta sonda de orientación consiste en determinar la evolución de los espectros de absorción de las moléculas (situados en la banda UV-visible) a medida que éstas se van orientando por la acción del campo electrostático. Como se explica en el Anexo 2, la evolución de dichos espectros permite, mediante la ecuación (1.19),

$\rho = A_2 = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}$, estimar indirectamente la eficiencia de orientación inducida en las

muestras. Sin embargo, la evolución de estos espectros es más compleja que una simple disminución relativa de la absorción debida a la orientación de las moléculas. En la figura 21 se observan los cambios en el espectro de absorción de una película de DR1/SiK=1/2 durante el proceso de orientación mediante la técnica Corona a 160 °C. Estos cambios, además de la disminución, pueden ser corrimientos del espectro provocados por el calentamiento de la muestra (termocromismo) y por la aplicación del campo eléctrico (electrocromismo). Dichos cambios pueden ser analizados con más detalle. El corrimiento del espectro hacia el azul durante el calentamiento de a) hacia b), se explica gracias a la existencia de una birrefringencia inicial de la película, así como de un posible arreglo inicial de los cromóforos en forma antiparalela, aunque también puede deberse a la formación de agregados H (alineamiento en cadenas paralelas, uno al final del otro, de los dipolos inducidos). Esto es debido al procedimiento de depósito de las muestras por spin-coating sobre el sustrato: las moléculas tienen tendencia a "acostarse" en el plano de la película. Y gracias a las interacciones intermoleculares, los momentos dipolares

permanentes pueden alinearse en forma antiparalela⁴⁴, o los momentos dipolares inducidos formar agregados H⁴⁵. La birrefringencia inicial ha sido confirmada por la medida de los índices ordinario y extraordinario de la muestra antes del proceso de orientación⁴⁶.

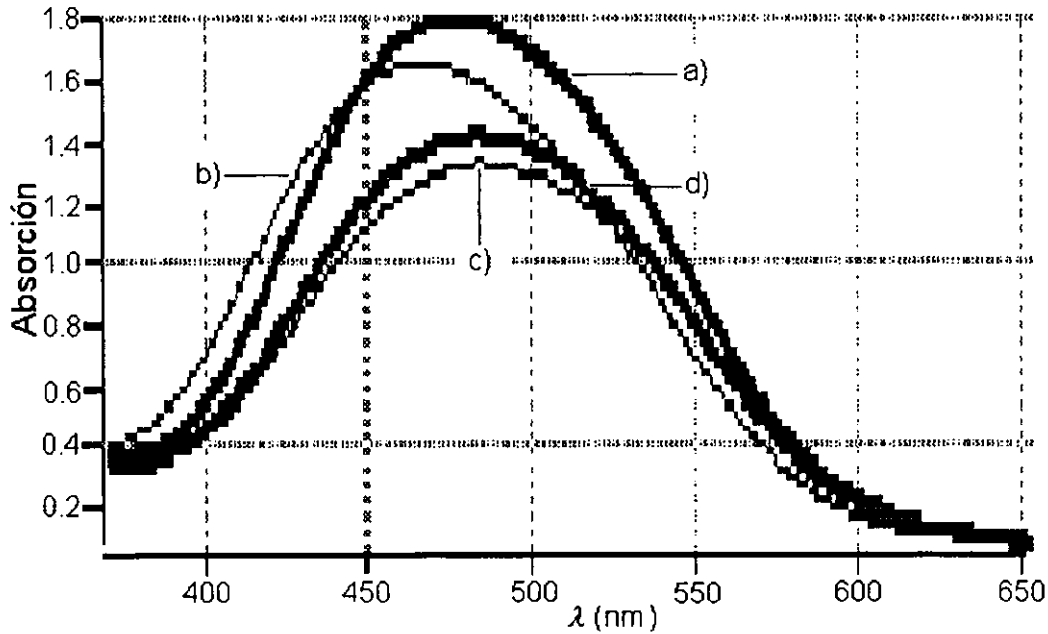


Figura 21. Evolución de los espectros de absorción de una muestra de DR1/SiK=1/2 durante el proceso de orientación por la técnica Corona. a) Espectro antes de la orientación. b) Espectro después de 10 min de calentamiento a 160 °C. c) Espectro después de la aplicación del potencial Corona a 160 °C. d) Espectro después de cortar el campo y bajar la temperatura.

Por tanto, una vez que el calentamiento es aplicado a la muestra, éste disuelve los agregados restantes en ella así como borra la birrefringencia inicial, explicando de esta forma el corrimiento del espectro y la disminución del máximo. Por otro lado, cuando se aplica el campo eléctrico, los cromóforos se orientan (nuevo descenso del máximo, b)→c) y se presenta un corrimiento hacia el rojo, debido al efecto Stark¹⁴. Finalmente, cuando se baja la temperatura y se corta el campo electrostático aplicado, el aumento de la absorción (c) →d)) es debido a la relajación de un cierto número de cromóforos de la orientación inducida en la muestra cuando el campo estaba siendo aplicado. Tomando los máximos de los espectros b) y c) puede calcularse el parámetro de orden lineal en el equilibrio termodinámico con ayuda de la ecuación dada previamente, en este caso $\rho=0.2$. Como se menciona en el Anexo 2, con este valor puede deducirse el campo local. De la misma forma, del valor del corrimiento ligado al efecto Stark, en este caso de 18 nm, se puede deducir el valor del momento de transición de las moléculas¹⁴.

6.2. Medición de los coeficientes no lineales^{12,15}.

Para tener la capacidad de mejorar las diferentes técnicas de orientación, así como de mejorar la no linealidad del material, es necesario poder acceder a las dinámicas de orientación y de relajación molecular durante el mismo proceso de orientación. Por tanto, es necesario poder evaluar la susceptibilidad cuadrática, $\chi^{(2)}$, del material. Para hacerlo existen diferentes experimentos cuya principal diferencia son las frecuencias de los campos eléctricos utilizados. Si se considera el término cuadrático del campo eléctrico de

la polarización no lineal, $\mathbf{P}^{(2)}(-\omega_1-\omega_2, \omega_1, \omega_2) = \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2)$, se tiene la posibilidad de escoger las frecuencias ω_1 y ω_2 . Por ejemplo, puede tomarse $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ dentro del rango de frecuencias ópticas, entonces $\mathbf{P}^{(2)}$ implica una componente de frecuencia 2ω , que es el origen de una onda armónica (2ω), cuya detección permite evaluar los elementos del tensor $\chi^{(2)}$ y, por tanto, la eficiencia del orden orientacional inducido en el material⁴⁷. De esta forma, se tiene la sonda de generación de segundo armónico que será descrita en la sección 6.2.1. Por otro lado, también puede tomarse $\omega_1 = \omega$ (frecuencia óptica) y $\omega_2 = \Omega$ (radiofrecuencia). En este caso, el material interactúa a la vez con un campo óptico y con un campo estático. Entonces $\mathbf{P}^{(2)}$ implica una componente de frecuencia ω modulada en amplitud a la frecuencia Ω . La detección de esta modulación de amplitud permite también evaluar el tensor $\chi^{(2)}$. Este es el principio de la modulación óptica, vía la técnica Teng o la técnica de reflexión simple, que será descrita en la sección 6.2.2. Su montaje experimental se describirá con todo detalle en el capítulo 2. Debido a su amplitud, el formalismo teórico que sustenta ambas sondas se mostrará en los Anexos 3 y 4, respectivamente. En esta sección sólo se mostrará la contribución de cada componente de la polarización del material a una señal de tipo electro-óptico o de segundo armónico. De esta forma se mostrará la complementariedad de ambas sondas en la determinación de los valores de los coeficientes no lineales, dado que la generación de segundo armónico mide la componente proporcional al cuadrado del campo óptico, mientras que la sonda electro-óptica mide la componente de la polarización proporcional a dicho campo. De igual forma se mostrarán también algunas de las aportaciones de las características moleculares a los elementos de $\chi^{(i)}$.

Debe mencionarse que ambas sondas presuponen que el tensor $\chi^{(2)}$ es independiente de las frecuencias de los campos involucrados, es decir que se cumple la conjetura de Kleinman. Sin embargo, este no es el caso cuando una de las frecuencias, o ambas, están próximas a la banda de absorción del material. Pero el suponer este hecho significa que sólo se tiene un elemento independiente en cada caso, y es el que se medirá con cada sonda: $d_{33}(=3d_{13}=3d_{15})$ (c.f. Capítulo 2 Sección 4) para la sonda de generación de segundo armónico, y $r_{33}(=3r_{13})$ (c.f. Capítulo 2 Secciones 5 y 6) para la sonda electro-óptica.

Puesto que se intenta mostrar la relación de los coeficientes normalmente medidos y reportados en la literatura con los coeficientes $\chi^{(i)}$, por simplicidad se tomará la expresión de estos últimos solamente para el caso donde no se consideran las interacciones intermoleculares, es decir, considerando sólo el parámetro x de la ecuación (1.24). Dicha expresión está dada por la siguiente ecuación.

$$\begin{aligned}
 \chi_{11}^{(1)} &= \chi_{22}^{(1)} = \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}}{2} \left[\frac{2}{3} - \frac{2}{45}x^2 + \dots \right], \\
 \chi_{33}^{(1)} &= NL^{(1)}\alpha_{zz} \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{45}x^2 + \dots \right], \\
 \chi_{113}^{(2)} &= \frac{NL^{(2)}\beta_{zzz}}{2} \left[\frac{2}{15}x - \frac{4}{315}x^3 + \dots \right], \\
 \chi_{333}^{(2)} &= NL^{(2)}\beta_{zzz} \left[\frac{1}{5}x - \frac{1}{315}x^3 + \dots \right],
 \end{aligned} \tag{1.31}$$

$$\begin{aligned}\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{2222}^{(3)} &= \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzz}}{2} \left[\frac{8}{15} - \frac{16}{315}x^2 + \dots \right], \\ \chi_{1,2}^{(3)} &= \frac{\chi_{1111}^{(3)}}{3}, \\ \chi_{1,3}^{(3)} = \chi_{2,3}^{(3)} &= \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzz}}{2} \left[\frac{4}{5} - \frac{1}{35}x^2 + \dots \right], \\ \chi_{3333}^{(3)} &= NL^{(3)}\gamma_{zzz} \left[\frac{1}{5} + \frac{1}{35}x^2 + \dots \right].\end{aligned}$$

6.2.1. Sonda de segundo armónico.

En esta parte sólo se medirán los campos ópticos a frecuencia 2ω , eventualmente modulados a la radiofrecuencia Ω . Por esto, retomando la ecuación (1.2), sólo deben tomarse en cuenta los términos proporcionales tanto al cuadrado del campo óptico, como al campo alterno. La susceptibilidad de orden 1 no aporta ninguna contribución, sin embargo las susceptibilidades cuadrática y cúbica si lo hacen, aunque la contribución de ésta última es muy pequeña comparada con la de segundo orden en moléculas como el DR1, por lo que no se le tomará en cuenta. Estas consideraciones permiten escribir la siguiente ecuación

$$\begin{aligned}P_1 = P_2 &= 2\chi_{113}^{(2)}E_1^2(2\omega), \\ P_3 &= 2\chi_{333}^{(2)}E_3^2(2\omega).\end{aligned}\quad (1.32)$$

Cuando la conjetura de Kleinman se cumple, la medición de la intensidad de segundo armónico permite medir los coeficientes no nulos de $\chi^{(2)}$ usando la ecuación anterior, tomando en cuenta además la función característica de la dinámica orientacional de las moléculas, $G(\Omega)$:

$$\begin{aligned}d_{31}(\Omega) &= \frac{\chi_{113}^{(2)}}{2} = \frac{N}{30kT} \mu\beta_{zzz}L^{(0)}(0)L^{(2)}(\omega)(E_{dc} + G(\Omega)E_{ac}), \\ d_{33}(\Omega) &= \frac{\chi_{333}^{(2)}}{2} = 3d_{31}(\Omega).\end{aligned}\quad (1.33)$$

De hecho, como la señal de segundo armónico es proporcional a $(d_{ef})^2$ (anexo 1), entonces existirán términos a las frecuencias Ω y 2Ω , así como un término constante.

Cuando el haz armónico está situado dentro de la banda de absorción del material, la señal de G.S.A., que es muy resonante, se vuelve muy sensible a cualquier modificación del espectro de absorción. Como se vio en la sección 5, durante la orientación de la muestra, no sólo se observa una disminución de la absorción, sino que además se observa también un desplazamiento del mismo debido a efectos de termo o electrocromismo. Esta medida resonante debe ser analizada con mucho cuidado, pues, en general, los modelos existentes para tomar en cuenta la dispersión de los parámetros microscópicos del material en función de la longitud de onda, son muy simples y no toman en cuenta el carácter amorfo del material. El modelo de Oudar⁴⁸ para la función de dispersión de la hiperpolarizabilidad, β , es un modelo a dos niveles (estado fundamental-estado excitado) que da la relación entre β y la transferencia de carga intermolecular (este modelo sólo es aplicable a moléculas push-pull unidimensionales⁴⁹, no siéndolo para moléculas tridimensionales⁵⁰):

$$\beta(\lambda) = \beta(0)D(\lambda) = \beta(0) \frac{\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_{m\acute{a}x}^2)(\lambda^2 - 4\lambda_{m\acute{a}x}^2)}, \quad (1.34)$$

$$\beta(0) = \frac{3}{2} \mu_{01} \Delta\mu,$$

donde $\beta(0)$ es la hiperpolarizabilidad fuera de resonancia, μ_{01} el momento de transición, $\Delta\mu$ la diferencia del momento dipolar de la molécula en los estados fundamental y excitado (convención EFISH), λ la longitud de onda fundamental y $\lambda_{m\acute{a}x}$ la longitud de onda

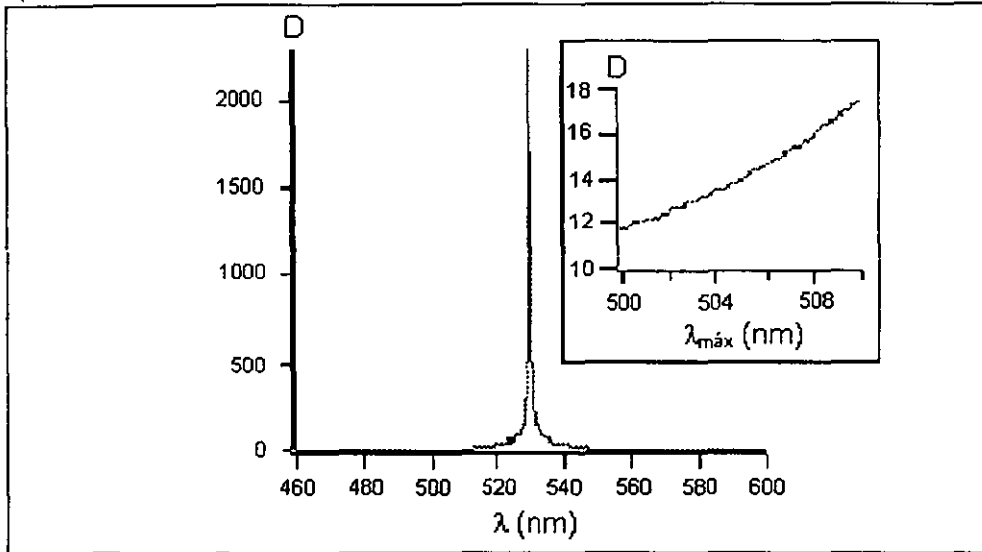


Figura 22. Función de dispersión, D , del parámetro β en función de la longitud de onda. En el inserto, el efecto sobre D del corrimiento de $\lambda_{m\acute{a}x}$ de una muestra de DR1/SiK=1/5.

del máximo de absorción. La figura 22 representa la función de dispersión de β , $D(\lambda)$, en el caso donde $\lambda=1064$ nm. Fuera de la fuerte amplificación (en teoría infinita) en los alrededores de 532 nm, puede constatarse también que corrimientos del orden de algunos nanómetros pueden dar lugar a un aumento (o una disminución) de la señal de G.S.A. ($\propto D^2(\lambda)$) hasta de un factor 2 (inserto de la figura 22).

Por otro lado, la dependencia de la señal de G.S.A. en función de la absorción en la longitud de onda armónica, $\alpha_{2\omega}$, analizada en el Anexo 3, puede escribirse en primera aproximación como⁵¹:

$$I_{2\omega} = (I_{2\omega})_0 \exp\left(\frac{\alpha_{2\omega} e}{2 \cos \theta_0}\right) \left[\cosh\left(\frac{\alpha_{2\omega} e}{4 \cos \theta_0}\right) - \cos \Delta\varphi \right]^2, \quad (1.35)$$

donde $(I_{2\omega})_0$ es la intensidad armónica fuera de absorción, e el espesor de la muestra, θ_0 el ángulo de incidencia del fundamental con respecto a la muestra, y $\Delta\varphi$ el desfaseamiento entre las ondas armónicas, que puede escribirse como:

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi \left(\sqrt{n_\omega^2 - \sin^2 \theta_0} - \sqrt{n_{2\omega}^2 - \sin^2 \theta_0} \right)}{\lambda}. \quad (1.36)$$

Sin embargo, es necesario notar que el efecto de absorción es opuesto al efecto de resonancia: cuando se está cerca de la resonancia, la señal de G.S.A. aumenta a causa de $D(\lambda)$, pero disminuye a causa de $\alpha_{2\omega}$. Por tanto existe una competencia entre los dos efectos. La figura 23 muestra el efecto del aumento de $\alpha_{2\omega}$ sobre la señal de segundo armónico calculado con los parámetros de una muestra de DR1/SiK=1/5.

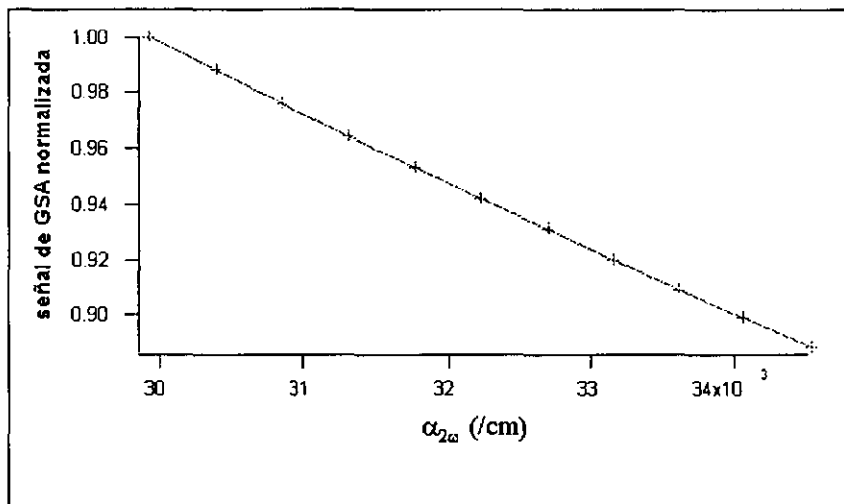


Figura 23. Efecto del aumento del coeficiente de absorción sobre la señal de G.S.A. El ángulo de incidencia en el aire, θ_0 , es de 60° . La variación de la absorción corresponde a un cambio de 0.2 densidades ópticas.

6.2.2. Sonda electro-óptica.

El coeficiente electro-óptico (E.O.) $r(\omega, \Omega)$ (ω es la frecuencia de la onda óptica y Ω la frecuencia del campo eléctrico alterno aplicado a la película) está ligado al coeficiente de G.S.A. por la siguiente relación aproximada⁴⁹:

$$r(\omega, \Omega) = \frac{\chi^{(2)}(\omega, \Omega, \omega)}{n^4}, \tag{1.37}$$

donde n es el índice medio del material. Sin embargo, no es posible medir el coeficiente $r(\omega, \Omega)$ in situ cuando la orientación se realiza mediante la técnica Corona, puesto que no se conoce el campo eléctrico aplicado a la muestra. Por tanto, se utilizan en este caso la técnica de orientación por electrodos y la técnica Teng para la medición de dicho coeficiente. Cuando la orientación se hace por la técnica Corona, la medición del coeficiente E.O. se hace mediante la técnica de reflexión simple después de depositar electrodos apropiados en la muestra, por lo que la medición ya no es in situ. La descripción teórica completa y detallada de estas dos técnicas se halla en el anexo 4, su montaje experimental se halla en el Capítulo 2 Secciones 5 y 6, respectivamente.

En esta Sección, el objetivo es medir la birrefringencia inducida en el medio por la orientación molecular. Esto significa calcular las variaciones electro-inducidas de los índices de refracción ordinario y extraordinario de la película delgada. Para un medio no magnético, como los materiales utilizados en este trabajo, el índice de refracción generalizado está dado en términos de la constante dieléctrica del medio por

$$n^2 = \epsilon, \tag{1.38}$$

relacionándose a su vez con la polarización del medio, a través del vector de desplazamiento eléctrico, de la siguiente forma

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = n^2 \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}. \tag{1.39}$$

Por otro lado, en el caso de la técnica Teng, el campo eléctrico de orientación, \mathbf{E}_{pol} , está dado por la superposición de un campo continuo y de un campo alterno de radiofrecuencia ($\Omega/2\pi < 100$ kHz) implícitamente dirigidos a lo largo del eje 3 (fig. 14), de acuerdo a la relación

$$\left(E_{pol}\right)_3 = E_{dc} + E_{ac}(\Omega) = E_{dc} + E_{ac} \exp(i\Omega t). \quad (1.40)$$

Por tanto, tomando la ecuación (1.2), $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots$, es necesario considerar únicamente las componentes moduladas a la frecuencia Ω , y proporcionales al campo óptico $\mathbf{E}(\omega)$. Entonces se tiene que las componentes de la polarización, hasta orden 3, que contribuirán a la medición de la variación de índice son¹⁵

$$\begin{aligned} P_1 = P_2 &= \chi_{11}^{(1)} E_1(\omega) + 2\chi_{131}^{(2)} \left(E_{pol}\right)_3 E_1(\omega) + 3\chi_{1133}^{(3)} \left(E_{pol}\right)_3^2 E_1(\omega) + \frac{3}{4} \chi_{1133}^{(3)} E_1^3(\omega), \\ P_3 &= \chi_{33}^{(1)} E_1(\omega) + 2\chi_{333}^{(2)} \left(E_{pol}\right)_3 E_3(\omega) + 3\chi_{3333}^{(3)} \left(E_{pol}\right)_3^2 E_3(\omega) + \frac{3}{4} \chi_{3333}^{(3)} E_3^3(\omega). \end{aligned} \quad (1.41)$$

Por tanto, en analogía con la ecuación (A1.9), $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$, el índice puede ser expresado como¹⁵

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} + 8\pi\chi^{(2)} E_{pol} + 12\pi\chi^{(3)} E_{pol}^2 + 3\pi\chi^{(3)} E^2(\omega). \quad (1.42)$$

Esta expresión puede ser desarrollada en serie de Taylor alrededor del índice lineal isotrópico $n_0^2 = 1 + 4\pi(\chi^{(1)})_0$ (suponiendo que el material es inicialmente isotrópico), es decir, antes de orientar a la muestra, dando lugar al siguiente desarrollo del índice¹⁵:

$$\begin{aligned} n &= n_0(\omega) + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E_{pol} + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E_{pol}^2 + \frac{3\pi\chi^{(3)}}{2n_0} E^2(\omega), \\ &= n_0(\omega) + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E_{pol} + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E_{pol}^2 + \frac{12\pi^2\chi^{(3)}}{cn_0^2} I(\omega), \\ &= n_0(\omega) + n_1(\Omega) E_{pol} + n_2(\Omega) E_{pol}^2 + n_2(\omega) I(\omega), \end{aligned} \quad (1.43)$$

donde $I(\omega)$ es la intensidad de la luz dada por $I(\omega) = \frac{cn_0}{8\pi} E^2(\omega)$, $n_1(\Omega)$ corresponde al

efecto electro-óptico lineal (o Pockels), $n_2(\Omega)$ al efecto electro-óptico cuadrático (efecto Kerr para el campo de orientación), y $n_2(\omega)$ al efecto Kerr óptico (proporcional al cuadrado del campo óptico, por lo que no se considerará en lo que sigue). Con esta última ecuación se puede deducir la aportación de cada término de la polarización a las variaciones de índice electro-inducidas.

a) **Birrefringencia orientacional.** Las contribuciones del término lineal de la polarización, de acuerdo a la ecuación (1.42), están dadas por

$$\begin{aligned} n_1^2 = n_2^2 = n_o^2 &= 1 + 4\pi\chi_{11}^{(1)}, \\ n_3^2 = n_e^2 &= 1 + 4\pi\chi_{33}^{(1)}, \end{aligned} \quad (1.44)$$

donde n_o y n_e son los índices ordinario y extraordinario de la película, respectivamente. Entonces, usando la ecuación (1.31) para introducir la relación entre los elementos de $\chi^{(1)}$ y el campo de polarización, \mathbf{E}_{pol} , vía el parámetro x , se tiene que la variación de índice lineal de la película se escribe como

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(n_1^2)}{4\pi} &= \chi_{11}^{(1)} - (\chi_{11}^{(1)})_0 = \frac{NL^{(1)}(\omega)\alpha_{zz}}{2} \left[\frac{2}{3} - \frac{2}{45} x^2 + \dots \right] - (\chi_{11}^{(1)})_0, \\ \frac{\Delta(n_3^2)}{4\pi} &= \chi_{33}^{(1)} - (\chi_{33}^{(1)})_0 = NL^{(1)}(\omega)\alpha_{zz} \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{45} x^2 + \dots \right] - (\chi_{33}^{(1)})_0. \end{aligned} \quad (1.45)$$

El subíndice 0 se refiere al estado inicial de la película antes del procedimiento de orientación, por lo que si se considera que la película es inicialmente isotrópica, que quiere decir que los ejes son equivalentes, se tiene que

$(\chi_{11}^{(1)})_0 = (\chi_{22}^{(1)})_0 = (\chi_{33}^{(1)})_0 = \frac{NL^{(1)}(\omega)\alpha_{zz}}{3}$. Suponiendo ahora que los cromóforos son orientados tanto por el campo estático E_{dc} , como por el campo alterno E_{ac} ; que su dinámica de orientación (dada por $A_2 = \left(\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\right)$) está caracterizada por una función $F(\Omega)$; y considerando sólo los términos modulados a Ω (detección a esta frecuencia) de primer orden con respecto a E_{dc} , se puede escribir a la variación de índice lineal (pequeña en general respecto al índice isotrópico n_0 , por lo que de nuevo se utiliza el desarrollo en serie de Taylor) como

$$\Delta n_{1\alpha}(\Omega) = -\frac{4\pi N}{45n_0(kT)^2} \mu^2 \alpha_{zz} F(\Omega) L^{(0)}(0) L^{(0)}(\Omega) L^{(1)}(\omega) E_{dc} E_{ac}, \quad (1.46)$$

$$\Delta n_{3\alpha}(\Omega) = -2\Delta n_{1\alpha}.$$

Debe remarcarse que es necesario aplicar un campo estático para hacer patente la birrefringencia orientacional si la detección se hace a la frecuencia Ω , pero si $E_{dc}=0$, entonces $\Delta n_{1\alpha,3\alpha}$ puede ser evaluada haciendo la detección a 2Ω .

b) Efecto Pockels. Las contribuciones a este efecto vendrán del término de segundo orden de la ecuación (1.41), el cual se puede reescribir como

$$\mathbf{P}^{(2)} = 2\chi^{(2)} : \mathbf{E}_{pol} \mathbf{E}(\omega) = 2[\chi^{(2)} : \mathbf{E}_{ac} \mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}_{dc} \mathbf{E}(\omega)] \quad (1.47)$$

Dado que \mathbf{E}_{pol} es la suma de un campo estático y un campo alterno, y que además el parámetro x lo introduce de manera implícita en el tensor $\chi^{(2)}$, entonces estas dos contribuciones tendrán un carácter distinto. Dado que en el primer término sólo se retienen los términos estáticos, entonces sólo se tomarán los términos de $\chi^{(2)}$ modulados a Ω . En el segundo término será al contrario, puesto que se consideran sólo los términos modulados a Ω , entonces sólo se tomarán los términos estáticos de $\chi^{(2)}$. Esto da como resultado que la primera contribución tenga un carácter similar al del término de birrefringencia orientacional calculado en el párrafo precedente, por lo que se toma en cuenta además una función $G(\Omega)$, que caracterice la dinámica orientacional de las moléculas ligada al parámetro de orden $\langle \cos^3\theta \rangle$. Por otro lado, la segunda contribución es de origen puramente electrónico y no depende de Ω . Puesto que un medio inicialmente isotrópico tiene un tensor $\chi^{(2)}=0$, entonces la contribución a la variación del índice del término de segundo orden es la dada por la ecuación (1.43) tomando en cuenta lo dicho hace un momento. Esta contribución puede escribirse de la siguiente manera, usando la ecuación (1.31) y considerando sólo los términos a primer orden tanto en E_{dc} , como en E_{ac} ,

$$\begin{aligned} \Delta n_{1\beta}(\Omega) &= \frac{4\pi}{n_0} \chi_{113}^{(2)} E_{pol} \\ &= \frac{4\pi}{n_0} \frac{NL^{(2)}(\omega)\beta_{zzz}}{2} \frac{2}{15} \frac{\mu}{kT} (E_{dc} + G(\Omega)E_{ac}) (L^{(0)}(0)E_{dc} + L^{(0)}(\Omega)E_{ac}) \\ &= \frac{4\pi N}{15n_0 kT} \mu \beta_{zzz} [1 + G(\Omega)] L^{(0)}(0) L^{(0)}(\Omega) L^{(2)}(\omega) E_{dc} E_{ac}, \\ \Delta n_{3\beta}(\Omega) &= \frac{4\pi}{n_0} \chi_{333}^{(2)} E_{pol} = 3\Delta n_{1\beta}(\Omega). \end{aligned} \quad (1.48)$$

c) Efecto Kerr para el campo de orientación (efecto electro-óptico cuadrático). Elaborando un cálculo semejante al hecho para el efecto Pockels, se tiene que la contribución del término de tercer orden de la ecuación (1.41) a la variación de índice, está dada por

$$\begin{aligned}\Delta n_{1\gamma}(\Omega) &= \frac{6\pi}{n_0} \chi_{1133}^{(3)} E_{pol}^2 = \frac{24\pi N}{5n_0} \gamma_{xxx} L^{(3)}(\omega) E_{dc} E_{ac}, \\ \Delta n_{3\gamma}(\Omega) &= \frac{6\pi}{n_0} \chi_{3333}^{(3)} E_{pol}^2 = \frac{12\pi N}{5n_0} \gamma_{xxx} L^{(3)}(\omega) E_{dc} E_{ac} = \frac{1}{2} \Delta n_{1\gamma}(\Omega),\end{aligned}\quad (1.49)$$

siendo una contribución de origen puramente electrónico.

De esta manera, la variación de índice total está dada por la suma de las tres contribuciones, esto es

$$\begin{aligned}\Delta n_1(\Omega) &= \Delta n_{1\alpha}(\Omega) + \Delta n_{1\beta}(\Omega) + \Delta n_{1\gamma}(\Omega) \\ &= \frac{4\pi N}{5n_0} \left[\begin{aligned} &-\frac{\mu^2 \alpha_{xx} F(\Omega)}{9(kT)^2} L^{(0)}(0) L^{(0)}(\Omega) \\ &+ \frac{\mu\beta_{xxx} [1 + G(\Omega)]}{3kT} L^{(0)}(0) L^{(0)}(\Omega) L^{(0)}(2\omega) \\ &+ 6\gamma_{xxx} L^{(0)}(\omega) L^{(0)}(3\omega) \end{aligned} \right] L^{(1)}(\omega) E_{dc} E_{ac},\end{aligned}$$

$$\Delta n_3(\Omega) = -2\Delta n_{1\alpha}(\Omega) + 3\Delta n_{1\beta}(\Omega) + \frac{1}{2} \Delta n_{1\gamma}(\Omega).$$

Si se toman los parámetros microscópicos de la molécula de DR1, puede constatarse que la contribución de tercer orden es despreciable comparada con las de primero y segundo orden que, a su vez, son comparables entre sí. Esto permite reescribir la ecuación anterior como

$$\begin{aligned}\Delta n_1(\Omega) &= \Delta n_{1\alpha}(\Omega) + \Delta n_{1\beta}(\Omega) \\ &= \frac{4\pi N}{5n_0} \left[\begin{aligned} &-\frac{\mu^2 \alpha_{xx} F(\Omega)}{9(kT)^2} \\ &+ \frac{\mu\beta_{xxx} [1 + G(\Omega)]}{3kT} \end{aligned} \right] L^{(0)}(0) L^{(0)}(\Omega) L^{(1)}(\omega) E_{dc} E_{ac}, \quad (1.50) \\ \Delta n_3(\Omega) &= -2\Delta n_{1\alpha}(\Omega) + 3\Delta n_{1\beta}(\Omega).\end{aligned}$$

Esta ecuación permite ver que la medida del coeficiente electro-óptico durante el proceso de orientación de las moléculas, puede variar fuertemente en función de la frecuencia del campo eléctrico alterno. Por otro lado, la técnica Teng permite evaluar el desfaseamiento, $\Delta\psi_{sp}$, entre la onda s y la onda p incidentes sobre la película, como se mostrará en el anexo 4. De acuerdo a ese anexo, este desfaseamiento está dado en términos de la variación de índice como

$$\begin{aligned}\Delta\psi_{sp} &= \frac{4\pi d}{\lambda n(n^2 - \sin^2 \theta_0)} (\Delta n_3 - \Delta n_1) \\ &= \frac{4\pi d}{\lambda n(n^2 - \sin^2 \theta_0)} (-3\Delta n_{1\alpha} + 2\Delta n_{1\beta})\end{aligned}\quad (1.51)$$

A su vez, los coeficientes electro-ópticos r_{13} y $r_{33}(=3 r_{13})$ se pueden deducir de la ecuación anterior utilizando las relaciones siguientes, que también serán explicadas en el anexo 4,

$$\Delta n_1 = \frac{n_0^3 r_{13} E_{ac}}{2},$$

$$\Delta n_3 = \frac{n_0^3 r_{33} E_{ac}}{2},$$
(1.52)

quedando como

$$r_{33} = \frac{(I_{ac})_A - (I_{ac})_B}{(I_{dc})_O} \frac{3\lambda (n^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{3/2}}{4\pi E_{ac} n^2 \text{sen}^2 \theta_0},$$
(1.53)

en el caso de la técnica Teng. Para la técnica de Reflexión Simple, un análisis similar permite concluir que las partes real e imaginaria del coeficiente electro-óptico están dadas por

$$r_{33}^r = \frac{3\lambda (n^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{3/2}}{2 \pi E_{ac} n^4} \frac{(I_{ac})_B - (I_{ac})_D}{(I_{dc})_C - (I_{dc})_A},$$

$$r_{33}^i = \frac{3\lambda (n^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{3/2}}{2 \pi E_{ac} n^4} \frac{(I_{ac})_A - (I_{ac})_C}{(I_{dc})_C - (I_{dc})_A},$$
(1.54)

La complementariedad de la sonda de segundo armónico y la sonda electro-óptica se pone de manifiesto si se comparan las ecuaciones (1.33) y (1.50). La sonda de segundo armónico sólo es sensible al comportamiento de las moléculas no lineales, es decir, aquellas con un valor de $\mu\beta$ muy alto, mientras que la sonda electro-óptica es sensible tanto al comportamiento de las moléculas no lineales, como a aquél de moléculas con un valor alto de $\mu^2\alpha$. Sólo resta hallar un modelo simple que permita expresar las funciones características de las dinámicas moleculares, $F(\Omega)$ y $G(\Omega)$.

El desarrollo llevado a cabo en la sección 4 describe el estado estacionario resultante de un equilibrio termodinámico entre las diferentes exigencias impuestas a las moléculas por su entorno, el cual es resultado del campo externo y de las interacciones electrónicas entre las mismas moléculas. Ahora es importante hallar un modelo simple que permita describir los fenómenos transitorios de orientación y de relajación de las moléculas, modelados en las ecuaciones (1.33) y (1.50) por las funciones $F(\Omega)$ y $G(\Omega)$. Dado que los comportamientos temporales y frecuenciales están relacionados por la transformada de Fourier, entonces se puede utilizar la dependencia temporal de la función de distribución orientacional dada por la Ley de Fick aplicada a la difusión rotacional^{52,53}, que en coordenadas cilíndricas se escribe como

$$\frac{\partial f(\theta, t)}{\partial t} = D \frac{1}{\text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \text{sen} \theta \left[\frac{\partial f(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U}{\partial \theta} f(\theta, t) \right] \right\},$$
(1.55)

donde el coeficiente de difusión D depende de las características del polímero, entre ellas de la viscosidad, es decir, de las fricciones entre las moléculas, las cuales son importantes dada la forma alargada de las moléculas usadas en este trabajo⁵⁴. Siguiendo la misma idea del Anexo 2, la evolución temporal de los valores medios de los parámetros de orden, $\cos^n \theta$, se sigue de la descomposición de la función de distribución sobre la base de los polinomios de Legendre

$$f(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \frac{2n+1}{2} \frac{i_n(x)}{i_0(x)} P_n(\cos \theta),$$
(1.56)

donde i_n es la función esférica de Bessel modificada de orden n , y x es otra vez el parámetro definido en la ecuación (1.24). La solución de la ecuación (1.56) consiste en

pasar a coordenadas de Laplace, en utilizar la relación de recurrencia sobre las funciones i_n ,

$$i_{n-1}(x) - i_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{x} i_n(x), \quad (1.57)$$

y en satisfacer las condiciones iniciales y finales, que se traducen en la isotropía inicial del medio y en el estado final dado por las funciones de Langevin. Esto exige que los coeficientes b_n satisfagan la relación

$$\begin{aligned} b_0(t=0) &= 1, b_{n \geq 1}(t=0) = 0, \\ b_{n \geq 0}(t \rightarrow \infty) &= 1. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Por tanto la evolución temporal de los tres primeros términos de $f(\theta, t)$ se escribe como

$$\begin{aligned} b_1(t) &= 1 - e^{-D_1 t} + (e^{-D_1 t} - e^{-D_2 t}) \frac{x i_2(x)}{6 i_1(x)}, \\ b_2(t) &= 1 - e^{-D_2 t} - (e^{-D_1 t} - e^{-D_2 t}) \frac{3 x i_1(x)}{10 i_2(x)} + (e^{-D_2 t} - e^{-D_3 t}) \frac{x i_3(x)}{5 i_2(x)}, \\ b_3(t) &= 1 - e^{-D_3 t} - (e^{-D_1 t} - e^{-D_3 t}) \frac{2 x i_2(x)}{7 i_3(x)} + (e^{-D_2 t} - e^{-D_3 t}) \frac{3 x i_4(x)}{14 i_3(x)}, \end{aligned} \quad (1.59)$$

con $D_n = n(n+1)D$. Para el paso de las b_n a los $\langle \cos^n \theta \rangle$, se requiere descomponer estos últimos en función de los polinomios de Legendre:

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle(t) &= \langle P_1(\cos \theta) \rangle = \frac{b_1(t) i_1(x)}{i_0(x)}, \\ \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - \frac{1}{3} &= \frac{2 \langle P_2(\cos \theta) \rangle + 1}{3} = \frac{2 b_2(t) i_2(x)}{3 i_0(x)}, \\ \langle \cos^3 \theta \rangle(t) &= \frac{3 \langle P_1(\cos \theta) \rangle + 2 \langle P_3(\cos \theta) \rangle}{5} = \frac{1}{5} \left(\frac{3 b_1(t) i_1(x)}{i_0(x)} + \frac{2 b_3(t) i_3(x)}{i_0(x)} \right). \end{aligned} \quad (1.60)$$

De esta forma, puede observarse en la figura 24 la evolución de los diferentes parámetros de orden en función del tiempo, para un débil campo aplicado, $x=0.5$. En esta figura puede observarse que $\langle \cos \theta \rangle(t)$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$ tienen la misma constante de tiempo, lo que no es el caso de $\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \rangle(t)$. Por el contrario, la dinámica de la señal " $\mu\beta$ "

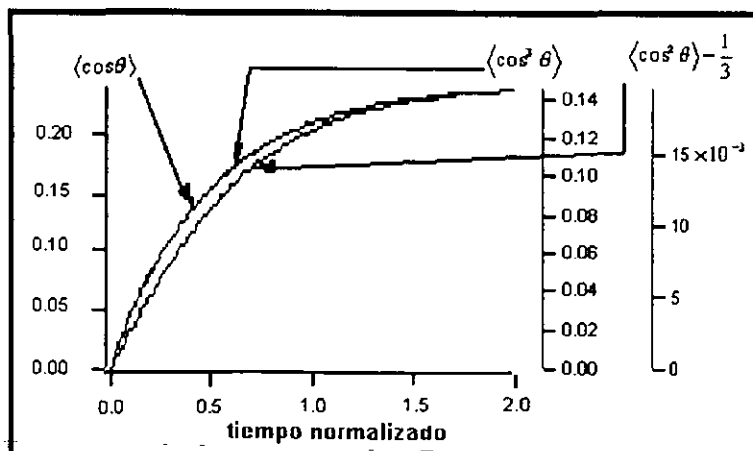


Figura 24. Evolución temporal de los parámetros de orden para $x=0.5$.

(ligada a $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$) es ligeramente más rápida que aquella de la señal " $\mu^2 \alpha$ " (ligada a $\langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle(t)$).

Por otro lado, para campos más fuertes, $x=5$, se puede observar en la figura 25 que la diferencia entre las constantes de tiempo se acentúa. Sin embargo, para las muestras estudiadas en este trabajo, no se alcanzan tales parámetros de orden, pero esta figura muestra muy bien el efecto de saturación de la señal de segundo armónico (proporcional a $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle$) con respecto a la tasa de orientación estadística de las moléculas, que es proporcional a $\frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle$. Estas dos figuras muestran también que las dinámicas de la señal de segundo armónico serán idénticas en configuración p-p (proporcional a $\langle \cos^3 \theta \rangle$) y s-p (proporcional a $\langle \cos^3 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle$).

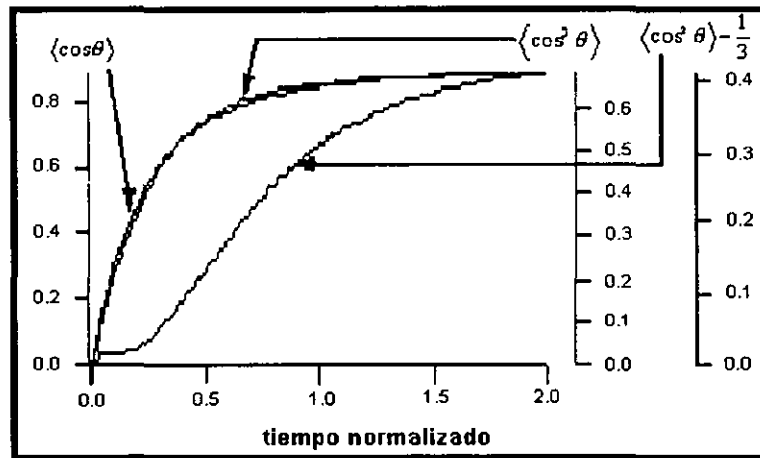


Figura 25. Evolución temporal de los parámetros de orden para $x=5$.

El análisis armónico de los parámetros de orden cae sobre la conversión al dominio de frecuencias de la ecuación (1.60), sin olvidar que el parámetro x varía también a la frecuencia del campo modulado. Esto permite dar una expresión aproximada de las funciones $F(\Omega)$ y $G(\Omega)$ ^{53,55}:

$$G(\Omega) \approx \frac{1}{1 + \frac{i\Omega}{2D}},$$

$$F(\Omega) \approx \frac{1 + \frac{i\Omega}{4D}}{\left(1 + \frac{i\Omega}{2D}\right) \left(1 + \frac{i\Omega}{6D}\right)} \tag{1.61}$$

En este modelo simple, la función $G(\Omega)$ sólo tiene una frecuencia de transición (domina la componente lenta), $\Omega_T = 2\pi f_T = 2D$, mientras que en la función $F(\Omega)$, las componentes rápida y lenta contribuyen por igual, por lo que se presentan dos frecuencias de transición, $\Omega_T = 2\pi f_T = 2D$ y $6D$, respectivamente. Sin embargo, ambas funciones tienen aspectos muy similares. Este resultado es coherente en la medida en que sea cierto que todas las moléculas se difunden orientacionalmente de la misma forma. Aunque también es posible cuantificar la dispersión de la frecuencia f_T engendrada

por la naturaleza dispersora del material¹². Sin embargo, la utilidad de f_T en la espectroscopia a bajas frecuencias queda de manifiesto al permitir analizar, y comparar entre ellas, las dinámicas moleculares a diferentes temperaturas de orientación.

Una vez analizado lo anterior, en el capítulo 2 se mostrarán las técnicas experimentales usadas para la implementación de ambas sondas y el proceso experimental seguido en este trabajo. Sin embargo, dado que uno de los objetivos de aplicación de los resultados de este trabajo es el efecto fotorrefractivo, es necesario aún dar los fundamentos teóricos del fenómeno de fotoconducción (complementario al efecto electro-óptico para que un material sea fotorrefractivo), investigado también en este trabajo de tesis, y del mismo efecto fotorrefractivo. Esto se hará de forma breve en la siguiente sección.

7. Fotoconducción y efecto fotorrefractivo.

El efecto fotorrefractivo se presenta sólo en materiales que son a la vez electro-ópticos y fotoconductores. Una descripción cualitativa de este efecto es la siguiente: en un material fotorrefractivo, sujeto a una iluminación no uniforme (por ejemplo un haz láser gaussiano, franjas de interferencia, etc.), la fotogeneración, seguida de la migración de un tipo de portador de carga (el fenómeno de fotoconducción como se verá un poco más adelante), implica una repartición no uniforme de carga en el material, dando lugar a la creación de un campo de carga espacial, E_{sc} . Este último induce una modificación del índice de refracción, Δn , vía el efecto electro-óptico. Este proceso queda ilustrado en la figura 26. Los principales parámetros que caracterizan al efecto fotorrefractivo son:

- La amplitud: $\Delta n = \frac{n^3 r E_{sc}}{2}$, donde r es el coeficiente electro-óptico.
- El tiempo de respuesta: $t_r \approx \frac{\epsilon_r}{\sigma_{ph}}$, donde σ_{ph} es la fotoconductividad del material.
- El tiempo de vida: $t_s \approx \frac{\epsilon_r}{\sigma_d}$, donde σ_d es la conductividad eléctrica del material.
- La sensibilidad: $S_n = \frac{\partial n}{\partial E_a}$, donde E_a ($J \cdot cm^{-3}$) es la energía absorbida por unidad de volumen en el material.

A partir del descubrimiento accidental de este fenómeno en un cristal de $BaTiO_3$ ⁵⁶, se ha desarrollado de manera creciente un interés por materiales presentando este efecto, debido a las numerosas aplicaciones posibles que pueden presentar, entre las cuales se pueden citar la holografía (holografía dinámica, memoria óptica de alta capacidad), el tratamiento óptico de la información en tiempo real, la conjugación de fase, la amplificación de imágenes o de haces, etc. Fue hasta 1991 que se observó este efecto en un material plástico⁵⁷, antes de eso sólo se estudiaban cristales inorgánicos^{58,59} (aislantes, semiconductores) u orgánicos⁶⁰ para este tipo de aplicaciones. A partir de ese año, se ha observado una optimización acelerada de los materiales plásticos, en particular de los polímeros fotorrefractivos^{61,62,63}. Todo esto abre grandes perspectivas para los materiales amorfos, sobre todo para la fabricación de memorias holográficas⁶⁴, la conjugación de fase⁶⁵ o la holografía dinámica⁶⁶.

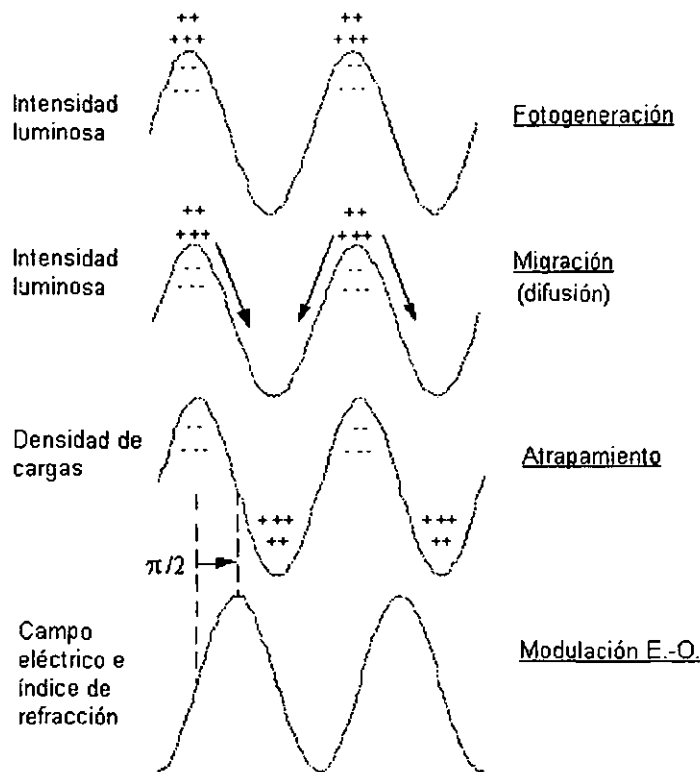


Figura 26. Principio de la formación de una rejilla fotorrefractiva. La rejilla de índices está desfasada en $\pi/2$ respecto a la rejilla de iluminación (en el caso donde la migración es debida a difusión).

Como acaba de mencionarse, la fotoconductividad de un material dado influye directamente sobre el tiempo de respuesta del efecto fotorrefractivo. Las referencias al efecto de fotoconducción en sólidos se remontan hasta el Siglo XIX, fue en 1873 cuando W. Smith observó este efecto en Selenio⁶⁷. Sin embargo, fue hasta 1879, cuando E. H. Hall descubrió el efecto que lleva su nombre⁶⁸, y que se pudo reconocer una separación de la conductividad eléctrica en dos partes (a saber: la densidad de portadores y la movilidad de estos), que se investigó la participación electrónica en el fenómeno de fotoconducción. Antes de esto, se pensaba que la fotoconductividad era debida tanto al movimiento de electrones como de iones. Con el efecto Hall también se pudo determinar que la movilidad de los portadores es una característica de cada material, y que la luz tiene por efecto el aumentar la densidad de dichos portadores⁶⁹. Por otro lado, las investigaciones en Sulfuro de Zinc de Gudden y Pohl en 1922⁷⁰, permitieron establecer que la absorción de luz, la fotoluminiscencia y la fotoconductividad, además de ser concurrentes para un material dado, tienen una dependencia similar con la longitud de onda de la luz empleada. Ellos también establecieron la naturaleza cuántica del proceso de fotoconducción al observar que una carga eléctrica pasa entre los electrodos por cada fotón de luz absorbido. Fue hasta 1906 que Pocchetino reportó por primera vez fotoconducción en sólidos orgánicos, realizando estudios en antraceno⁷¹. El fenómeno de fotoconducción ha permitido comparar el comportamiento de los materiales orgánicos amorfos con el de los semiconductores inorgánicos clásicos, ya que se ha observado en los materiales amorfos que la energía generada al absorber un fotón es la necesaria para la generación de un par de portadores de carga cuya interacción coulombiana es del orden de kT .

La conductividad en un material es explicada de forma simple de la siguiente manera. Cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, se genera en aquella una deficiencia de un electrón llamada hueco. El electrón en la banda de conducción se moverá hacia el ánodo bajo la acción de un campo aplicado. De la misma forma, en la banda de valencia los electrones empezarán a moverse hacia el ánodo ocupando sucesivamente el hueco, esto genera que éste se vaya desplazando hacia el cátodo, comportándose por tanto como una carga positiva igual en magnitud a la carga del electrón. Esto permite expresar a la conductividad, σ_d , del material como

$$\sigma_d = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.62)$$

donde e es la carga del electrón, n y p son las densidades (número por unidad de volumen) de electrones libres y huecos libres, respectivamente, μ_n y μ_p son la movilidad de los electrones y de los huecos, respectivamente. La movilidad es la velocidad por unidad de campo adquirida por un portador de carga como resultado de la aplicación de un campo eléctrico. Esta está íntimamente ligada a la naturaleza de la banda de energía donde la conductividad está ocurriendo, viéndose fuertemente afectada tanto por el atrapamiento, ya sea del electrón o del hueco, como por la recombinación de ambos. De hecho éste es el mayor problema en los polímeros orgánicos, donde la pequeña constante dieléctrica ($\epsilon \approx 3-6$) conduce a un gran radio de captura, r_c , conocido como radio de Onsager, siendo este radio la distancia a partir de la cual dos cargas de signo opuesto escapan a su atracción coulombiana (es decir, su energía térmica es igual o mayor a la energía coulombiana):

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT} \quad (1.63)$$

Por ejemplo, para $\epsilon=3$ (polímeros usuales), se tiene que $r_c=18$ nm. Por otro lado, la ausencia de bandas de conducción "verdaderas" en los materiales orgánicos genera sólo una pequeña longitud de difusión de las cargas, lo que no permite que escapen de la recombinación, excepto si se aplica un fuerte campo eléctrico, E , al material, provocando una disminución de la barrera de energía que impide normalmente la separación electrón-hueco.

Para entender los mecanismos de fotogeneración y de transporte de carga en este tipo de materiales, se han efectuado numerosos estudios del compuesto PoliVinilCarbazol (PVK). Este es un transportador de huecos, que se vuelve fotosensible en el visible al añadirle TriNitroFluoreno (TNF). Estos estudios han permitido establecer el siguiente esquema: un par electrón-hueco se genera por fotoexcitación en el visible del complejo de transferencia de carga creado por la asociación del PVK, que es electro-donador, con el TNF, que es electro-aceptor. Después de la excitación luminosa y la creación del par, el electrón queda atrapado a nivel del TNF. Debido a que la distancia promedio entre dos núcleos de carbazol es del orden de 0.3 nm, sus orbitales π pueden traslaparse. Este traslape da lugar al salto de un electrón π de una unidad carbazol a otra. El transporte de huecos se lleva a cabo mediante tal intercambio de electrones permitiendo la migración del hueco a lo largo de una distancia del orden de r_c . En la figura 27 se presenta el diagrama energético que modela estos mecanismos de generación, transporte y eventual atrapamiento de un hueco. Este diagrama está limitado a la presencia de una sola entidad de fotogeneración, así como de una sola entidad de transporte. Sin embargo, puesto que los materiales fotorrefractivos son polifuncionales debido a que, no sólo deben ser capaces de transportar carga, sino que también deben presentar el efecto-electro-óptico,

se debe tomar con precaución el esquema arriba propuesto, sobre todo si la longitud de onda de fotoexcitación cae dentro de la banda de absorción del cromóforo no lineal.

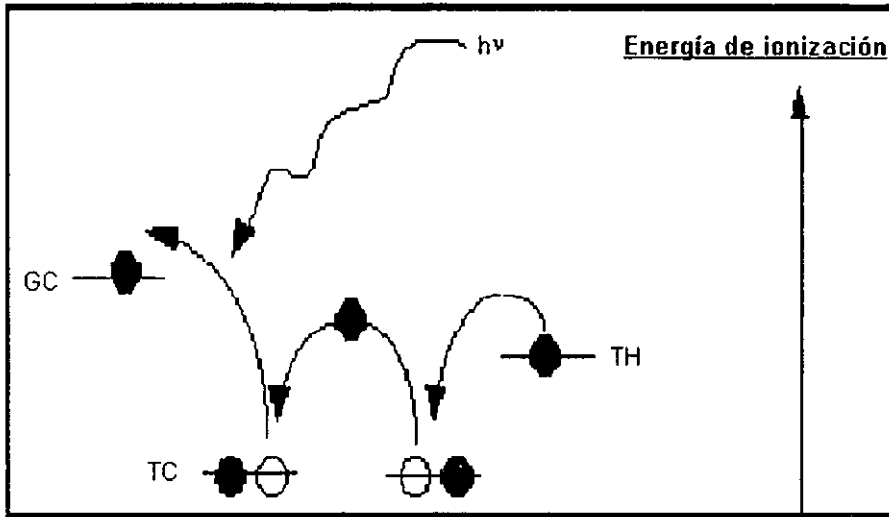


Figura 27. Diagrama energético de los mecanismos de fotogeneración y transporte de huecos en un material polimérico. La absorción de un fotón permite la transferencia de un electrón sobre el generador de carga (GC). Los huecos se desplazan por salto entre las unidades de transporte (TC). Un sitio con energía de ionización más pequeña que la del transportador puede actuar como una trampa de huecos (TH).

Por otro lado, en general, el transporte de carga estacionario dentro de un material homogéneamente iluminado puede escribirse de la siguiente forma:

$$J = \frac{e\phi I_0}{h\nu} \alpha I + \left[en_0\mu + \frac{e\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right] E. \tag{1.64}$$

El primer término es debido al efecto fotovoltaico (presencia de una diferencia de potencial dentro de un material al ser iluminado y sin campo eléctrico aplicado), el segundo a la conductividad en la oscuridad ($\sigma_d = en_0\mu E$), y el tercero a la fotoconductividad. I es la intensidad de la luz, α el coeficiente de absorción del material, ϕ la eficiencia cuántica para excitar a un portador de carga libre, $h\nu$ la energía del fotón, μ la movilidad de los portadores, τ el tiempo de vida de los portadores excitados, n_0 la densidad de portadores responsables de la conductividad en la oscuridad, l_0 el camino libre medio efectivo y E el campo eléctrico aplicado. Prestando un poco más de atención a la eficiencia cuántica, ésta se define como el número de pares electrón-hueco generados por cuanto de luz absorbido (fotoconducción intrínseca), o como el número de huecos (o electrones libres) generados por cuanto de luz (fotoconducción extrínseca). Por lo mismo, es clara su dependencia de la estructura e imperfecciones del material, de la temperatura, de la longitud de onda de iluminación, del coeficiente de absorción, de los contactos eléctricos y del campo eléctrico aplicado. De la misma forma, la relación entre la fotoconductividad estacionaria y varios parámetros (como pueden ser la energía de los fotones, la intensidad de iluminación, el campo eléctrico aplicado, la temperatura, el material de los electrodos, el grosor de las muestras, la sensibilidad de los materiales, la concentración relativa, etc.) provee información de la sensibilidad espectral, del umbral de fotoconductividad y de los mecanismos de fotogeneración de los portadores de carga. Sin embargo, de tales mediciones no se obtiene información directa de parámetros básicos como son la movilidad μ , la eficiencia ϕ , y el tiempo de vida τ .

Para soslayar dicho problema deben combinarse varias técnicas de medida de la fotoconductividad. Entre las técnicas más importantes para caracterizar las propiedades de fotoconducción de un sólido se encuentran las siguientes:

- El método de descarga xerográfica. Consiste en aplicar un potencial electrostático a la superficie de la película, pudiendo deducirse la eficacia de fotogeneración y la movilidad de los portadores a partir de la medición del decrecimiento fotoinducido del potencial⁷².
- La medición de la corriente en función del campo aplicado. Permite medir la movilidad de los portadores libres, siempre y cuando se pueda alcanzar un régimen de conducción limitado por la carga espacial. Sin embargo, este régimen es muy difícil de alcanzar en polímeros aislantes para campos inferiores a 100 V/μm. La medición de la fotocorriente es preferentemente hecha al vacío. Junto con la última, esta técnica es la utilizada en este trabajo tal como se describirá en el capítulo 2.
- La medición de la fotocorriente en función del tiempo de exposición. De acuerdo al análisis teórico de esta técnica⁷³, el tiempo de respuesta de la fotocorriente proporciona la movilidad, mientras que el valor de la misma en el régimen estacionario proporciona la eficiencia de fotogeneración.
- La técnica de "tiempo de vuelo holográfico". Consiste en inscribir una rejilla fotorrefractiva en el material bajo un régimen de iluminación pulsado, lo que permite deducir la movilidad de los portadores que participan en el efecto fotorrefractivo⁷⁴. Por tanto, esta técnica sólo se aplica a materiales fotorrefractivos.
- La técnica de "tiempo de vuelo". Es equivalente a la técnica anterior, salvo que se utiliza un sólo haz pulsado, lo que permite adaptarla a cualquier tipo de material¹². Permite medir no sólo la movilidad y la eficiencia cuántica de fotogeneración, sino también el signo de las cargas y su tiempo de vida.
- Medida de la eficiencia de fotogeneración. Esta técnica es sólo una variación de la segunda. Se lleva a cabo modulando el haz luminoso para poder detectar picocorrientes a campos menores a 100 V/μm. Si es posible medir nanocorrientes, se puede omitir la modulación del haz lo que permite además medir el tiempo de respuesta de la fotocorriente. En esta técnica el tiempo de modulación del haz debe ser ligeramente más corto que el tiempo de respuesta de la fotocorriente. Este último depende a la vez del circuito externo (cuyo tiempo de respuesta es del orden del producto de la resistencia de entrada del Lock-In por la capacitancia de la muestra), y del tiempo de relajación dieléctrica de los portadores.

De esta última técnica puede medirse de manera directa la eficiencia cuántica de fotogeneración. De acuerdo a la definición dada anteriormente, esta eficiencia puede escribirse de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{hc i_{ph}}{\lambda e P_a} \approx 1.24 \frac{i_{ph}}{\lambda P_a}, \quad (1.65)$$

donde i_{ph} (A) es la fotocorriente, P_a (W) es la potencia óptica absorbida por la muestra, λ (μm) es la longitud de onda del haz luminoso, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío y e la carga del electrón. Si P_i es la potencia óptica incidente, entonces $P_a = P_i T e^{-\alpha L}$, donde T es el coeficiente de transmisión de la interfaz aire/ITO/película-no-lineal, L es el espesor de la película atravesado por el haz láser y α el coeficiente de absorción en la longitud de onda de iluminación. La ecuación (1.65) toma en cuenta los fenómenos de atrapamiento y de recombinación en la película, por tanto η no es la verdadera eficiencia de fotogeneración, que es una cantidad microscópica de difícil medición en los polímeros, sino que define más bien la eficiencia de colección de cargas fotogeneradas en los electrodos de contacto. Por tanto, esta eficiencia así definida

no es solamente una propiedad intrínseca del material, sino que depende también de la naturaleza del electrodo y de la interfaz película/electrodo.

De manera semejante, cuando se tiene un campo aplicado, E , al material, se define la fotosensibilidad, S_{ph} ($\text{cm} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$), como el número de cargas que pasan a través del circuito externo, dividido por el número de fotones absorbidos por el fotoconductor durante el mismo período de tiempo, es decir

$$S_{ph} = \frac{i_{ph}}{P_o E} \quad (1.66)$$

Esta ecuación nos permite expresar la fotoconductividad, σ_{ph} ($\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$), del material como

$$\sigma_{ph} = S_{ph} I_{ab} \quad (1.67)$$

donde I_{ab} es la intensidad luminosa absorbida por la película (W/cm^2). De esta forma, midiendo la corriente en la oscuridad y usando la ecuación (1.67), se pueden obtener tanto el tiempo de vida de la rejilla fotorrefractiva, como el tiempo de respuesta del material ídem. De igual forma, y usando la segunda técnica, el método de mínimos cuadrados puede proporcionar valores experimentales de los parámetros ϕl_0 y $\phi \mu \tau$ de acuerdo a la ecuación (1.64).

Lo anterior puede aplicarse como ejemplo a las curvas mostradas en la figura 28, donde se muestra la evolución temporal de la corriente fotoinducida a 633 nm entre dos obturaciones del haz láser para una muestra de silicio amorfo, el cual tiene una eficiencia de fotogeneración excepcional, y para una muestra de MM52/SiK=1/5. Se puede observar que los tiempos de respuesta para ambas muestras, tanto en generación, como en relajación, son bastante diferentes. Esto se explica con el hecho de que la fotoconductividad del silicio amorfo es mucho mayor que la del MM52/SiK. Para esta última muestra, el tiempo de respuesta es del orden de 0.1 seg. De forma rigurosa, el tiempo de respuesta de la fotocorriente, ligado al tiempo de tránsito de las cargas en la muestra, depende del espesor de la película y de la velocidad de los portadores (y por tanto del campo aplicado). Tomando la modelación de la referencia 73, puede deducirse la movilidad de los portadores de las curvas de la figura 28. Sean g_0 la tasa de fotogeneración (que se puede suponer constante en toda la película), v_0 la velocidad media de los huecos (suponiendo que sólo éstos son móviles), y s la probabilidad de atrapamiento por unidad de tiempo, entonces la densidad de corriente puede escribirse como⁷³:

$$J(t) = \frac{eg_0L}{(s\tau_t)^2} \begin{cases} s\tau_t - 1 + e^{-st}(1 - s\tau + st), & t < \tau \\ s\tau_t - 1 + e^{-st}, & t > \tau \end{cases} \quad (1.68)$$

donde $\tau_t = \frac{L}{v_0} = \frac{L}{\mu E}$, es el tiempo de tránsito de huecos sobre el espesor L de la muestra.

En el caso de la película de MM52/SiK=1/5, un ajuste de la curva $\log J$ vs $\log t$ con la ecuación (1.68) permite deducir tanto τ_t , como μ . Este ajuste da un valor para la movilidad, μ , de $8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{seg}$, que está próximo al hallado por la técnica de tiempo de vuelo de $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{seg}$ para un campo de $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ para una muestra de SiK/TNF¹².

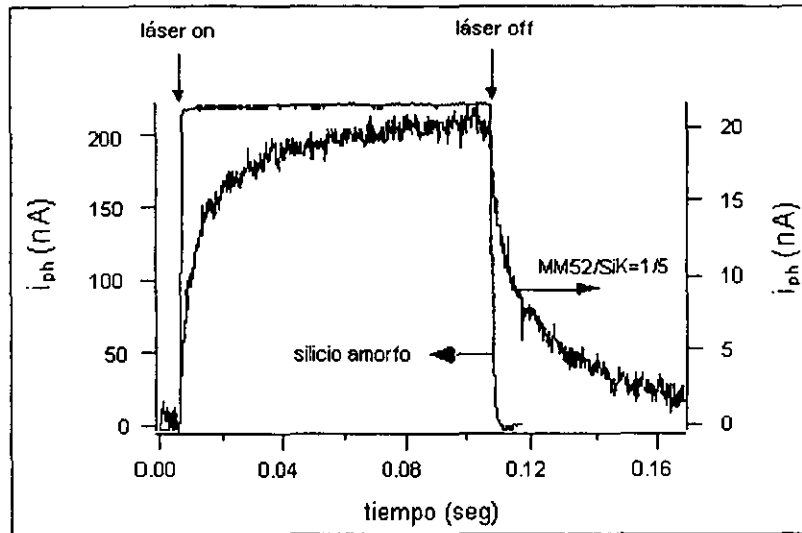


Figura 28. Tiempo de respuesta de la fotocorriente en una película de silicio amorfo ($E_a=1 \text{ V}/\mu\text{m}$), y en una película de MM52/SiK=1/5 ($E_a=40 \text{ V}/\mu\text{m}$) de espesor de $1 \mu\text{m}$. Condiciones de iluminación: 633 nm , 1.8 mW .

De todo lo anterior es claro que la caracterización de las propiedades de fotogeneración de un material pasa, no solamente por el estudio de la respuesta temporal de la fotocorriente, sino también por el análisis de su dependencia en función del campo aplicado y de la intensidad luminosa. Los estudios hechos anteriormente sobre semiconductores desembocaron en el modelo de bandas de energía (bandas de valencia y de conducción). Para los materiales poliméricos aislantes, estos modelos deben ser completados por una distribución cuasi-continua de niveles de energía en la banda prohibida. Esta distribución está asociada tanto a niveles vibracionales, como a los defectos del material ligados principalmente a las numerosas impurezas químicas y estructurales. Los modelos enunciados permiten explicar las leyes de dependencia de la fotocorriente, i_{ph} , en función de la intensidad luminosa, I , del tipo $i_{ph} \propto I^m$, donde m es un parámetro con valores experimentales entre 0 y 2. La determinación de m , y de la dependencia del tiempo de respuesta con respecto a I , permite proponer una descripción energética (niveles de trampas o de centros de recombinación) para un material dado.

De esta forma, retomando el efecto fotorrefractivo, se tiene que este proviene de la creación de un campo de carga espacial en un material fotoconductor. La cuantificación de dicho campo se lleva a cabo en semiconductores mediante el modelo de Kukhtarev^{75,76}, dado por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial N_D^i}{\partial t} = sP_o(N_D - N_D^i) - \gamma n N_D^i, \quad (\text{fotogeneración y atrapamiento de cargas}) \quad (1.69)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = - \left(-e \frac{\partial n}{\partial t} + e \frac{\partial N_D^i}{\partial t} \right), \quad (\text{conservación de la carga eléctrica}) \quad (1.70)$$

$$\mathbf{J} = e\mu n \mathbf{E} + eD \nabla n + \mathbf{J}_{pv}, \quad (\text{conducción y difusión de cargas}) \quad (1.71)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = - \frac{e}{\epsilon} (n + N_A - N_D^i), \quad (\text{ecuación de Maxwell-Gauss}) \quad (1.72)$$

donde s es la tasa de fotogeneración, γ la tasa de recombinación, $D = \frac{\mu kT}{e}$ la constante de difusión, \mathbf{J}_{pv} la corriente fotovoltaica, N_A la densidad de átomos aceptadores de

electrones, N_D^i la densidad de átomos donadores ionizados, N_D la densidad de átomos donadores neutros, n la densidad de portadores libres, \mathbf{J} es la densidad de corriente y \mathbf{E} el campo eléctrico en el material, que toma en cuenta la existencia eventual de una tensión aplicada, V_{ap} , vía $\mathbf{E} = -\nabla V_{ap}$.

La solución de estas ecuaciones presupone que s y μ son constantes. Sin embargo, en los polímeros estos parámetros dependen del potencial aplicado¹². Además, debe tomarse en cuenta la presencia de trampas poco profundas¹². Todas estas diferencias conducen al modelo de Schildkraut^{77,78}. Las ecuaciones de este modelo para una conducción llevada a cabo por huecos son:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N^-}{\partial t} &= g_0 \frac{N_A}{N_A^0} \eta P_a - \mu n N^- \\ \frac{\partial T^+}{\partial t} &= \mu n T - r T^+ \\ N_A^0 &= N + N^- \\ T^0 &= T + T^+, \end{aligned} \quad (1.73)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial n}{\partial t} - \mu n N^- - \mu n T + r T^+ + g_0 \frac{N_A}{N_A^0} \eta I, \quad (1.74)$$

$$\mathbf{J} = e \mu n \mathbf{E} + e D \nabla n + \mathbf{J}_{pv}, \quad (1.75)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{e}{\epsilon} (n + T^+ - N^-), \quad (1.76)$$

$$\begin{aligned} \mu &\propto e^{\sqrt{E}}, \\ \eta &\propto E^p, \end{aligned} \quad (1.77)$$

donde T es la densidad de trampas y N es la densidad de átomos donadores de huecos (equivalente a N_D). Este sistema de ecuaciones no es lineal, y cuando la figura de iluminación es una rejilla sinusoidal de paso k_g , la solución se lleva a cabo numéricamente⁷⁷ o a primer orden en k_g ⁷⁸.

Como puede observarse, la modelación del efecto fotorrefractivo en materiales amorfos, en particular sol-gel, no es nada sencilla. Esto aunado al problema experimental de tener un material polifuncional (electro-óptico y fotoconductor simultáneamente), estable en el tiempo y ante cambios de temperatura, revela el enorme trabajo de caracterización que debe hacerse para tener un material óptimo de bajo costo para aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, los resultados encontrados son muy promisorios, al menos en el aspecto electro-óptico, como se mostrará en este trabajo. En el aspecto fotoconductor existen resultados^{12,79,80} que, combinados, pueden dar lugar a un material sol-gel fotorrefractivo, estable y de bajo costo para una aplicación tecnológica en poco tiempo. Los estudios necesarios para llegar a ésta requieren de, al menos, otras dos tesis doctorales. Trabajo hay, gente también, financiamiento es lo que no sobra, ojalá eso cambie.

A continuación se presentará en el capítulo 2 el proceso experimental llevado a cabo, así como la descripción del montaje experimental y del equipo usado para el uso de las técnicas anteriormente descritas.

- ¹ C. J. Brinker, G. W. Scherer. "Sol-Gel Science. The physics and chemistry of Sol-Gel processing". Academic Press Inc. 1990.
- ² D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld. *J. Phys. Chem.* 88, 5956 (1984).
- Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein, S. Ruschin. *Appl. Phys. Lett.* 66 (10), 1169 (1995).
- ³ M. Brunel. "Etude des matériaux solides sol-gel présentant la propriété de transmission saturable". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-Sur, 1996.
- B. Campagne. "Non linéarités optiques dans les matériaux xérogels polymères dopés. Application à la protection passive de senseurs contre les impulsions laser". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-Sur, 1999.
- ⁴ F. Bentivegna. "L'effet Kerr optique dans des gels inorganiques dopés, source d'une effet mémoire tout-optique". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-Sur, 1995.
- ⁵ E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, C. Sanchez. *Nonlinear Optics* 1, 349 (1991).
- ⁶ E. J. A. Pope, M. Asami, J. D. Mac Kenzie. *Mat. Res. Bul.* 4, 1018 (1989).
- ⁷ F. Chaput, D. Riehl, Y. Lévy, J-P. Boilot. *Chem. Mat.* 5, 589 (1993).
- ⁸ Y. R. Shen. "The principles of nonlinear optics". John Wiley & sons, New York, 1984.
- ⁹ L. Onsager. *J. A. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
- ¹⁰ Y. Shuto, M. Amano, T. Kaino. *SPIE* 1560, 184 (1991).
- ¹¹ D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-Sur, 1996.
- ¹² B. Darracq. "Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-Sur, 1999.
- ¹³ D. A. Kleinman. *Phys. Rev.* 126 (6), 1977 (1962).
- ¹⁴ R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, C. G. Willson. *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (7), 1239 (1990).
- ¹⁵ P. N. Prasad, D. J. Williams. "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers". John Wiley & sons, New York, 1991.
- ¹⁶ V. Alain, S. Rédoglia, M. Blanchard-Desce, S. Lebus, K. Lukaszuk, R. Wortmann, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter. *Chemical Physics* 245, 51-71 (1999).
- ¹⁷ T. Watanabe, S. Miyata. *SPIE* 1147, 101 (1989).
- ¹⁸ H. E. Katz, M. L. Schilling, G. E. Washington. *J. Opt. Soc. Am. B* 7, 309 (1990).
- ¹⁹ B. N. Share, S. S. Mitra, G. Lengyel. *J. Chem. Phys.* 47, 5173 (1967).
- ²⁰ F. London. *Trans. Faraday Soc.* 33, 8 (1937).
- ²¹ J. G. Kirkwood. *J. Chem. Phys.* 1, 597 (1933).
- ²² Kasha. *Radiation Research* 20, 55 (1963).
- ²³ P. Debye. *Phys. Z.* 36, 100 (1935).
- ²⁴ A. Gerschel. "Liaisons intermoléculaires". *Savoirs actuels*, CNRS, 1995.
- ²⁵ C. H. Wang. *J. Chem. Phys.* 98 (4), 3457 (1993).
- ²⁶ H. W. Guan, C. H. Wang. *J. Chem. Phys.* 98 (4), 3463 (1993).
- ²⁷ C. H. Wang, S. H. Gu, H. W. Guan. *J. Chem. Phys.* 99 (7), 5597 (1993).
- ²⁸ A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson. *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1), 329 (1998).
- ²⁹ P. A. Leermakers, H. T. Thomas, L. D. Weis, F. C. James. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5075 (1966).
- ³⁰ A. P. Piekar. *Proc. Roy. Soc. A* 172, 360 (1939).
- ³¹ B. H. Robinson, L. R. Dalton, A. W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Aniszfeld, S. Garner, A. Chen, W. H. Steier, S. Houbrecht, A. Persoons, I. Ledoux, J. Zyss, A. K. Y. Jen. *Chem. Phys.* 245, 35 (1999).
- ³² E. A. Guggenheim. *Trans. Far. Soc.* 45, 714 (1949).
- ³³ P. Debye. "Polar Molecules". Dover Pub., 1929.
- ³⁴ F. Chaput, D. Riehl, J-P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy, A. Brun. *Chem. Mat.* 8, 312 (1996).
- ³⁵ B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J-P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy, A. Brun. *Appl. Phys. Lett.* 70 (3), 292 (1997).
- ³⁶ Z. Sekkat. "Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photoisomérisation de dérivées de l'azobenzene dans des films de polymères". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-XI Orsay, 1995.
- ³⁷ J. A. Delaire, Y. Atassi, I. Maltey, K. Natakani. *Pure Appl. Opt.* 5, 529 (1996).

- ³⁸ J. Reyes-Esqueda, J. García-Macedo. "Photodegradation mechanisms of Rhodamine B encapsulated into a sol-gel matrix". En preparación para *J. of Sol-Gel Sc. & Tech.*
- ³⁹ F. Charra, F. Kajzar, J. M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart. *Opt. Lett.* 18 (12), 941 (1993).
- ⁴⁰ C. Fiorini. "Propriétés optiques non-linéaires du second ordre induites par voie optique dans les milieux moléculaires". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1995.
- ⁴¹ S. Brasselet. "Processus multipolaires en optique non-linéaire dans les milieux moléculaires". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1997.
- ⁴² S. Brasselet, J. Zyss. *Opt. Lett.* 22 (19), 1464 (1998).
- ⁴³ A. C. Etilé. "Etude des potentialités de divers mécanismes d'orientation tout optique en milieu polymère". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.
- ⁴⁴ M. Kasha, *Radiation Research* 20, 55 (1963).
- ⁴⁵ C. Noguez, R. Barrera. *Physica A* 211, 399-410 (1994).
- ⁴⁶ D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1996.
- ⁴⁷ G. T. Boyd, C. v. Francis, J. E. Trend, D. A. Ender. *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (4), 887 (1991).
- ⁴⁸ J. L. Oudar. *J. Chem. Phys.* 67 (2), 446 (1977).
- ⁴⁹ S. J. Lalama, A. F. Garito. *Phys. Rev. A* 20 (3), 1179 (1979).
- ⁵⁰ S. Brasselet, J. Zyss. *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* 5 (4), 671 (1996).
- ⁵¹ F. Kajzar, P. A. Chollet, I. Ledoux, J. Le Moigne, A. Lorin, G. Gadret. "Organic thin films for quadratic optics". Kluwer Academic Publishers, ed. Messier, 1991.
- ⁵² J. W. Wu, J. F. Valley, M. Stiller, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, R. Lytel. *SPIE* 1560, 196 (1991).
- ⁵³ J. W. Wu. *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1), 142 (1991).
- ⁵⁴ M. G. Kuzyk, K. D. Singer, H. E. Zahn, L. A. King. *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (4), 742 (1989).
- ⁵⁵ S. Aramaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1A), L47 (1995).
- ⁵⁶ A. Askin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, K. Nassau. *Appl. Phys. Lett.* 9, 72 (1966).
- ⁵⁷ S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner. *Phys. Rev. Lett.* 66, 1846 (1991).
- ⁵⁸ J. Feinberg, D. Heiman, A. R. Tanguay Jr., R. W. Hellwarth. *J. Appl. Phys.* 51 (3), 1297 (1980).
- ⁵⁹ J. P. Huignard, A. Marrakchi. *Opt. Comm.* 38 (4), 249 (1981).
- ⁶⁰ K. Sutter, P. Günter. *J. Opt. Soc. Am.* 7 (12), 2274 (1990).
- ⁶¹ B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias, H. K. Hall Jr. *Phys. Rev. B* 48 (15), 10710 (1993).
- ⁶² M. Liphardt, A. Goonesekera, B. E. Jones, S. Ducharme, J. M. Takacs, L. Zhang. *Science* 263, 367 (1994).
- ⁶³ O. Levi, G. Perepelitsa, D. Davidov, A. J. Agranat, I. Benjamin, S. Shalom, R. Neumann, Y. Avny. *Phys. Rev. B* 57 (20), 57 (1998).
- ⁶⁴ P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M. P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox. *Opt. Lett.* 21 (12), 890 (1996).
- ⁶⁵ A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thomson, W. E. Moerner. *Opt. Comm.* 145, 145 (1998).
- ⁶⁶ A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thomson, R. J. Twieg, W. E. Moerner. *J. Opt. Soc. Am.* 15 (2), 901 (1998).
- ⁶⁷ D. Z. Anderson. *Science* 227, 530 (1997).
- ⁶⁸ W. Smith. *Nature* 7, 303 (1873).
- ⁶⁹ E. H. Hall. *Am. J. Math.* 2, 287 (1879).
- ⁷⁰ H. Lenz. *Ann. Physik* 77, 449 (1925).
- ⁷¹ B. Gudden, R. Pohl. *Physik Z.* 23, 417 (1922).
- ⁷² J. P. Farges. "Organic conductors". Dekker, EUA, 1ª edición, 1994.
- ⁷³ C. C. Kao, I. Chen. *J. Appl. Phys.* 44 (6), 2708 (1973).
- ⁷⁴ N. Marc, J. Y. Moisan, N. Wolffer, B. Andre, R. Lever. *Phil. Mag. B* 74 (1), 81 (1996).
- ⁷⁵ J. P. Partanen, J. M. C. Jonathan, R. W. Hellwarth. *Appl. Phys. Lett.* 57 (23), 2404 (1990).
- ⁷⁶ N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii. *Ferroelectrics* 22, 949 (1979).
- ⁷⁷ N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii. *Ferroelectrics* 22, 962 (1979).
- ⁷⁸ J. S. Schildkraut, A. V. Buettner. *J. Appl. Phys.* 72 (5), 1888 (1992).
- ⁷⁹ J. S. Schildkraut, Y. Cui. *J. Appl. Phys.* 72 (11), 5055 (1992).
- ⁸⁰ M. Kakimoto, H. Kashiwara, T. Kashiwagi, T. Takiguchi, J. Ohshita, M. Ishikawa. *Macromolecules* 30, 7816 (1997).
- ⁸¹ V. M. Rentería, A. Campero, J. García M. *J. Of Sol-Gel Sc. & Techno.* 13, 663 (1998).

Capítulo 2. Desarrollo Experimental.

En este capítulo se muestran los montajes experimentales de las técnicas utilizadas en este trabajo doctoral, así como los principales problemas experimentales encontrados y la obtención de datos usual (Secciones 1-7). En la Sección 8 se explica el procedimiento de preparación de las muestras estudiadas. En la Sección 9 se detallan los estudios realizados en este trabajo.

1. Técnica Corona.

Esta técnica permite aplicar un campo eléctrico de fuerte intensidad gracias al uso de un efecto de punta electrostática. La figura 1 muestra en detalle la platina de cobre utilizada para orientar la película. Una abertura de 1 cm de diámetro en la platina permite el paso del haz láser que sirve como sonda de los experimentos descritos en la sección 2.

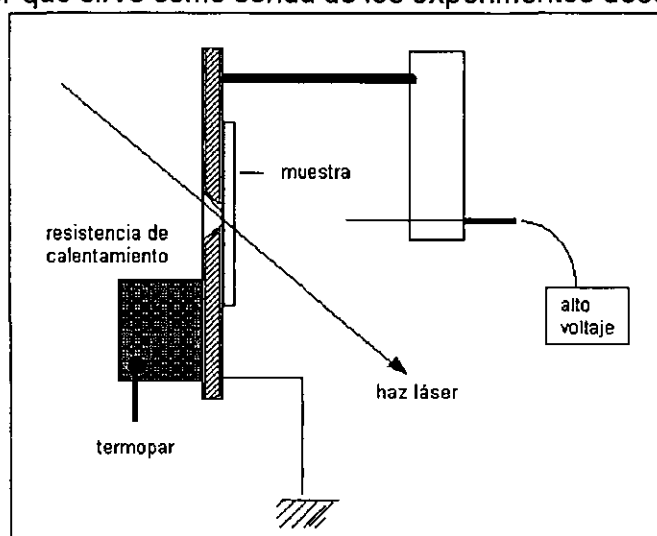


Figura 1. Platina Corona.

La punta, una aguja de acupuntura, se conecta a la fuente de alto voltaje. En este trabajo se utilizaron dos configuraciones. En la primera, se utilizó un transformador alto/bajo voltaje con un factor de transformación de 1000 que, alimentado con una fuente de bajo voltaje con un rango de 0 a 10 V, permite tener altos voltajes que van de 0 a 10 kV. En la segunda, se utilizó una balastra (transformador de televisión) alimentada por un variac. La balastra se conectó a su vez a un multiplicador de voltaje. Esta configuración, diseñada por, y construida con la asistencia del Fís. Francisco Fernández Escobar, permite tener altos voltajes en el rango de 0 a 8 kV. El montaje final de la segunda configuración se llevó a cabo con la ayuda de Miguel Bustos y René Preza. En ambas configuraciones la platina está conectada a tierra y la punta de la aguja se hace variar entre 1 y 1.5 cm. El campo eléctrico en la punta depende de su radio de curvatura.

Utilizando la fórmula empírica $E = \frac{V}{2r}$, y estimando el radio de curvatura, r , entre 1 y 10

μm (dependiendo del estado de oxidación de la aguja), se puede constatar que, para un voltaje aplicado, V , de 5 kV, el campo sobre la punta es fácilmente mayor que el campo de rompimiento del aire (25 kV/cm). De esta forma, puede asegurarse que hay una ionización local de las moléculas del aire, y que una parte de los iones creados se deposita sobre la película, mientras que el resto lo hace sobre la placa de cobre. Sin

embargo, el valor del campo aplicado en la película es difícil de estimar. Con la ayuda de un voltímetro (o de un electrómetro) colocado cerca de la superficie de la muestra (figura 2), puede calcularse el orden de

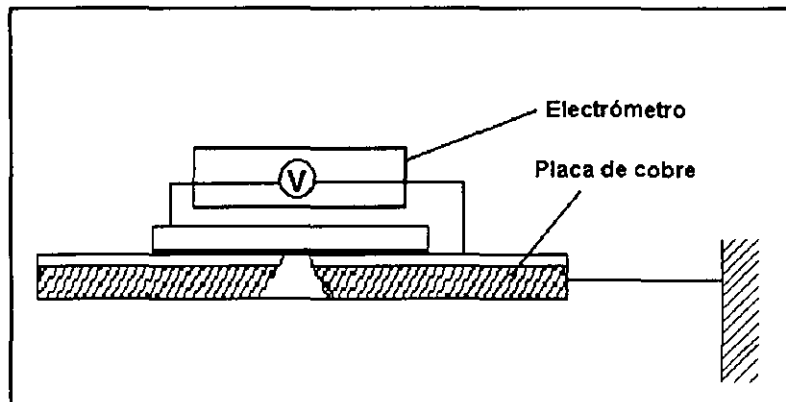


Figura 2. Medida del potencial aplicado. Uso de un electrómetro.

dicho campo midiendo el decremento del potencial $V(t)$ después del cese de la aplicación del campo de orientación. Este decremento es signo de la evacuación de las cargas en la superficie de la película, la interpolación a $t=0$ del ajuste con una función doble exponencial (figura 3), permite deducir el campo aplicado, $E(0)=V(0)/e$, donde e es el espesor de la muestra.

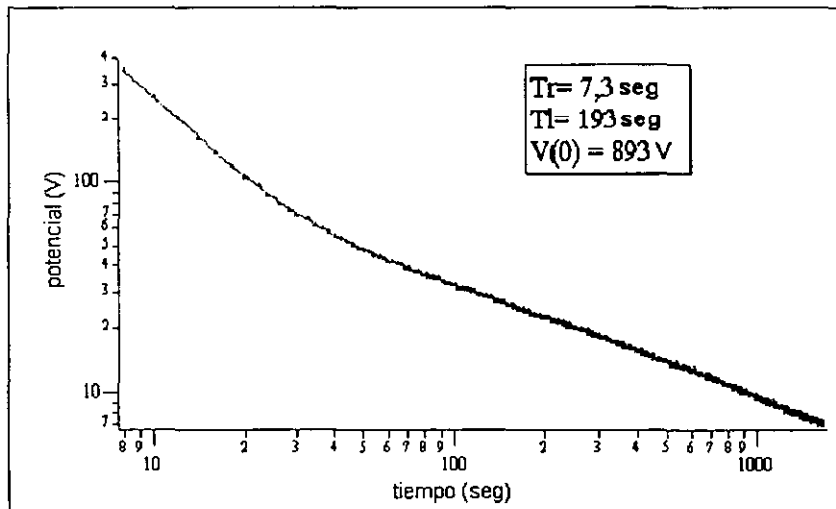


Figura 3. Ejemplo del decremento del potencial de superficie justo un momento después del corte del campo Corona aplicado sobre una muestra de $3 \mu\text{m}$ de espesor (escala log-log). La curva es un ajuste doble exponencial de los puntos experimentales. T_r y T_l son las constantes de tiempo rápida y larga, respectivamente, $V(0)$ resulta de la interpolación de $V(t)$ a $t=0$.

Para calentar la película, en la primera configuración se utilizó una resistencia de 50 W fijada sobre la platina (figura 2) y alimentada por un regulador que permite calentar la platina hasta alrededor de $220 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en la segunda configuración se utilizó una resistencia de 136Ω , 150 W también fijada sobre la platina, pero alimentada por un dímer que permite calentar la platina hasta alrededor de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la medida de la temperatura de la placa de cobre se utilizó, en ambas configuraciones, un termopar tipo K (cromel-alumel, $0\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$ en el primer caso y $0\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$ en el segundo) insertado en un agujero hecho en un costado de la placa. Debe mencionarse que la primera configuración se utilizó para los experimentos hechos en el laboratorio de óptica no lineal del Dr. Yves Lévy del Instituto de Óptica Teórica y Aplicada ubicado en Orsay, Francia; mientras que la

segunda fue la desarrollada en el Instituto de Física de la UNAM en base a lo aprendido en Francia durante mi estancia allá.

2. Técnica por electrodos.

También se puede aplicar a la muestra un campo eléctrico, con la ayuda de electrodos metálicos depositados en ambos lados de ella. Uno de los electrodos es una película de ITO (óxido de Indio Titanio) con un espesor de 25 nm, depositado por evaporación sobre el sustrato de vidrio. El contra-electrodo de oro, cuyo espesor puede ser variado entre 5 y 50 nm, es depositado en vacío sobre la película sol-gel (figura 4).

En transmisión (sonda de generación de segundo armónico, Sección 4), el espesor del electrodo es de 5 nm, mientras que en reflexión (sonda Teng, Sección 5) es necesario un electrodo más grueso (alrededor de 50 nm) para obtener un fuerte coeficiente de reflexión. Las figuras 5a y 5b muestran las platinas utilizadas para los contactos eléctricos sobre cada uno de los tres contra-electrodos de oro depositados sobre la película sol-gel. Los contactos sobre el ITO y el electrodo de oro se hacen utilizando cables metálicos delgados colocados mediante un proceso micro-mecánico. Dos de los cables están en contacto con el ITO, mientras que los otros tres están en contacto con los electrodos de oro sobre una parte decapada en ITO (decapamiento hecho antes del depósito de la película sol-gel), con el objetivo de limitar eventuales cortocircuitos.

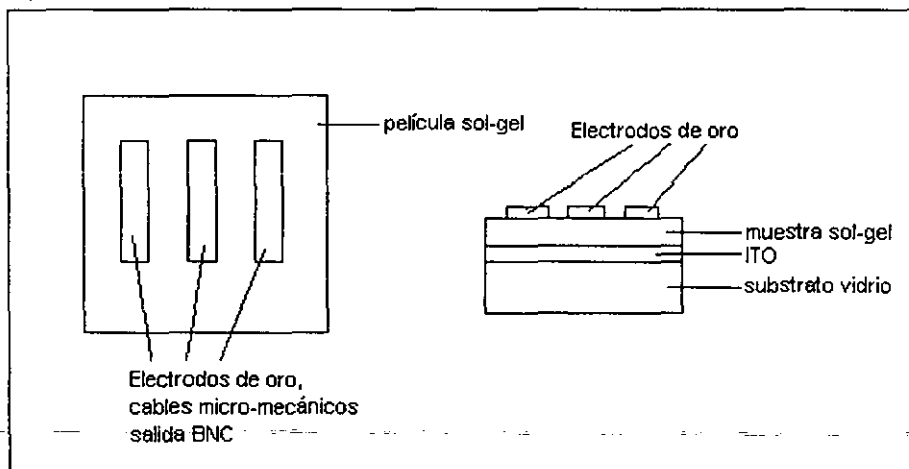


Figura 4. Electrodo de ITO y contra-electrodo de oro sobre muestras.

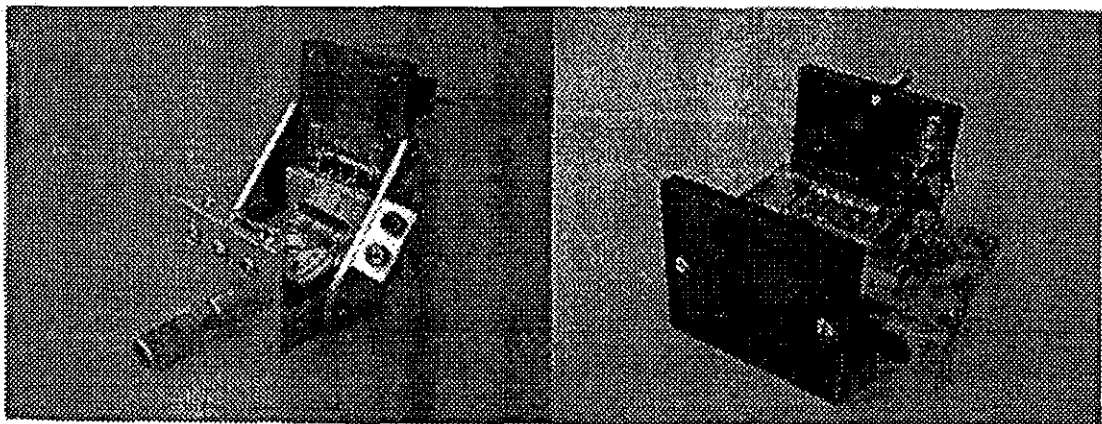


Figura 5. Platinas utilizadas para la técnica de Teng (5a) y para la generación de segundo armónico por electrodos (5b).

3. Espectrometría.

El montaje experimental de esta técnica se muestra en la figura 6, involucra el uso de un espectrofotómetro UV-visible. En Francia se utilizó un espectrómetro SpectraPro 275 con un rango de operación de 360 a 800 nm, y una lámpara Oriel modelo 6254 alimentada con una fuente Oriel modelo 68806. En México se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy modelo Spectronic 3000 Array con un intervalo de barrido de 200 a 900 nm, y con lámparas de deuterio y tungsteno. Como se muestra en la figura, la luz del espectrofotómetro está polarizada de forma paralela al eje 2, lo cual permite evaluar el decremento de población molecular en esta dirección como consecuencia de la orientación de las moléculas en la dirección del campo eléctrico, que es paralelo al eje 3.

Como se indicó en el capítulo 1, el parámetro de orden lineal, $\rho = A_2 = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}$, puede ser

estimado a partir de la disminución relativa de la absorción medida en la longitud de onda del máximo de absorción^{1,2,3,4}.

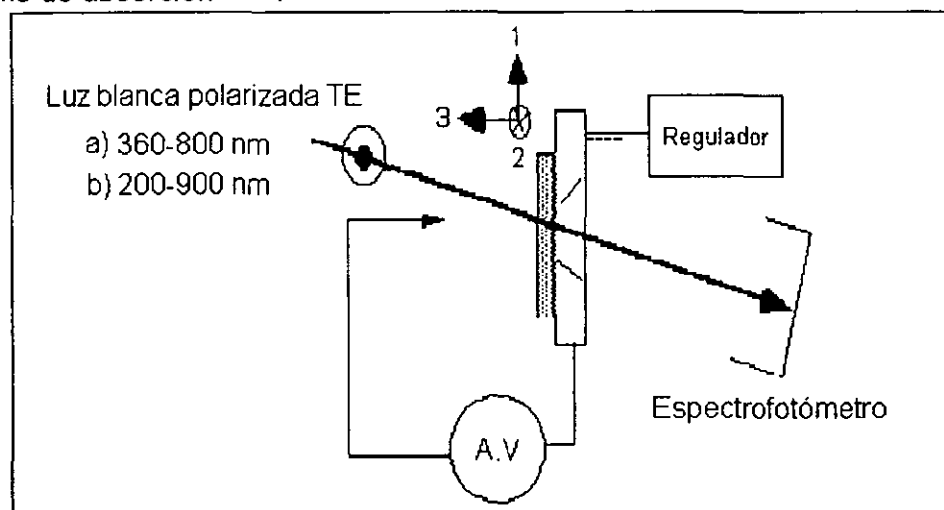


Figura 6. Montaje experimental de la sonda espectrométrica de la orientación por la técnica Corona.
a) Espectrómetro francés. b) Espectrofotómetro mexicano.

Sin embargo, aunque esta sonda permite hacer una estimación de la eficiencia del proceso de orientación, no permite evaluar la no-linealidad inducida. Es por esto que es necesario utilizar las dos técnicas que a continuación se describen.

4. Generación de segundo armónico.

Aun cuando $\chi^{(2)}$ pueda alcanzar valores muy altos (de hasta 200 pm/V), debido al poco espesor de las muestras (del orden de 1 μm), la eficiencia de generación de segundo armónico es muy pequeña. En consecuencia, para obtener una señal detectable, es necesario utilizar campos ópticos muy intensos, así como un detector de gran sensibilidad. Es por esto que se utilizan, de manera general, un láser pulsado, que tiene una gran potencia por pico, al igual que un fotomultiplicador para detectar la intensidad de la onda armónica.

4.1. Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental de la generación de segundo armónico (G.S.A.) está mostrado en la figura 7. El haz fundamental (ω) es generado por un láser Nd:YAG marca Nanolase modelos NP-00321-100 en Francia, y NP-00621-100 en México, ambos en longitud de onda de $1.06 \mu\text{m}$, con cadencia de 6 kHz, generando pulsos de energía de $3 \mu\text{J}$ en el caso del primero, y de $6 \mu\text{J}$ en el caso del segundo, en 1 nseg (con una potencia pico de 3 y 6 kW, respectivamente). Ambos son láseres monomodo TEM₀₀ y polarizados 1:100. La polarización de la onda fundamental puede ser controlada por una lámina de media onda $\lambda/2$, o por un polarizador. Para aumentar la densidad de la potencia incidente (y por tanto el campo óptico) sobre la película, ésta es colocada el foco imagen de una lente L_1 de distancia focal de 15 cm. El haz es colimado después de pasar por la muestra por una lente L_2 , que constituye con L_1 un sistema afocal. El polarizador de salida sirve para controlar la polarización de la onda armónica. Para filtrar el haz fundamental se utiliza un sistema constituido por una cuba de sulfato de cobre, que absorbe fuertemente el infrarrojo mientras que no lo hace con el visible, y un filtro interferencial centrado en 532 nm. El haz armónico es detectado, en Francia, por un fotomultiplicador Hamamatsu R928 con una sensibilidad máxima de 4.4×10^5 A/W en 400 nm, y en México, por un módulo fotosensor Hamamatsu H5784 con una sensibilidad máxima de 1.5×10^{10} V/W en 420 nm (el sistema de alimentación de este fotosensor fue diseñada por el M. en I. Domingo Rangel y fue elaborada por el Sr. Edgar Méndez Moreno, el housing del mismo fue diseñado y construido por René Preza). La integración de la señal de salida del fotomultiplicador se llevó a cabo, en Francia, con un multímetro Yokogawa 575 con un tiempo de integración de 500 mseg, y en México, con un multímetro digital Tektronix CDM250. En Francia, el control de la temperatura de la platina de calentamiento y de la tensión aplicada a la muestra (técnica Corona o por electrodos), se hizo mediante una tarjeta de conversión numérica/analógica. La adquisición de datos (señal armónica y temperatura) y el control de las tarjetas de conversión se hizo con una tarjeta de adquisición GPIB-SCSI. La programación de los procedimientos de control y de adquisición se realizó mediante el programa Labview. En México, el control de la temperatura, en primera instancia, se hizo de manera manual mediante el uso de un dímer elaborado por Alfredo Franco Pérez bajo la dirección de Francisco Fernández Escobar, y un multímetro de uso general, después se desarrolló una tarjeta de control y lectura de la temperatura para ser operada desde el puerto paralelo de una PC mediante Pascal, C++ o Labview, con la ayuda del M. en I. Alejandro Castañeda Miranda. Como se mencionó previamente, el control de la tensión se llevó a cabo con un variac.

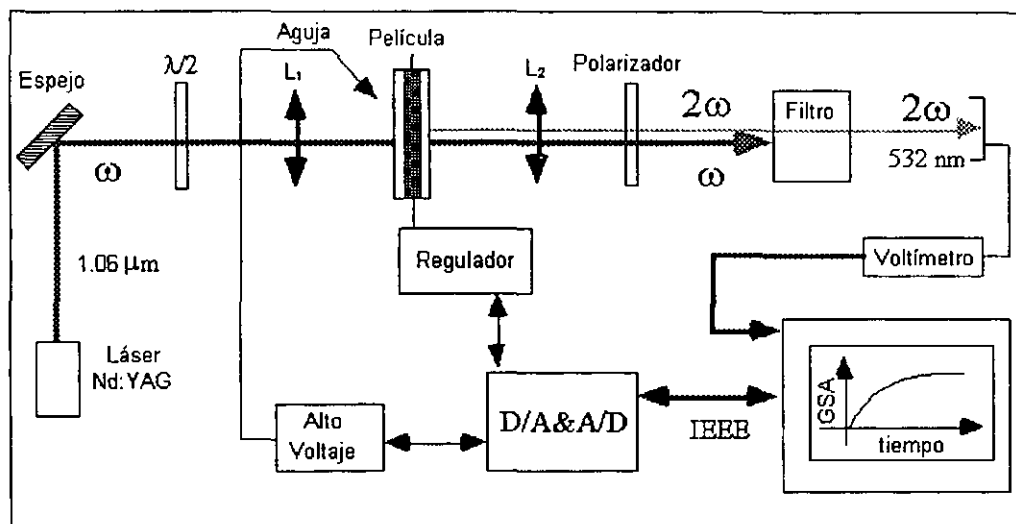


Figura 7. Montaje experimental de la generación de segundo armónico.

4.2. Obtención de datos.

El proceso de orientación y la medición de la señal de segundo armónico se llevan a cabo en tiempo real. La figura 8 muestra un proceso tipo de medición realizado sobre una muestra de DR1/SiK=1/10 previamente sometida a un tratamiento térmico para evaporación del solvente. La muestra es, primero, calentada hasta 120 °C para dar movilidad a los cromóforos. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico (15-20 min.), se aplica, ya sea la tensión Corona (0-6 kV), o la tensión a los electrodos (0-400 V), como campo de orientación.

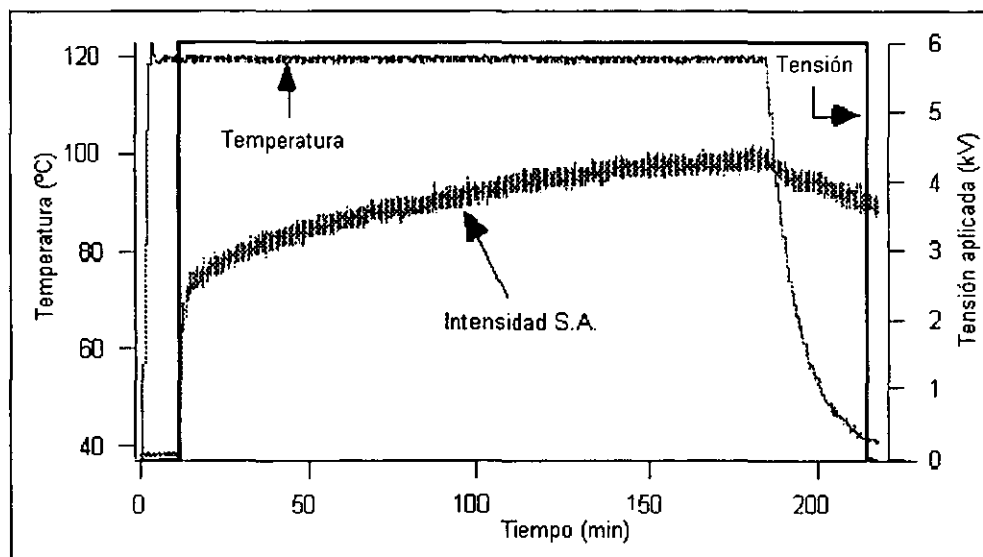


Figura 8. Ejemplo de cinética de la generación de segundo armónico durante una orientación Corona de una muestra DR1/SiK=1/10 de espesor de 1 μm. En la figura se observan la señal de segundo armónico, la temperatura sobre la platina y la tensión aplicada a la aguja.

La evolución de la señal de segundo armónico caracteriza la dinámica de la orientación de las moléculas. Cuando la señal alcanza un régimen estacionario (que no es el caso en la figura 8), se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente (20-30 min.). El descenso de la señal armónica revela la dinámica de relajación orientacional de las moléculas.

Cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente se corta la tensión aplicada, el nuevo descenso de la señal indica una nueva desorientación molecular durante esta etapa.

4.3. Problemas ligados a la resonancia implicada en las medidas y a la absorción del haz armónico.

Como se mencionó en la Sección 6.2.1. del Capítulo 1, cuando el haz armónico está situado muy cerca de la banda de absorción del material, la señal de G.S.A. es muy sensible a cualquier modificación del espectro de absorción. Por tanto, los corrimientos de éste debidos a efectos de termo o electrocromismo pueden causar grandes variaciones en la señal armónica, y por tanto fuertes cambios en el valor del coeficiente d_{33} . De igual forma, la dependencia de la señal armónica de magnitud de la absorción en la longitud de onda armónica, también puede causar variaciones en aquélla, y por tanto en d_{33} . Sin embargo, estos dos efectos son opuestos: cerca de la resonancia, la señal armónica aumenta a causa de la dispersión por corrimiento, pero disminuye a causa de la variación de la magnitud absorción.

Rigurosamente, sería necesario tomar también en cuenta las variaciones de índice, sobre todo en la longitud de onda armónica, inducidas por las modificaciones del espectro de absorción. Sin embargo, se ha observado⁵ que estas modificaciones tienen una incidencia despreciable (ni siquiera a través de los efectos de dispersión, de birrefringencia o de corrección de campo local) sobre la variación de la señal de segundo armónico.

Otra dependencia es la observada en la figura 9, donde se muestra el efecto del termocromismo sobre la señal de G.S.A. durante la orientación Corona de una muestra de DR1/SiK=1/5 a 120 °C. El análisis de las variaciones de $\lambda_{m\acute{a}x}$ (corrimiento de 5 nm hacia el rojo) y de $\alpha_{2\omega}$ (aumento de 3×10^4 a $3.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) durante la fase de enfriamiento (ilustrado en la figura 33 del capítulo 3) permite concluir que el aumento de la señal armónica durante esta fase, no es de origen orientacional, sino ligado a un efecto termocrómico resonante al aproximarse el máximo de absorción a la longitud de onda del armónico (532 nm). Debe remarcarse que el mismo tipo de comportamiento "anormal" de la señal armónica ha sido observado en polímeros orgánicos en condiciones de medida de poca resonancia⁶.

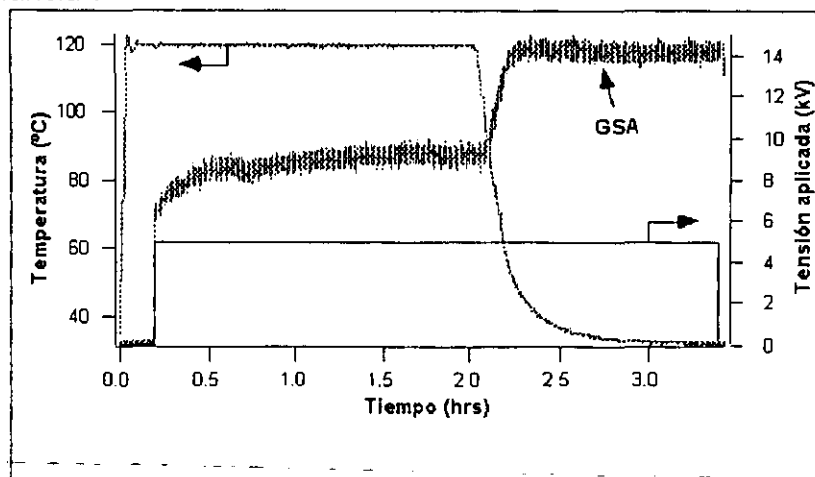


Figura 9. Efecto del termocromismo sobre la señal armónica.

Otro problema que se presenta cuando el haz armónico está situado dentro de la banda de absorción del material, es la presencia de perturbaciones de la señal de G.S.A. Una de estas perturbaciones es el proceso de isomerización fotoinducida del DR1, sin embargo, este efecto es más bien cooperativo para la orientación. Otra de las perturbaciones, en este caso nefasta, es el fenómeno de fotogeneración de carga, exaltado por las condiciones favorables de temperatura y campo aplicado, que provoca un apantallamiento del campo Corona. La figura 10 muestra que, en el caso de muestras fotoconductoras, la señal de segundo armónico se ve afectada por la absorción del haz armónico: la presencia permanente del haz sonda provoca un decremento de la señal G.S.A. La orientación es, por tanto, menos eficaz sobre toda la superficie de iluminación de dicho haz. Basta desplazar ligeramente el haz sonda para observar un aumento de la señal G.S.A. Este problema fue remediado con el uso de un obturador, lo que llevó a hacer medidas cortas y espaciadas en el tiempo de la señal de segundo armónico.

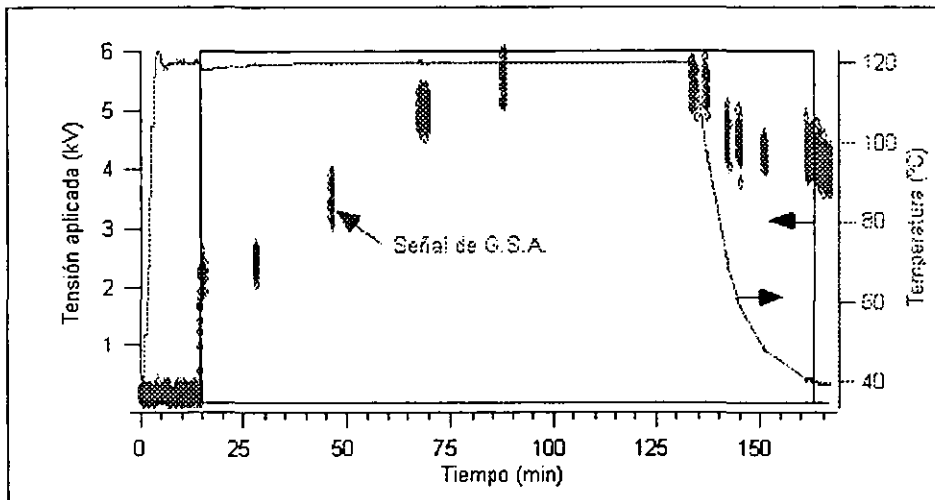


Figura 10. Interacción del haz armónico con el material durante una orientación Corona a 120 °C de una muestra fotoconductoras de MM52/SiK=1/5.

Para evitar completamente todo el conjunto de estos efectos de resonancia y de absorción, la mejor solución es utilizar una longitud de onda del haz fundamental tal que la longitud de onda armónica esté, por completo, fuera de la banda de absorción de las películas estudiadas. Por ejemplo, para las películas con DR1, cuyo máximo de absorción, $\lambda_{\text{máx}}$, está situado en 500 nm y cuyo pie de banda está ubicado alrededor de 630 nm, sería conveniente una longitud de onda fundamental mayor a 1.3 μm . Las variaciones de $\lambda_{\text{máx}}$ y de la absorción del haz armónico tendrían entonces una incidencia despreciable sobre la señal de G.S.A. El origen de ésta sería por tanto puramente orientacional.

4.4. Medida de los coeficientes no lineales.

La medida de la no linealidad de una película orientada se efectúa usando la técnica de franjas de Maker mostrada sobre la figura 11 y explicada en el Anexo 3. Esta técnica es empleada para medir separadamente los elementos del tensor contraído de susceptibilidad $d = \chi^{(2)}/2$ (el tensor $\chi^{(2)}$ también está contraído, c.f. Anexo 2). Para los materiales poliméricos orientados, este tensor pertenece al grupo ∞mm y se escribe^{7,8,9}:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

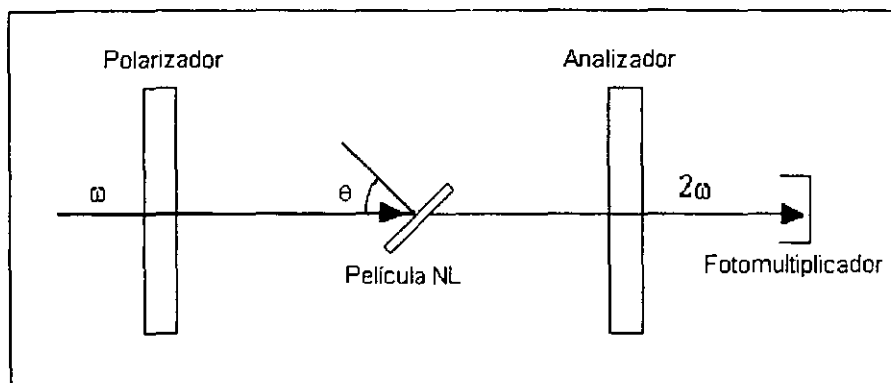


Figura 11. Medida del tensor $\mathbf{d} = \chi^{(2)}/2$ con la técnica de franjas de Maker.

La técnica consiste en medir la señal de segundo armónico en función del ángulo de incidencia del haz láser con respecto al plano de la muestra, para una configuración de polarización de las ondas fundamental y armónica previamente seleccionada (c.f. anexo 3). La saturación de la señal de G.S.A. debida a la débil longitud de coherencia (sólo algunas micras) de las películas poliméricas, da origen a un sistema de franjas que permite conocer el valor de los elementos del tensor \mathbf{d} . Como se explica en el anexo 3, la medida de la señal de G.S.A. se hace tomando como patrón las franjas de Maker en configuración **p-p** de un cristal de α -quartz cuyos ejes de birrefringencia, el espesor y la susceptibilidad cuadrática, d_{11} , son bien conocidos (figura 12).

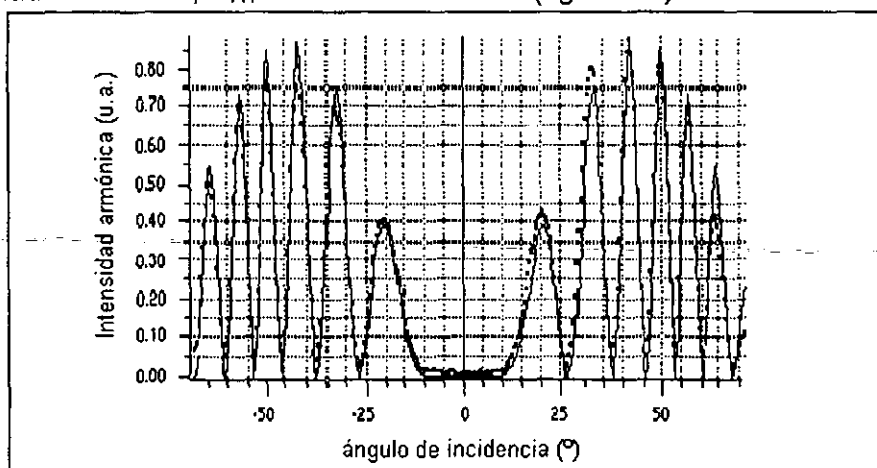


Figura 12. Ajuste de las franjas de Maker del α -quartz en configuración **p-p**. Los parámetros de ajuste son: $e=1 \mu\text{m}$, $n_o=1.534$, $n_{2o}=1.547$, $\lambda=1.06 \mu\text{m}$, $d_{11}=0.46 \text{ pm/V}$.

La determinación de los coeficientes respectivos, d_{31} , d_{15} y d_{33} , de la película una vez orientada, se hace enseguida ajustando las franjas de Maker de la película en configuración **s-p** (TE-TM), **45°-s** (45°-TE) y **p-p** (TM-TM). Para que el ajuste tome en cuenta los efectos de birrefringencia, de absorción y de reflexiones múltiples, deben ser previamente determinadas ciertas características de la muestra: su espesor (medido por la técnica de reflexión total atenuada¹⁰, por ejemplo), los índices ordinario y extraordinario, tanto para el haz fundamental como para el armónico, al igual que la parte no resonante del índice (medidos con reflexión total atenuada y/o calculados con ajuste de Kramers-

Kronig¹⁰), su densidad óptica en la longitud de onda armónica (medido por el espectro de absorción) y el índice del sustrato también en la longitud de onda armónica (Handbook). Las figuras 13, 14 y 15 muestran los datos experimentales (puntos), así como su ajuste al modelo teórico dado en el Anexo 3 (línea continua), para una muestra de MM52/SiK=1/5 con los siguientes parámetros:

- Longitud de onda del haz fundamental: $\lambda=1.06 \mu\text{m}$.
- Espesor de la película: $e=700 \text{ nm}$.
- Índices ordinario y extraordinario en las longitudes de onda fundamental y armónica: $(n_o)^o=1.592$, $(n_o)^e=1.653$, $(n_{2o})^o=1.565$, $(n_{2o})^e=1.572$.
- Parte no resonante del índice: $n_0=1.56$.
- Índice del sustrato en la longitud de onda armónica: $n_{s2\omega}=1.519$.
- Absorción de la muestra en la longitud de onda armónica: $A_{2\omega}=1.3$.

Los resultados de este ajuste son los coeficientes no lineales $d_{31}=47 \text{ pm/V}$, $d_{15}=44 \text{ pm/V}$ y $d_{33}=123 \text{ pm/V}$. El corrimiento de la curva teórica con respecto a los resultados experimentales alrededor de $50\text{-}75^\circ$, es debido a una ligera falta de simetría en el barrido angular. Sin embargo, el error de medida ligado a este problema es despreciable. Además, debe mencionarse que este trabajo se enfocó, sobre todo, en la medición del coeficiente electro-óptico r_{33} , cuya medición se explica en las siguientes dos secciones. Por esta razón no se hizo hincapié en la medición sistemática de los coeficientes de d para todas las muestras. También debe decirse que en la literatura se halla reportado generalmente sólo uno de los dos, d_{33} o r_{33} , que el dispositivo experimental usado era el del grupo francés y que, por tanto, medir ambos coeficientes hubiese tomado más tiempo del que se tenía en la estancia. Por todo lo anterior se presentan este ejemplo-tipo de resultados en esta parte y no en el Capítulo 3.

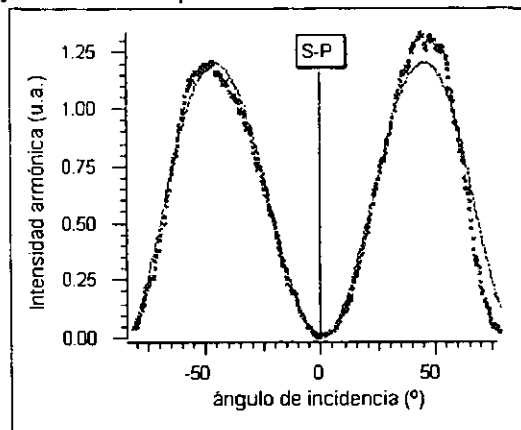


Figura 13. Ajuste s-p.

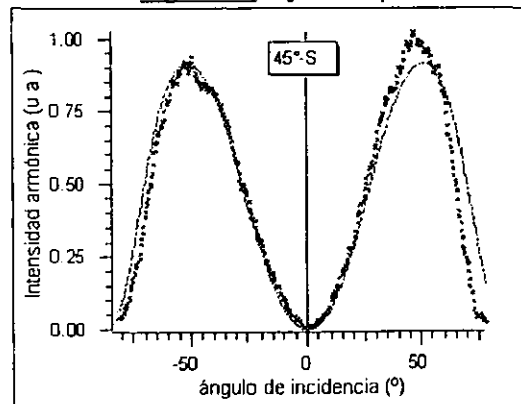


Figura 14. Ajuste 45°-s.

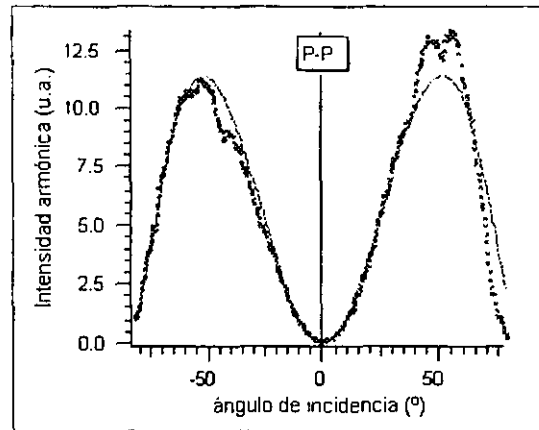


Figura 15. Ajuste p-p.

5. Técnica Teng.

Esta técnica basa su principio de medida en la evaluación de la modulación de la reflectividad sobre la película no lineal inducida por la modulación del campo aplicado de amplitud E_{ac} . Esta modulación de la reflectividad está directamente ligada a la modulación del índice de refracción de la película, Δn (anexo 4), que depende a su vez del coeficiente electro-óptico, r , de acuerdo a la relación:

$$\Delta n = \frac{-n^3 r E_{ac}}{2} \quad (2.2)$$

5.1. Dispositivo experimental.

Dado que los coeficientes electro-ópticos a medir son del orden de algunas decenas de pm/V (según la relación (1.37) del capítulo 1 con $\chi^{(2)} \approx 200$ pm/V y $n \approx 1.7$, entonces $r \approx 25$ pm/V) y que los campos modulados aplicados son del orden de decenas de V/ μ m, entonces las variaciones de índice serán, a lo más, del orden de 10^{-3} , lo que corresponde a variaciones de la reflectividad modulada del mismo orden. Esto significa que la detección de tales señales requiere el uso de un Amplificador Lock-In. Tanto en Francia como en México, el Lock-In utilizado fue el Stanford modelo SR530. En la figura 16 se presenta el montaje experimental utilizado para el estudio de los procedimientos de orientación de las películas. La sonda de iluminación utilizada fue un láser de He-Ne a 12 mW y diodos láser. En Francia se utilizaron diodos láser Micro Laser Systems en 695, 758 y 831 nm a 15 mW. En México se utilizaron diodos láser Power Technology en 671, 833 y 1550 nm a 6 mW, 30 mW y 3 mW, respectivamente. El sistema de control y de adquisición de la temperatura de la muestra es el mismo al utilizado para la generación de segundo armónico (Sección 4.1.). Un mezclador electrónico permite superponer un voltaje continuo (0-400 V) obtenido de una fuente de alto voltaje, a un voltaje alterno (0-24 V_{cc}) obtenido de un generador de funciones de baja frecuencia. En Francia se utilizó el generador Wavetek FG 5000, en México se utilizó el Tektronix CFG253. El Amplificador Lock-In asegura la medida de la intensidad modulada, I_{ac} , a las frecuencias Ω y 2Ω , mientras que un fotodiodo con salida a un multímetro digital permite la medición de la intensidad reflejada media, I_{dc} (el fotodiodo utilizado para la detección en México fue diseñado y montado por el M. en I. Alejandro Castañeda Miranda). Debe notarse que el generador de funciones sirve tanto para la modulación del haz de luz láser incidente, como para una caracterización en frecuencia de la señal, es decir, una caracterización dinámica de la

orientación de las muestras. El sistema constituido de un polarizador, un compensador Babinet y un analizador permite analizar la intensidad reflejada medida por el fotodiodo. Esta intensidad depende de la birrefringencia de la muestra creada por la orientación de las moléculas paralela al eje del campo eléctrico aplicado.

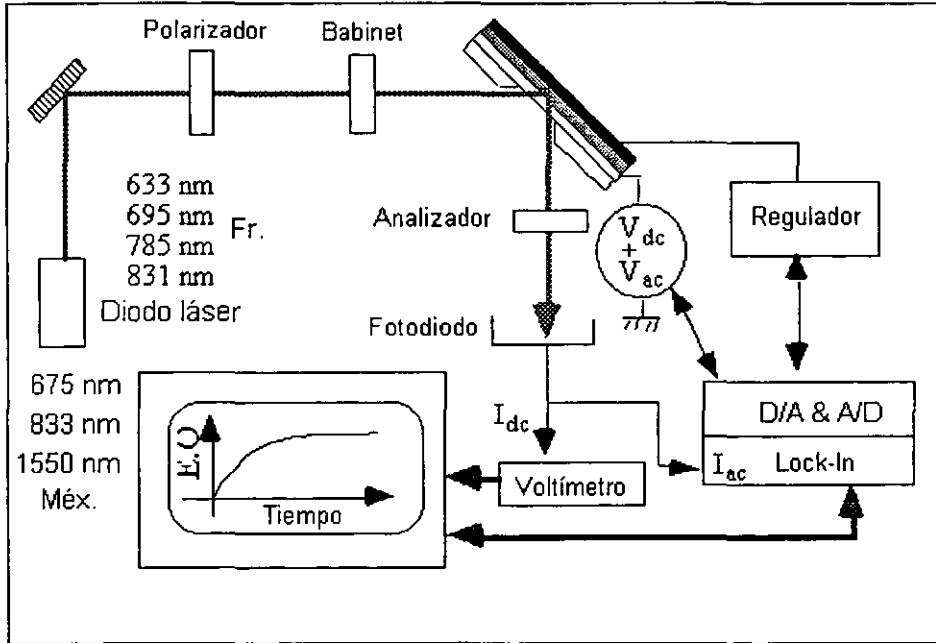


Figura 16. Montaje experimental de la técnica Teng.

5.2. Principio de medida: modelo simplificado. Proceso-tipo de medición.

De acuerdo al modelo simplificado para la técnica Teng, explicado en detalle en el anexo 4, se suponen las siguientes hipótesis:

- Contra-electrodo de oro completamente reflejante (espesor > 40 nm): $R=1$.
- Absorción, electro-absorción y reflexiones múltiples despreciables.
- $r_{33}=3r_{13}$.

Para medir la modulación y la birrefringencia de la película debe controlarse, con el compensador de fase Bravais-Soleil-Babinet, el desfase entre las ondas TE (o s) y TM (o p) del haz incidente. Dado que el polarizador se encuentra cruzado con el analizador, la intensidad, I , después del analizador, se expresa en función del desfase controlado entre las ondas s y p introducido por el Babinet, ϕ_B , y por la película, ψ_{sp} , así como en función de la intensidad incidente I_0 :

$$I = I_0 \text{sen}^2\left(\frac{\psi_{sp} + \phi_B}{2}\right) \tag{2.3}$$

En la figura 17 se representa la intensidad reflejada en función del desfase total entre las ondas TE y TM. De esta forma, el método simplificado consiste en medir las intensidades moduladas por el campo alterno V_{ac} en los puntos relevantes A y B, y la intensidad reflejada en el punto O (después de asumir electrodos perfectamente reflejantes para que $I_O=I_i$, la intensidad incidente sobre la muestra) lo que daría como resultado:

$$r_{33} = \frac{(I_{ac})_A - (I_{ac})_B}{(I_{ac})_O} \frac{3\lambda(n^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{3/2}}{4\pi V_{ac} n^2 \text{sen}^2\theta_0} \tag{2.4}$$

donde θ_0 es el ángulo del haz de incidencia con respecto al plano de la muestra, λ es la longitud de onda de dicho haz y n es el índice de la película (con $n=n_o=n_e$). Cuando la absorción de la película NL es despreciable se tiene que $(I_{ac})_A = -(I_{ac})_B$. En general, estas dos intensidades moduladas difieren en signo (ver referencia 22 de los anexos), lo que se traduce en sumar los valores experimentales obtenidos (en lugar de restarlos), puesto que el lock-in sólo proporciona valores positivos de las intensidades moduladas. En el caso de absorción despreciable, la dinámica del coeficiente E.O. puede seguirse en el curso del tiempo a través de la medición de la intensidad modulada en el punto A (o B). Sin embargo, la estimación de la precisión de las medidas debe hacerse, después de la orientación, ajustando el resultado al modelo teórico, teniendo en cuenta los desvíos del modelo simplificado respecto al riguroso (anexo 4). En este caso, deben tomarse en cuenta las características de las películas de oro y de ITO, así como de la eventual existencia de películas "sello" (que se verá en la siguiente sección).

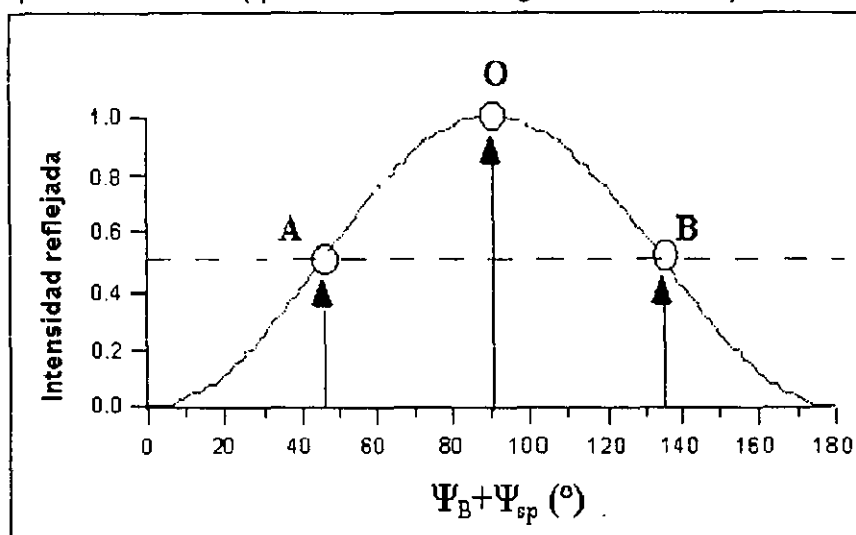


Figura 17. Intensidad reflejada en función del desfase entre las ondas TE y TM.

En la figura 18 se muestra un procedimiento-modelo de medición. Como se puede observar en esta figura, el campo de orientación se va aplicando por etapas de $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ cada una. Esto se hace debido a que los electrodos se cortocircuitan si el cambio de voltaje es muy brusco. El porqué de este hecho se discutirá en la siguiente sección. Como puede observarse en esta figura, el proceso de orientación sigue el mismo orden que el de la generación de segundo armónico, es decir, primero se incrementa la temperatura de la muestra para dar cierta movilidad a los cromóforos, entonces se aplica el campo de orientación, una vez pasado cierto tiempo se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente con el campo aplicado, hasta entonces se quita este campo. A diferencia de la generación de segundo armónico, la técnica Teng permite diferenciar los diferentes efectos que intervienen en la señal E.O. Esto se discutirá con todo detalle hasta el capítulo 3, sin embargo puede señalarse brevemente que la señal observada después del proceso de enfriamiento es de orden puramente electrónico, habiéndose perdido la contribución del efecto de birrefringencia orientacional (observable a altas temperaturas y bajas frecuencias como se discutirá en el capítulo 3). De igual forma, una vez que se deja de aplicar el campo de orientación, se pierde la contribución electrónica de tercer orden. El mínimo cambio observado en la señal, al cortar el campo, revela que esta contribución es despreciable comparada con la de segundo orden, que es la que se desea obtener con esta técnica.

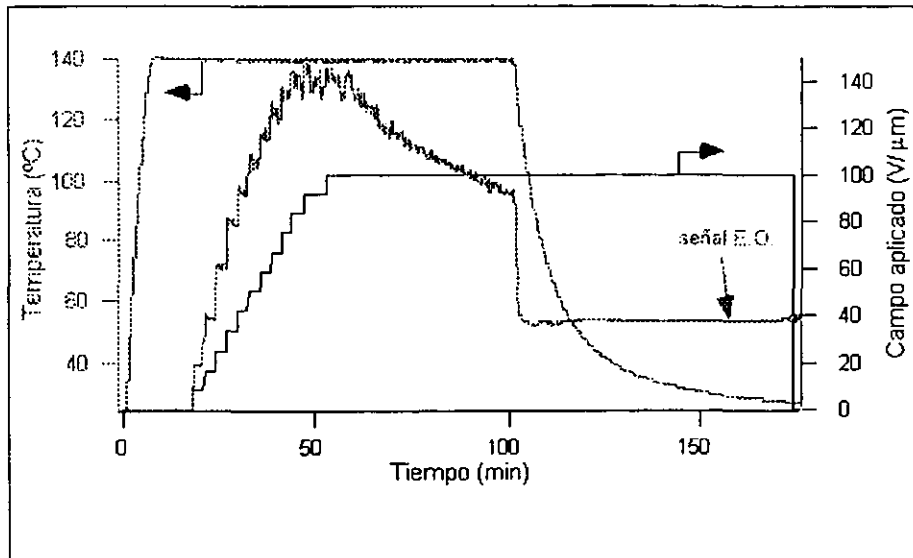


Figura 18. Cinética del coeficiente electro-óptico (Intensidad reflejada en el punto A, 831 nm). Muestra MM52/SiK=1/5. Frecuencia de modulación de 1 kHz.

5.3. Problemas ligados a descargas dieléctricas.

El principal problema de la orientación por electrodos es el riesgo de cortocircuitos que pueden volverlos inoperantes. Para remediar este problema se han propuesto diferentes soluciones^{11,12}. Para este trabajo se escogió la opción de la referencia 12 consistente en insertar una película "sello" (se eligió el MTEOS) entre la película y el ITO (figura 19c). Como le muestra la tabla 2.1., esta configuración es más eficaz que la consistente en insertar la película "sello" entre el oro y el ITO (figura 19b). En este punto debe señalarse que el análisis del campo eléctrico aplicado en cada configuración se hizo de manera cualitativa, dado que un análisis cuantitativo, que depende del modelo eléctrico elegido para tratar un apilamiento de capas con características diferentes¹³, requeriría un estudio más fino y más detallado de la conductividad de cada configuración.

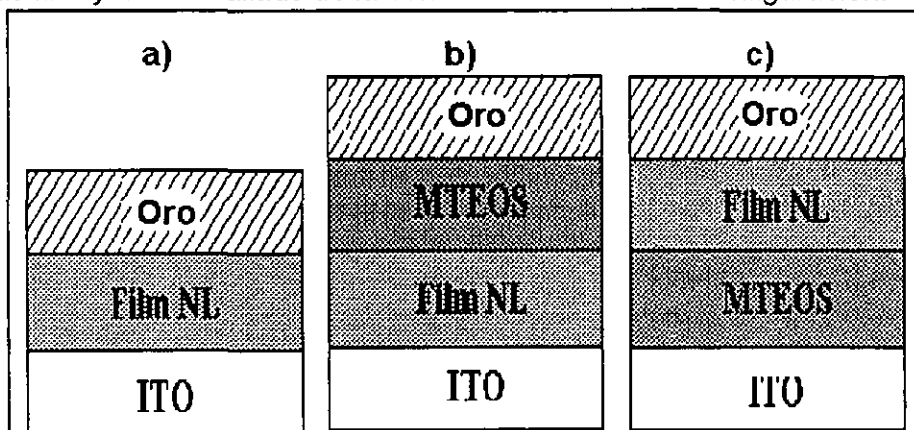


Figura 19. Configuraciones de muestras estudiadas.

Configuración	E_{ap} máximo (V/μm)	r_{33} (633 nm) (pm/V)
Figura 19a	80	15
Figura 19b	80	15
Figura 19c	140	26

Tabla 2.1. Eficiencia de la orientación a 120 °C para una muestra de DR1/SiK=1/5 para cada una de las configuraciones de la figura 23.

6. Técnica de reflexión simple¹⁰.

Esta técnica se utiliza sobre todo para caracterizar las propiedades electro-ópticas de películas previamente orientadas por la técnica Corona. El modelo riguroso de esta técnica es descrito en el anexo 4. Su principio de operación se basa en el aprovechamiento de un efecto parásito de la técnica Teng, constituido por el sistema de franjas de interferencia creado por las reflexiones de las ondas sobre el sustrato (onda 0) y sobre el electrodo semi-reflejante (onda 3) (figura 20). El montaje experimental de esta técnica, muy semejante al de la técnica Teng, se muestra en la figura 21. La diferencia radica en que se utiliza sólo un polarizador en configuración s o TE. Además, la medición se realiza a temperatura ambiente y sólo se aplica un voltaje de modulación. Al igual que en la técnica Teng, la señal modulada es tan débil que requiere el uso de un amplificador Lock-In para su detección. La necesidad de un fuerte contraste interferencial impone un pequeño espesor al electrodo reflejante de entre 5 y 10 nm. Sin embargo, el espesor del sustrato condiciona el paso de las franjas. Con un sustrato de 1 mm, el paso es del orden de 0.2 ° para incidencia a ángulos pequeños. Para tales variaciones angulares, se puede suponer que el coeficiente de reflexión permanece constante. De esta forma, haciendo un barrido angular de poca amplitud a ángulos pequeños, como lo muestra la figura 22, se puede calcular el coeficiente E.O., r_{13} . Cuando la medida se hace fuera de la banda de absorción del material, el modelo simplificado permite calcular rápidamente las partes real e imaginaria de $r_{33}=3r_{13}$ usando la ecuación (2.5):

$$r_{13}^r = \frac{\lambda (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{3/2}}{2 \pi V_{ac} n^4} \frac{(I_{ac})_B - (I_{ac})_D}{(I_{dc})_C - (I_{dc})_A},$$

$$r_{13}^i = \frac{\lambda (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{3/2}}{2 \pi V_{ac} n^4} \frac{(I_{ac})_A - (I_{ac})_C}{(I_{dc})_C - (I_{dc})_A},$$
(2.5)

donde I_{dc} e I_{ac} designan las intensidades reflejada y modulada, medidas al igual que en la técnica Teng, respectivamente.

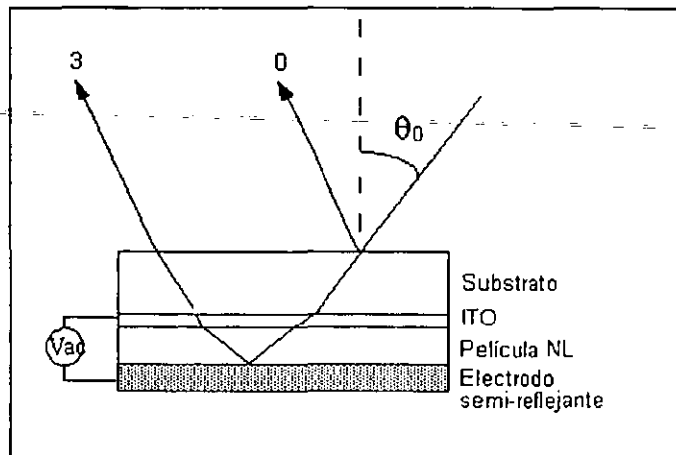


Figura 20. Principio de la técnica de Reflexión Simple.

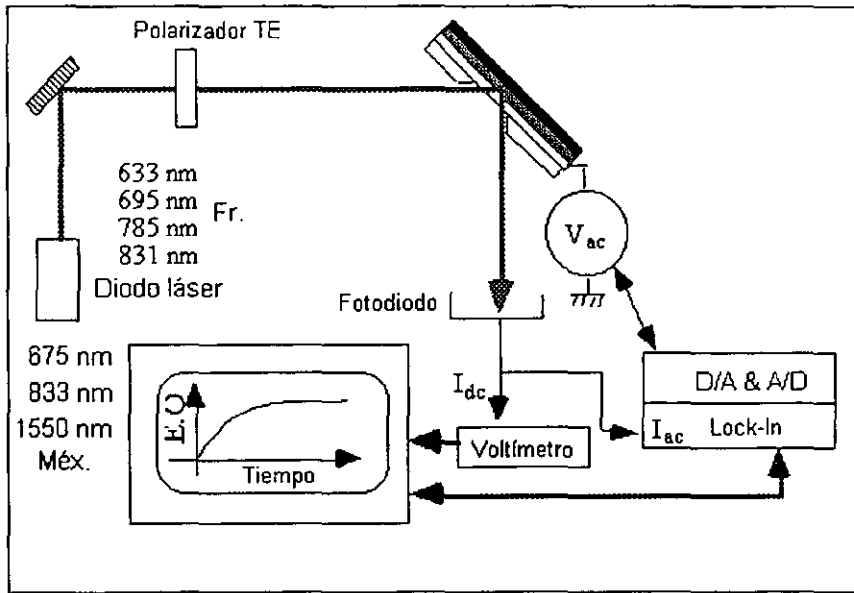


Figura 21. Montaje experimental de la Técnica de Reflexión Simple.

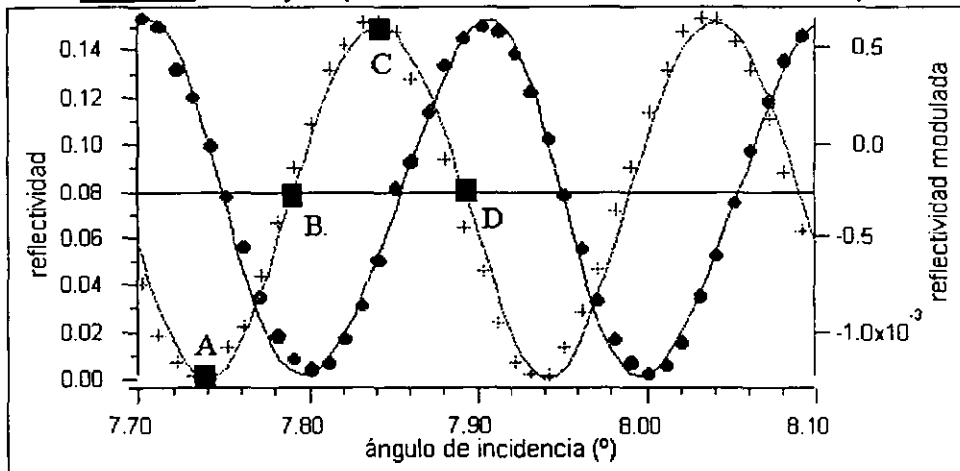


Figura 22. Medida del coeficiente E.O. por la técnica de Reflexión Simple para una muestra de DANS/SiK=1/5. Las marcas muestran los puntos experimentales mientras que las curvas son los ajustes teóricos de acuerdo al modelo riguroso (Anexo 2). Parámetros de la muestra: substrato: $n=1.505$; ITO: $n=1.93$, $e=25$ nm; película NL: isotrópica $n_o=n_e=1.7-0.003i$, $\Delta n_o=4 \times 10^{-5}$, $e=6000$ nm; $\lambda=632.8$ nm; Oro: $n=0.21-3.4i$, $e=5$ nm.

Como se mencionó, esta técnica relativamente simple permite la medición rápida de los coeficientes E.O. después de una orientación Corona. Sin embargo, esta medición no puede hacerse in situ, es decir, durante el momento mismo de la orientación, ya que el espesor del contra-electrodo (5 nm) no resiste las altas temperaturas ni los fuertes campos eléctricos aplicados durante la orientación sin cortocircuitar. Además, el hecho de basar esta técnica sobre el sistema de franjas de interferencia, que a su vez depende del espesor del substrato de vidrio, vuelve la medición muy sensible a cualquier dilatación térmica del material, lo que podría resultar en coeficientes falsos. Por estas razones es aconsejable utilizar la técnica Teng para medir los coeficientes electro-ópticos en tiempo real, pudiéndose dejar la técnica de reflexión simple para probar la consistencia de los resultados obtenidos con la técnica Teng.

En este punto es necesario mencionar que la aplicación, tanto de las técnicas como de las sondas de orientación, requirió hacer un estudio de optimización de la orientación inducida y de su medición. Esta optimización será mostrada en el siguiente capítulo como una parte de los resultados de este trabajo, dado que no se había realizado de manera previa.

7. Fotoconducción.

De acuerdo a lo dicho en el capítulo 1, en este trabajo se midió la fotocorriente (así como la corriente oscura), al igual que la eficiencia de fotogeneración en función del campo aplicado. Para medir la eficiencia de fotogeneración a bajos voltajes ($<100 \text{ V}/\mu\text{m}$) (experimento realizado en Francia) se utilizó el montaje experimental mostrado en la figura 23. Como puede observarse, la modulación del haz luminoso (láser de argón Ion Laser Technology modelo 5500A en 514 nm, de 10 a 500 mW y polarizado TEM_{00} ; o láser de He-Ne a 12 mW) se realizó con un obturador mecánico cuya frecuencia se escogió de 5 Hz. La detección de la señal se llevó a cabo con la ayuda de un Amplificador Lock-In, para corrientes del orden de pA, y con un picoamperímetro para corrientes del orden de nA. En este último caso, es posible prescindir del obturador mecánico con el objetivo de medir el tiempo de respuesta de la fotocorriente.

Por otro lado, para medir la corriente fotoinducida y la corriente oscura en función del campo aplicado ($>100 \text{ V}/\mu\text{m}$) (experimento hecho en México) se utilizó el montaje experimental mostrado en la figura 24¹⁴. La muestra se introdujo en un criostato con ventana de cuarzo para aplicar en vacío el campo eléctrico (figura 25). Se utilizó una fuente de alto voltaje Hewlett Packard modelo 6515A con un rango de voltaje de 0 a 1600 V a 0.5 mA. El vacío se realizó con una bomba mecánica Sargent Welch modelo 101006401 para vacío del orden de 10^{-3} torr, y con una bomba turbo-molecular Pfeiffer-Balzer modelo TSH190 para vacío del orden de 10^{-6} torr. Este vacío se midió con un termopar Varian 801. La corriente se midió con un electrómetro digital Keithley modelo 642. También se utilizó una graficadora Perkin Elmer modelo 656-105. Se consideró vital hacer las mediciones al vacío para obtener un correcto aislamiento eléctrico, ya que para corrientes del orden de pA-nA, la mayoría de las sustancias pueden ser mejores conductores que el material bajo estudio, por lo que se hace necesario evitar la humedad del aire que podría provocar corrientes mayores no debidas a este material. De la misma forma, el uso de cables coaxiales cortos y una conexión a tierra física fue indispensable para evitar el efecto antena de estos. En México, los electrodos utilizados para medir corrientes fueron pintados sobre la muestra con tintura de plata, una vez que ésta había sido orientada. Debe señalarse que se midieron las corrientes superficiales de la muestra. Una vez alcanzado un vacío suficiente, primero se midió la corriente oscura para cada valor del campo aplicado (100-500 V), la medición se hizo después de dejar que se estabilizará la corriente (corriente estacionaria). Para medir las fotocorrientes el proceso seguido es el mismo, salvo que ahora se realiza en presencia del láser de He-Ne.

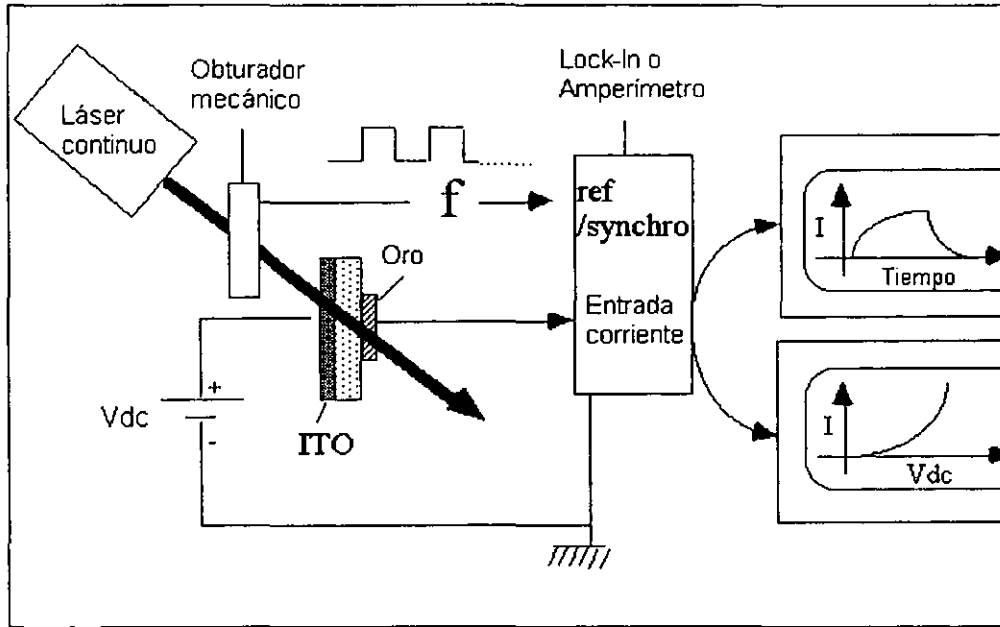


Figura 23. Montaje experimental para la medición de la eficiencia de fotogeneración.

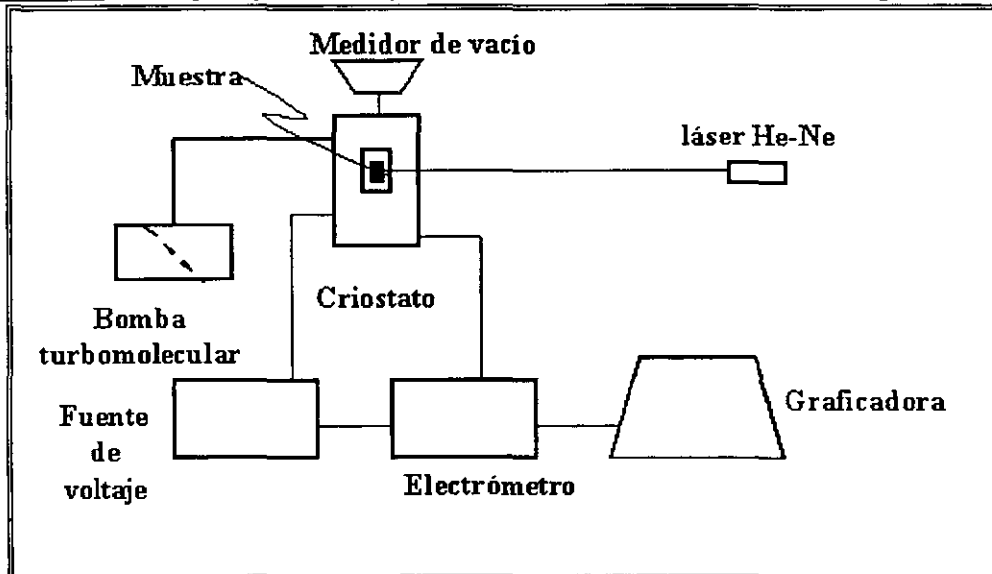


Figura 24. Montaje experimental para la medición de corrientes en función del campo aplicado.

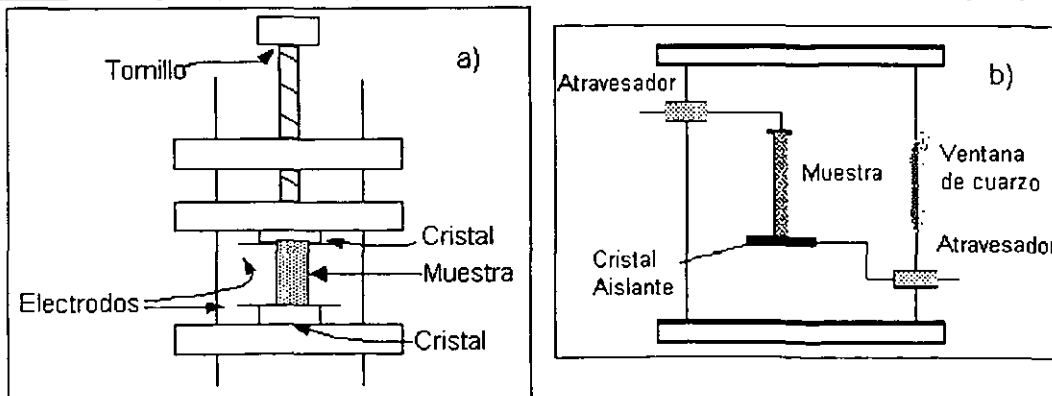


Figura 25. Detalles del criostato. a) Prensa con electrodos. b) Ventana.

8. Muestras estudiadas.

La ingeniería molecular de los cromóforos estudiados ha sido previamente reportada¹⁵, de la misma forma la preparación de las muestras, explicada en el capítulo 1, también ha sido ya reportada con anterioridad¹⁶. Los cromóforos "push-pull" del tipo MMX fueron preparados de su correspondiente polienal vía una condensación Horner-Emmons-Wittig para el difenilpolieno MM59, o vía una condensación directa Konevenagel para los fenilpolienos MM42 y MM52. Este proceso fue seguido de una deprotección ácida del grupo protector THP. Los polienos usados en la síntesis fueron obtenidos del aldeido protegido genérico vía un protocolo basado sobre extensiones vinílicas. Los componentes crudos fueron purificados por cromatografía de columna sobre gel de sílice y fueron caracterizados por NMR y espectroscopía de masas. El cromóforo DR1 fue adquirido (para muestras hechas en México) de Sigma-Aldrich. Las soluciones para formar las películas por "coating" fueron preparadas con silanos modificados con moléculas transportadoras de carga (unidades carbazol, SiK) y con cromóforos no lineales (NL) (DR1 o MMX) (figura 26), copolimerizados con TEOS como agente de unión. Por un lado, en este trabajo se estudió una composición constante NL+SiK:TEOS=6:1, haciendo variar las composiciones de NL:SiK en: 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:10 y 1:20 para las moléculas de DR1, MM52 y MM42. Por otro lado, tomando la concentración DR1:SiK=1:5, se hizo variar la concentración con respecto a TEOS (considerado el reticulante del material) en DR1+SiK:TEOS=1:1, 3:1, 4:1, 6:1, 10:1 y ∞ :1. Por medio de "spin-coating" se prepararon películas de alrededor de 1 μm de espesor depositadas sobre diversas superficies. Para estudiar absorción lineal (espectrometría) y corriente eléctrica en función del campo aplicado las muestras se depositaron sólo sobre substrato de vidrio. Para estudiar generación de segundo armónico y medir el coeficiente electro-óptico, el depósito se realizó sobre ITO previamente depositado sobre el substrato. Después de ambos tipos de depósito, las películas fueron secadas a 120 °C durante una hora. Como se mencionó en el capítulo 1, en este trabajo sólo se estudiaron muestras "duras", es decir se evaporó el solvente mediante un tratamiento térmico a 120 °C durante 15 hrs. La duración de este tratamiento fue previamente determinada mediante un estudio de optimización del mismo que será explicado al principio del siguiente capítulo como parte de los resultados. Los contra-electrodos usados para medir el coeficiente electro-óptico fueron depositados después del proceso de orientación Corona, en el caso de medición por la técnica de reflexión simple (así como en el caso de la medición de la eficiencia de fotogeneración), y después de la preparación y del tratamiento térmico, en el caso de la técnica Teng. Los electrodos para la medición de la corriente en función del campo, fueron pintados sobre la superficie de la muestra inmediatamente después del proceso de orientación Corona. La disposición de los electrodos sobre las muestras se puede observar en la figura 27.

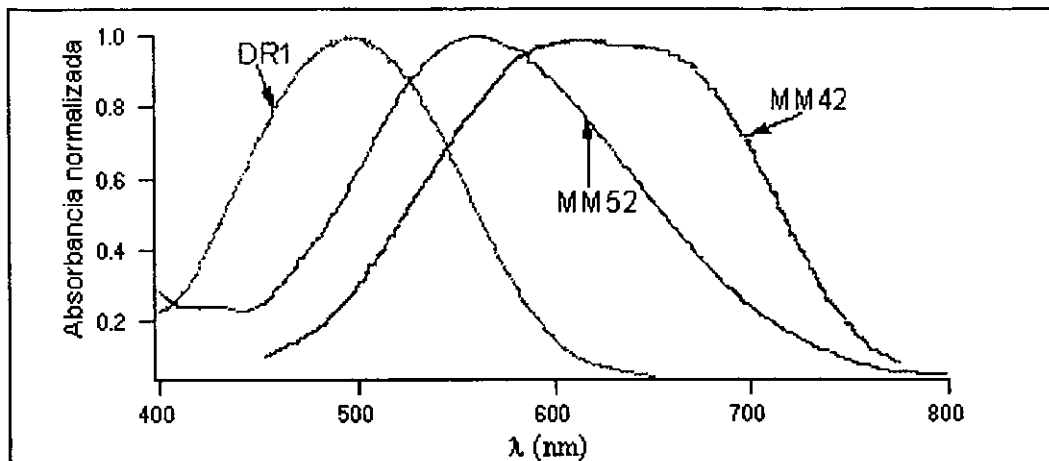


Figura 26. Espectros de absorción de las muestras DR1/SiK=1/5 y MM52/SiK=1/5.

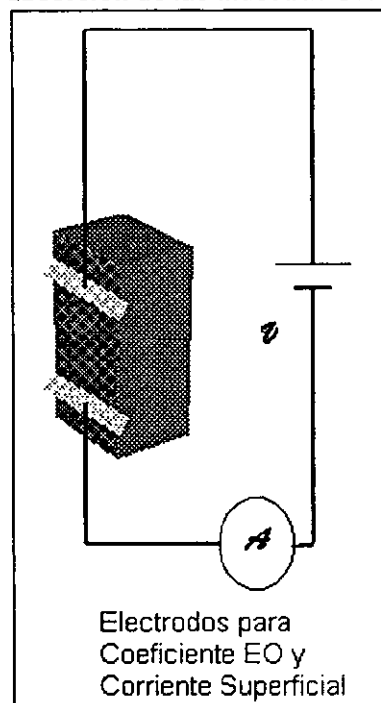


Figura 27. Electrodo en las muestras.

9. Experimentos realizados.

Como se mencionó un poco antes, en este trabajo, antes que nada, debió llevarse a cabo un estudio de optimización tanto del tiempo y temperatura del tratamiento térmico para evaporar el solvente de las muestras, como del tiempo, temperatura y tensión aplicada del proceso de orientación, ya fuera Corona o por electrodos, para segundo armónico o para coeficiente electro-óptico. Para llevar a cabo esta optimización, se escogieron diversas temperaturas y diversos tiempos para el tratamiento térmico, al mismo tiempo se probaron diversos tiempos, temperaturas y tensiones para el proceso de orientación. En particular, para el tratamiento térmico se estudiaron los tiempos en el horno de 15, 39, 63, 255 hrs y 18 días a las temperaturas de 120, 150 y 180 °C. Para los parámetros de poling se estudiaron las temperaturas de 90, 110, 120, 130 y 140 °C, con tensiones desde 5 hasta 6.5 kV aplicadas durante tiempos que fueron de 1 a 6 hrs.

También se estudió en la orientación por electrodos el incremento adecuado del voltaje aplicado, así como el valor óptimo de este.

Por otro lado, como se mencionó en la sección anterior, se llevó a cabo un control de la respuesta óptica lineal (absorción) y no lineal (segundo armónico y coeficiente electro-óptico) de muestras sol-gel con diferentes cromóforos a diferentes concentraciones con respecto al reticulante TEOS (GSA) y al agente transportador de carga carbazol (SiK) (GSA y coeficiente EO). Para ambas variaciones de las composiciones, es decir, con respecto al TEOS y al SiK, se estudió la absorción lineal de cada muestra después del tratamiento térmico. De igual forma, se estudió la generación de segundo armónico por la técnica Corona y el coeficiente electro-óptico, por ambas técnicas, Teng y de reflexión simple, para cada composición. También se estudió en cada caso la relajación térmica de la señal de segundo armónico, es decir, la pérdida de esta señal a alta temperatura una vez que el campo deja de aplicarse.

Por último, tomando la concentración DR1:SiK=1:5, se realizó un estudio de fotoconducción en función del campo aplicado para diferentes tiempos de orientación de las muestras. Estos tiempos fueron de 0, 10, 30 min. y 2 hrs. En este caso el seguimiento de la orientación se hizo por espectrofotometría.

En el siguiente y último capítulo se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en este trabajo, así como las conclusiones y perspectivas a futuro del mismo.

¹ R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, C. G. Willson. *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (7), 1239 (1990).

² M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes. *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (4), 733 (1989).

³ A. Wedel, R. Danz, W. Künstler, K. Tauer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 222, 79 (1992).

⁴ R. A. Hill, A. Knoesen, M. A. Mortazavi. *Appl. Phys. Lett.* 65 (14), 1733 (1994).

⁵ B. Darracq. "Étude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1999.

⁶ I. Cazenobe. "Elaboration et optimisation de nouveaux polymères electro-optiques: caractérisation, stabilisation, contrôle de l'anisotropie". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.

⁷ Y. R. Shen. "The principles of nonlinear optics". John Wiley & sons, New York, 1984.

⁸ P. N. Prasad, D. J. Williams. "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers". John Wiley & sons, New York, 1991.

⁹ R. W. Boyd. "Nonlinear optics". Academic Press, 1992.

¹⁰ D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1996.

¹¹ H. Tang, J. M. Taboada, G. Cao, L. Li, R. T. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 70 (5), 538 (1997).

¹² R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, M. Eich. *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1), 318 (1998).

¹³ A. Donval. "Conception et réalisation de composants électro-optiques polymères insensibles à la polarisation". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.

¹⁴ Julio Cesar Ramírez San Juan. "Fotoconductividad en cristales de $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ y en geles de SiO_2 :clorofila". Tesis de Licenciatura, UNAM, 1998.

¹⁵ M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann. *Chem. Eur. J.* 3, 1091 (1997).

¹⁶ F. Chaput, D. Riehl, Y. Lévy, J-P. Boilot. *Chem. Mat.* 5, 589 (1993).

Capítulo 3. Resultados y discusión.

1. Optimización de procesos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, en este trabajo fue necesario llevar a cabo, antes que nada, una optimización tanto del tratamiento térmico para la evaporación del solvente de las muestras, como de los parámetros que intervienen en el proceso de orientación de las mismas, esto es, la temperatura y el procedimiento para aumentarla; el voltaje aplicado y la forma de aplicarlo; y la duración total del proceso, ya fuera por la técnica Corona o por la técnica de electrodos. A continuación se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en estos estudios de optimización.

1.1. Técnica Corona.

La optimización del procedimiento de orientación de las muestras requiere el conocimiento previo de un cierto número de características del material. Por ejemplo, es necesario saber la temperatura de degradación del cromóforo, de forma de no rebasar ésta durante la orientación. Las espectroscopías dieléctrica y khiléctrica realizadas a diferentes temperaturas permiten definir la gama de temperaturas en la cual las moléculas no lineales siguen al campo eléctrico. La búsqueda de una eventual temperatura de transición vítrea también acotaría las temperaturas de orientación de la muestra. Igualmente, el conocimiento del estado de condensación del material permite seguir la evolución de la muestra durante la orientación. El desconocimiento de todos estos parámetros, sin ser terminante, sí complica la búsqueda del triplete (temperatura, tensión Corona y tiempo de polarización) óptimo para la orientación de la muestra. Sin embargo, estudios previos muestran que la temperatura de degradación de los cromóforos estudiados en este trabajo es del orden de 220 °C. Las espectroscopías dieléctrica y khiléctrica definen una gama de temperaturas entre 110 y 140 °C¹. Por otro lado, por medio de calorimetría diferencial no se observó una temperatura de transición vítrea.

La optimización de esta técnica se realizó de forma paralela a la optimización del tratamiento térmico, por lo que se discuten de manera conjunta los resultados. Como se dijo antes, se estudiaron los tiempos en el horno de 15, 39, 63, 255 hrs y 18 días a las temperaturas de 120, 150 y 180 °C. Para los parámetros de poling se estudiaron las temperaturas de 90, 110, 120, 130 y 140 °C, con tensiones desde 5 hasta 6.5 kV aplicadas durante tiempos que fueron de 1 a 6 hrs. Este proceso de optimización se llevó a cabo tomando en cuenta la respuesta en la señal de segundo armónico.

Para el tiempo de evaporación de solvente de 15 hrs, la temperatura en el horno fue de 120, 150 y 180 °C. Las muestras así tratadas se orientaron por medio de la Técnica Corona a diferentes temperaturas, diferentes tensiones y a diferentes tiempos totales. En este primer lote de muestras primero se aplicó el campo de orientación, y después se aumentó la temperatura. En todos los casos la tensión inicial fue de 5 kV, aumentándose hasta 6.5 kV durante el proceso de enfriamiento en pasos de 0.5 kV. Esto se encuentra ilustrado en la figura 1. Las temperaturas durante el proceso de orientación se variaron desde 90 hasta 130 °C. Los tiempos de orientación fueron de 2 a 4 hrs. Las señales en segundo armónico oscilaron alrededor de 4.5 u.a. También se observó que aumentos bruscos de temperatura (del orden de 10 o 20 °C) causaban una caída brusca de la señal debida a un rompimiento de la rigidez dieléctrica del material, lo que ocasiona a su vez una mayor conducción, y por tanto, un apantallamiento del campo Corona, perdiéndose

orientación de los cromóforos^{2,3}. Conforme se restituye el equilibrio eléctrico se observa una recuperación parcial de la señal, debida a una mayor movilidad de los cromóforos como resultado del aumento de la temperatura. Sin embargo, como también puede observarse en la figura 1, el descenso a 120 °C produjo una nueva pérdida en la misma, ya que el enfriamiento causó rigidez de los cromóforos para permanecer orientados. Debido a lo anterior, decidió medirse la corriente durante un aumento de la temperatura de orientación (orientando mediante la técnica de electrodos), encontrándose una fuerte fluctuación instantánea de la corriente, además de la caída de la señal armónica (fig. 2). En la figura 1 también puede observarse la aparición de cierta inestabilidad en la señal durante el enfriamiento debida, otra vez, a un aumento en la conducción de la muestra lo que origina un apantallamiento del campo aplicado. Una vez que este proceso se estabiliza la señal tiende a hacerlo también, pues el ligero aumento que se observa es sólo un efecto termocrómico, explicado ya en el Capítulo 2. Después de este primer estudio, se decidió continuar estudiando la influencia del tiempo de evaporación del solvente al mismo tiempo que se buscaba el proceso de orientación óptimo, sólo se dejó fija la temperatura de evaporación en 120 °C.

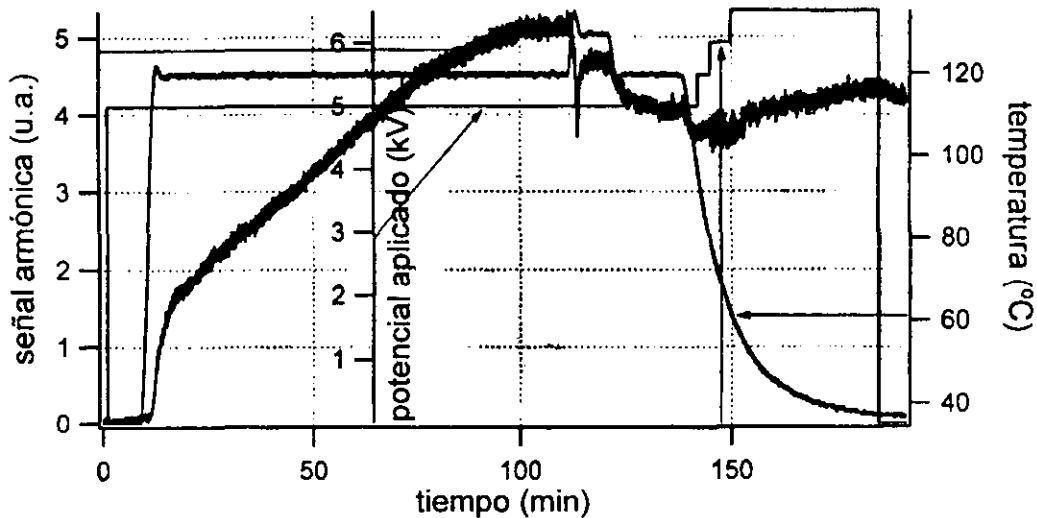


Figura 1. Señal armónica, evaporación a 120 °C durante 15 horas.

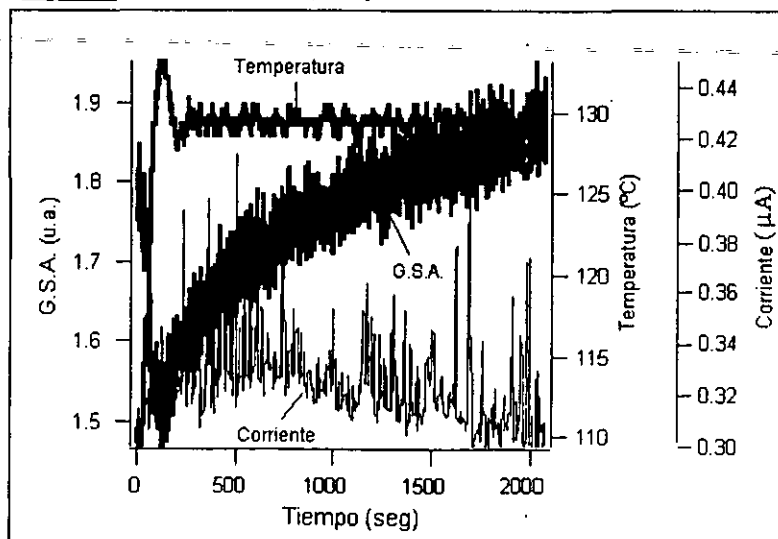


Figura 2. Apantallamiento del campo debido a fluctuaciones en la temperatura. Rompimientos dieléctricos del material.

Para los tiempos de evaporación de 39 y 63 hrs a 120 °C, no se observó ningún aumento relevante en la señal de segundo armónico como resultado del aumento del tiempo de evaporación. El procedimiento durante el proceso de orientación fue similar al realizado para el tiempo de orientación de 15 hrs. También se observaron caídas de la señal armónica como resultado de aumentos en la temperatura.

Para el tiempo de evaporación de solvente de 255 hrs a 120 °C se estudió sólo una muestra que fue orientada, desorientada y vuelta a orientar varias veces. Durante la primera orientación, a 120 °C y 5 kV, se observó una saturación de la señal seguida de un descenso constante. Este descenso fue atribuido a una fotogeneración de carga que ocasiona un apantallamiento del campo Corona como se mencionó en el capítulo 2. Un día después del primer proceso de orientación, esta misma muestra fue desorientada siguiendo el proceso ilustrado en la figura 3. La temperatura se fue aumentando en intervalos de 20 °C hasta llegar a 110 °C, con un voltaje aplicado de 0 V. Como puede observarse, la señal comenzó a caer de forma notoria a partir de los 60 °C, hasta llegar a 0.06 a 110 °C, el pequeño incremento posterior al final del proceso de enfriamiento es debido a un efecto termocrómico, también mencionado en el capítulo anterior. En este proceso debe resaltarse que cada incremento de la temperatura se vió acompañado de un incremento en la señal, este comportamiento fue atribuido a un efecto electrocrómico, aunque también puede pensarse en un aumento en la conducción debido a un rompimiento dieléctrico favorecido por el campo interno generado en el material como resultado del proceso de orientación⁴. Por ejemplo, al aumentar a 100 °C, la señal aumentó en un 100%: de 1.6 a 3.2 aproximadamente, y al aumentar a 110 °C el aumento fue de 1000%: de 0.25 a 2.5. La duración total del proceso fue de aproximadamente 5 hrs. Todo lo anterior hace notar lo importante de efectuar el proceso de orientación a una temperatura constante fija para evitar aumentos de conducción, termo o fotoinducidos, que afecten la señal. Un día después la muestra volvió a ser orientada y desorientada. La segunda desorientación se efectuó a 110 °C. La señal cayó en un 90% en alrededor de un minuto. Debido a las altas señales alcanzadas, a partir de la siguiente orientación, decidió usarse un filtro de un factor 4 centrado en 532 nm para atenuar la señal y no dañar el fotomultiplicador. Al día siguiente, de nuevo la muestra volvió a ser orientada y desorientada. La desorientación se efectuó a 90 °C. La señal tardó poco más de una hora para caer en un 90%. Al principio se observó un efecto termocrómico sobre la señal. La última desorientación se efectuó a 70 °C, esta vez el borrado de la señal tomó mucho tiempo: poco más de 14 hrs para caer sólo en un 70%.

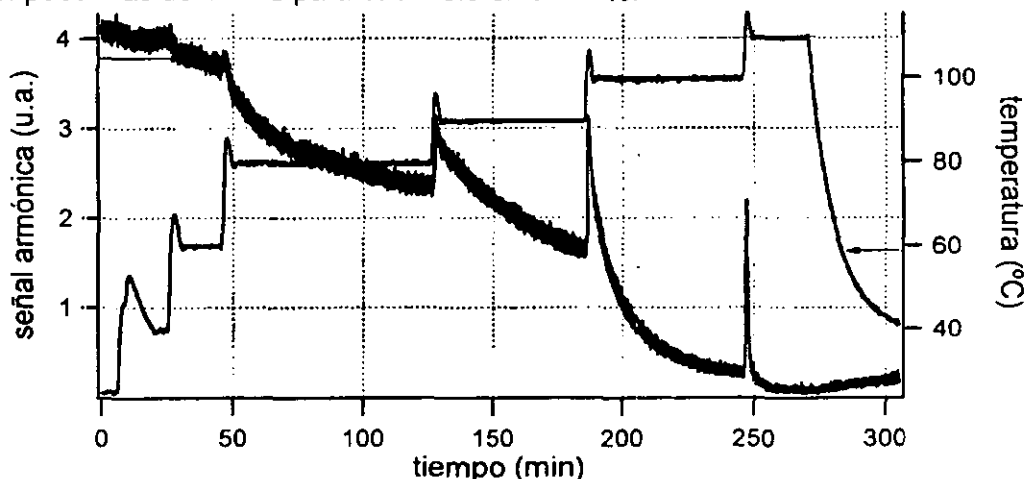


Figura 3. Señal armónica, evaporación a 120 °C durante 255 hrs. Desorientación 1.

Para el último tiempo de evaporación estudiado, 18 días a 120 °C, se hicieron dos orientaciones de dos muestras diferentes, una a 120 °C y la otra a 140 °C. En ambas el voltaje aplicado fue de 5 kV, siendo aumentado a 6 kV durante el enfriamiento de la muestra. Para la orientación a 140 °C, se observó una fuerte inestabilidad de la señal durante todo el proceso. De hecho, durante el experimento se pudo observar todo el tiempo el flujo eléctrico a través del aire y microrompimientos dieléctricos sobre la muestra frecuentemente, esto se manifestó en forma de chispas. El hecho de aumentar el voltaje no tuvo ningún efecto en la señal de ambas muestras.

De acuerdo a lo mostrado en los resultados anteriores puede concluirse lo siguiente.

I) Es mejor aumentar la temperatura en un solo paso antes de aplicar el campo en lugar de ir aumentando de forma progresiva una vez aplicado el campo, con esto se evitarían las fluctuaciones de conductividad y los rompimientos dieléctricos de la película en cada cambio de temperatura. Estos rompimientos, además de aumentar la conductividad del material, afectan el estado de la superficie de la película. Al final del proceso de orientación, hubo muestras donde se observó una abrasión de la superficie del material. Esta abrasión se pudo notar durante el mismo proceso de orientación, ya que causó que la película se volviera opaca y, por tanto, la señal de segundo armónico cayera muy rápido.

II) Por otro lado, también se notó que el campo eléctrico aplicado sobre la muestra dependía bastante del estado de la punta de la aguja, ya que al paso del tiempo ésta se va oxidando y redondeando, por lo que la reproducibilidad del campo aplicado se vuelve muy dependiente del control sobre el estado de la punta. Por esta razón es casi imposible analizar la dependencia de la señal armónica en función del campo aplicado, estudio que daría mucha información sobre los mecanismos de orientación. Es por esto que resulta más conveniente utilizar la técnica de electrodos para efectuar estudios más cuantitativos de dichos mecanismos. Sin embargo, como se mostró en la figura 3 del capítulo anterior, los campos aplicados por la técnica Corona son más grandes que los aplicados con electrodos.

De todo lo anterior puede desprenderse que **la optimización del proceso de orientación aún es bastante empírica, obligando a tener muchas veces un control de los parámetros implicados en tiempo real.** Sin embargo, dados los resultados obtenidos se decidió efectuar el tratamiento térmico de evaporación del solvente a una temperatura de 120 °C durante 15 hrs después de depositada la muestra. Para el procedimiento de orientación, tomando en cuenta lo dicho en los dos párrafos anteriores, se decidió orientar las muestras a una temperatura de 120 °C, con un voltaje constante de 6 kV, aplicado después del incremento de la temperatura. Como también pudo observarse, la señal armónica comienza a alcanzar un estado estacionario al cabo de alrededor de 4 horas. Además, para limitar la relajación orientacional durante el enfriamiento de la muestra, conviene intentar reticular al máximo el material, es decir, densificar al máximo la matriz sol-gel mediante un tratamiento térmico (figura 1 del capítulo 1). Para hacer esto se orienta otras 4 horas a la película. Por tanto, el tiempo ideal del proceso de orientación es de 8 horas más o menos.

1.2. Técnica de orientación por electrodos.

Como debe recordarse, esta técnica puede utilizarse tanto para la generación de segundo armónico, como para la técnica Teng. Dentro de la generación de segundo

armónico, los puntos esenciales de optimización son los mismos que para la técnica Corona: la temperatura de orientación ideal es de 120 °C y el tiempo de alrededor de 8 hrs, aunque en este caso todo el procedimiento, y sus parámetros, pueden estar supeditados a la corriente en la muestra. En el caso del campo aplicado se debe ser más cuidadoso puesto que los electrodos pueden cortocircuitarse como ya se mencionó en el capítulo 2. Para evitar esto, el voltaje debe aplicarse en pasos de 5 o 10 V cada vez. En las figuras 4a y 4b pueden observarse el principio y el final de una cinética tipo de orientación por electrodos. En la primera figura puede observarse que cada aumento del campo va acompañado de un drástico incremento en la corriente transversal, seguido de una lenta estabilización de la misma (del orden de horas). Mientras que la corriente no sea muy alta, la señal armónica permanece proporcional a V_{ap}^2 . En la segunda figura puede observarse que si cada incremento del campo se hace muy rápido, la corriente también aumenta muy rápidamente, incrementando así los riesgos de cortocircuito de los electrodos. Como puede notarse, el aumento de la señal durante el enfriamiento de la muestra es debido a un efecto termocrómico análogo al señalado en la sección 4.3. del capítulo anterior. Cuando el voltaje deja de aplicarse, se observa una relajación de la señal del orden del 25% (13% sobre $\chi^{(2)} \propto (G.S.A.)^{1/2}$). Debe resaltarse una vez más que los campos aplicados son del orden de la mitad del aplicado en la técnica Corona: la presencia de películas "sello" permite aplicar campos de hasta 140 V/μm, inferiores a los 300 V/μm que se pueden alcanzar en la técnica Corona.

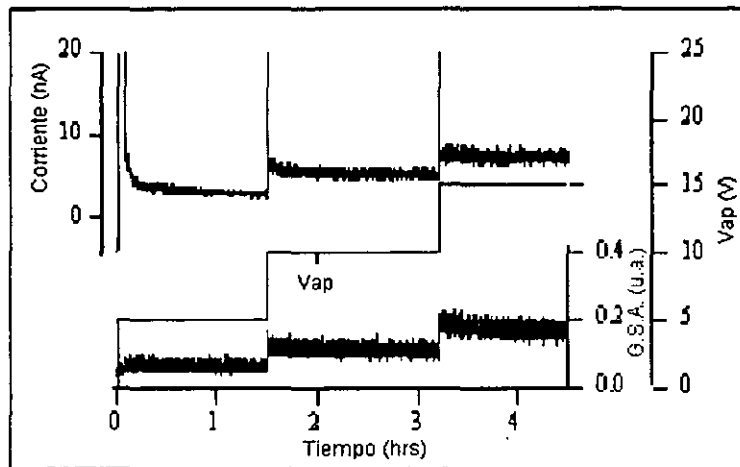


Figura 4a. Cinética de una orientación por electrodos. Comportamiento de la corriente transversal. Incremento lento del campo aplicado.

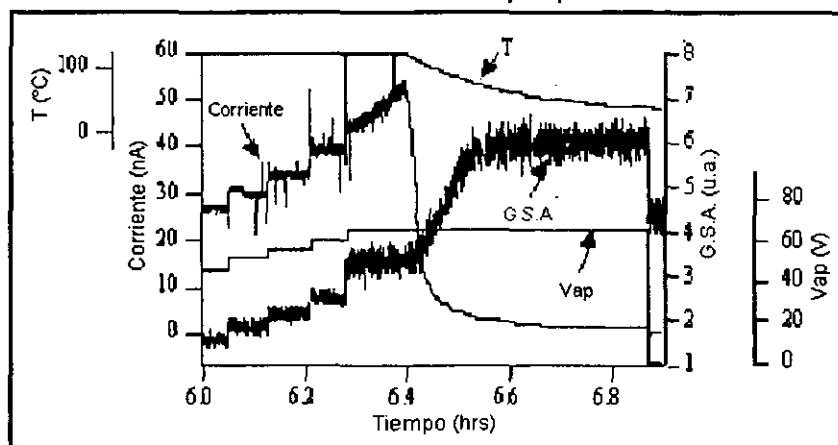


Figura 4b. Cinética de una orientación por electrodos. Comportamiento de la corriente transversal. Incremento rápido del campo aplicado.

Para la técnica Teng puede retomarse la figura 18 del capítulo anterior (figura 5), como se recordará en ésta se muestra una cinética tipo de medición del coeficiente electro-óptico donde puede remarcarse que para más campo aplicado existe un mayor apantallamiento del mismo. Esto se traduce en un descenso de la señal a partir de 80 V/ μm . Sin embargo, puede observarse que antes, y alrededor de este campo, la señal electro-óptica permanece proporcional al campo estático. Por otro lado, la relajación en temperatura induce una pérdida importante de la señal electro-óptica. **Según la frecuencia de modulación del campo eléctrico, esta señal tiene un cierto número de componentes. A alta temperatura, los cromóforos tienen la suficiente movilidad para seguir el campo eléctrico a baja frecuencia (del orden de Hz), por lo que la señal E.O. integra este efecto de birrefringencia orientacional así como las contribuciones electrónicas de segundo y tercer órdenes (sección 6.2.2. del capítulo 1). Cuando la muestra regresa a la temperatura ambiente, sólo restan las contribuciones electrónicas. Al final, cuando se corta el campo eléctrico, sólo queda la contribución electrónica de segundo orden.** Como se mencionó en el capítulo 2, la contribución de tercer orden es despreciable respecto a las otras dado que el cambio en la señal al quitar el campo es mínimo. El mencionado efecto de birrefringencia orientacional puede ser, a alta temperatura, y según la naturaleza del cromóforo, mucho más importante que las contribuciones electrónicas. Esto hace necesario un estudio en frecuencias con el objetivo de separar las diferentes contribuciones. En la figura 6 se muestra la respuesta en frecuencia del coeficiente electro-óptico para una muestra de DR1/SiK=1/5 a diferentes temperaturas. En esta figura puede constatar que a 150 °C, en la gama de frecuencias estudiadas (10 Hz-5 kHz), la señal E.O. es la suma de una contribución de origen orientacional y de una contribución de origen electrónico, mientras que a 100 °C, la señal es de origen casi puramente electrónico dado que, como puede observarse, los cromóforos no tienen la suficiente movilidad para seguir al campo aplicado. Después de estos estudios de optimización de procesos se presentan los resultados en la respuesta óptica con respecto a la variación del TEOS en las muestras estudiadas.

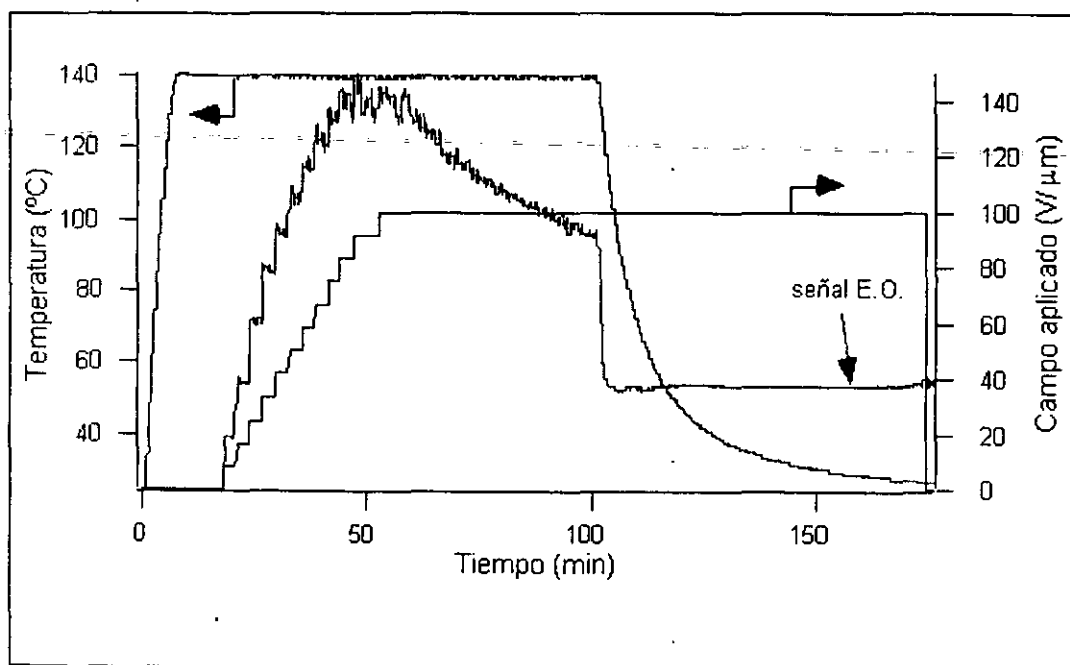


Figura 5. Cinética de medición del coeficiente electro-óptico mediante la técnica Teng.

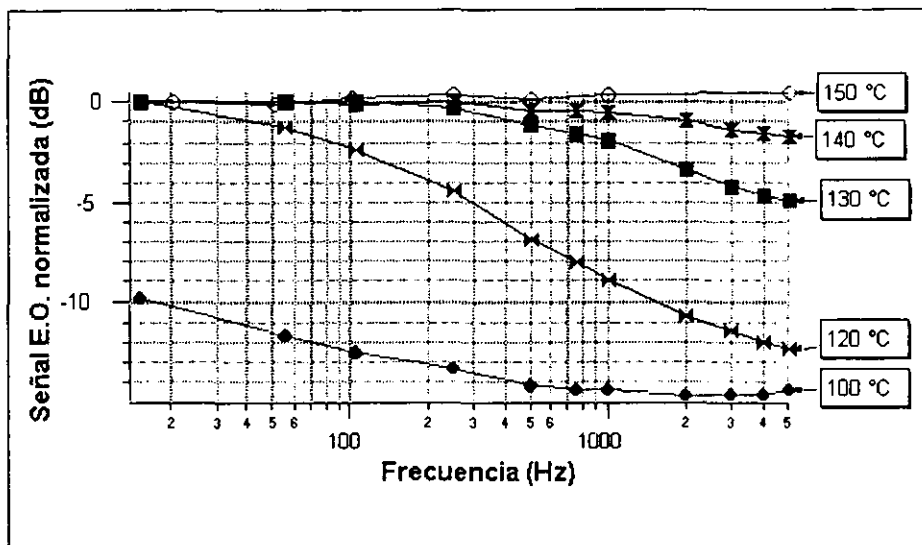


Figura 6. Respuesta electro-óptica en función de la frecuencia y de la temperatura.

2. Estudio de la respuesta óptica con respecto al control de la concentración de reticulante TEOS.

Como se mencionó al final del capítulo anterior, tomando la concentración que presenta la mejor respuesta en segundo armónico, esto es, la concentración DR1:SiK=1:5 (resultado que se mostrará en la sección 3), se hizo variar la concentración de TEOS en las muestras en DR1+SiK:TEOS=1:1, 3:1, 4:1, 6:1, 10:1 y ∞ :1 (en este último caso sólo se usó silano modificado con moléculas de carbazol y cromóforos no lineales DR1 en una relación de 5 a 1, es decir no se usó TEOS puro en absoluto). Estas muestras se trataron térmicamente, para evaporación de solvente, durante 15 hrs a 120 °C. Después del tratamiento térmico se tomó el espectro de absorción para cada concentración. A continuación se orientó cada muestra con un voltaje aplicado de 6 kV, a 120 °C y durante aproximadamente dos horas, estudiándose la señal de segundo armónico durante dicho proceso pero sobre todo al final del mismo, esto es durante el proceso de enfriamiento (de 30 a 40 min) cuando el campo aún se está aplicando y cuando se deja de aplicar éste, con el objetivo de cuantificar la pérdida de señal como resultado de la concentración de TEOS, de la relajación resultante del enfriamiento de la muestra y de quitar el campo de orientación. Para evitar el fenómeno de fotogeneración de carga, presente en todo momento en estas muestras, se utilizó un obturador, tomándose medidas cortas y espaciadas de la señal de segundo armónico durante todo el proceso de orientación. También se estudió la relajación térmica de la señal armónica, es decir, su comportamiento a alta temperatura sin aplicación de campo eléctrico. Las temperaturas utilizadas fueron de 90 y 130 °C. Tanto en el proceso de orientación como en el de relajación térmica se utilizó un filtro de una densidad óptica de 2.2 para aminorar la señal armónica y no dañar el fotomultiplicador. Debe señalarse que el objetivo del estudio de esta sección es medir la influencia del reticulante del material sol-gel, TEOS, en la conservación de la orientación inducida sobre las moléculas injertadas en dicho material. Es por esto que sólo se midió, de manera sistemática, la respuesta de la señal armónica y no el coeficiente electro-óptico. Además, como se mostró en el primer capítulo, y como se confirmará en la sección 3, es la variación de la concentración del cromóforo no lineal la que hace variar la respuesta electro-óptica. En este estudio no se esperaban cambios apreciables en la magnitud de dicho coeficiente, algunas mediciones hechas así lo

confirmaron. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las tres mediciones importantes hechas, a saber: comportamiento del espectro de absorción, estudio de la señal armónica durante el proceso de orientación y de la relajación térmica de la señal sin campo aplicado.

2.1. Comportamiento de la absorción.

En la tabla 3.1. se muestran los máximos de absorción, la absorción máxima y el espesor de las muestras para cada variación de la concentración de TEOS. De igual forma, en la figura 7 pueden verse los espectros de absorción para cada concentración. Como puede observarse tanto en la tabla como en la figura, aunque existen corrimientos del máximo de unos cuantos nanómetros, éstos no son apreciables comparados con el ancho de banda de 200 nm, además de no ser sistemáticos en lo absoluto. Por otro lado, en la figura 8 puede apreciarse como la absorción máxima de cada concentración sólo depende del espesor de cada muestra, es decir, a mayor espesor, mayor absorción. Esto también muestra que la variación del reticulante TEOS no influye en la concentración del cromóforo (o no lo hace de manera apreciable), y por tanto al no variar la concentración de éste, no lo hace tampoco la absorción para cada concentración de TEOS. Este resultado refuerza lo dicho al principio de la sección 2, donde se señala la importancia del estudio de la señal armónica más que del coeficiente electro-óptico, el cual no se modifica al no hacerlo la concentración del cromóforo no lineal.

Concentración DR1+SiK:TEOS	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	OD _{máx}	Espesor (μm)
1:1	493.7	1.70	1.10
3:1	492.0	1.94	1.19
4:1	493.7	1.83	1.13
6:1	496.7	1.84	1.16
10:1	494.3	1.88	1.15
∞ :1	496.1	1.86	1.12

Tabla 3.1. Variación del reticulante TEOS con respecto a la concentración DR1:SiK=1:5. También se muestran la posición del máximo de absorción, su absorción en tal longitud de onda y el espesor de cada muestra.

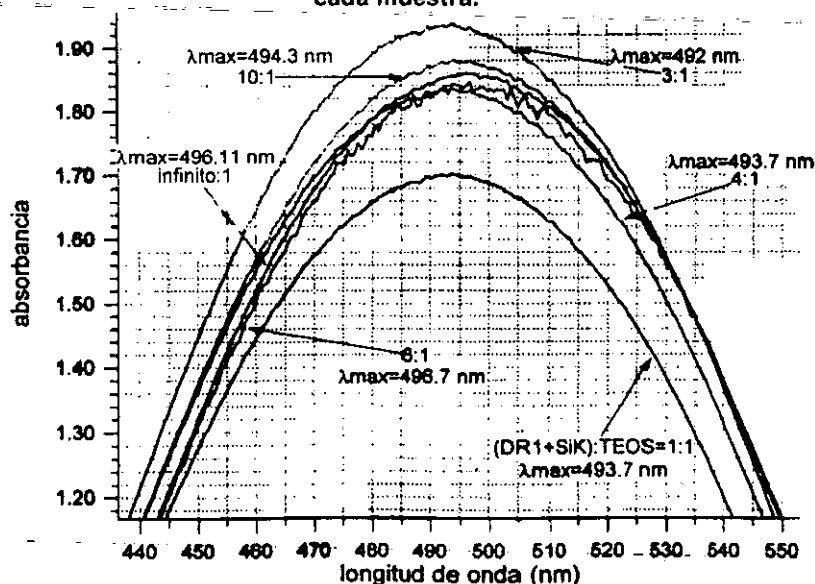


Figura 7. Espectros de absorción para el control de la concentración de TEOS.

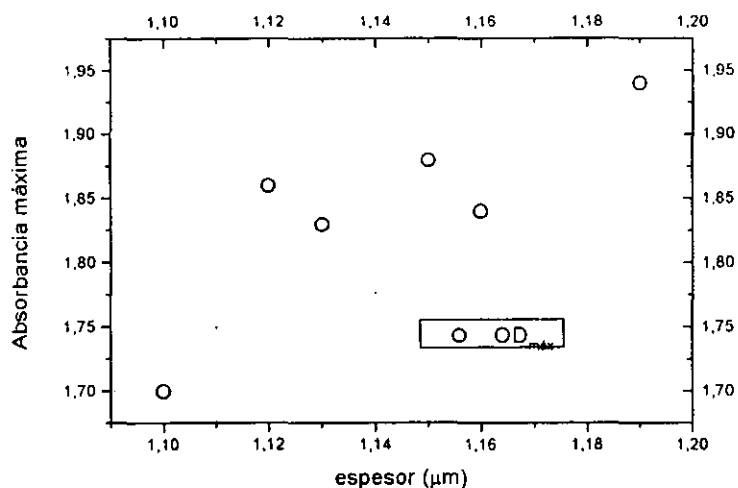


Figura 8. Absorción máxima para cada concentración en función del espesor de la muestra.

2.2. Comportamiento de la señal armónica durante el proceso de orientación.

Para cada concentración se estudiaron tres muestras por separado, excepto para la de ∞:1 donde sólo se estudiaron dos muestras. En la figura 9 puede observarse un hecho que fue casi norma en este estudio sobre la concentración de reticulante: el decremento en la señal debido a la fotogeneración de carga. Este decremento varió desde un 15 a un 30%, dependiendo de la concentración, de la máxima señal armónica alcanzada, lo que indica la fuerte interacción del haz armónico con las moléculas no lineales del material.

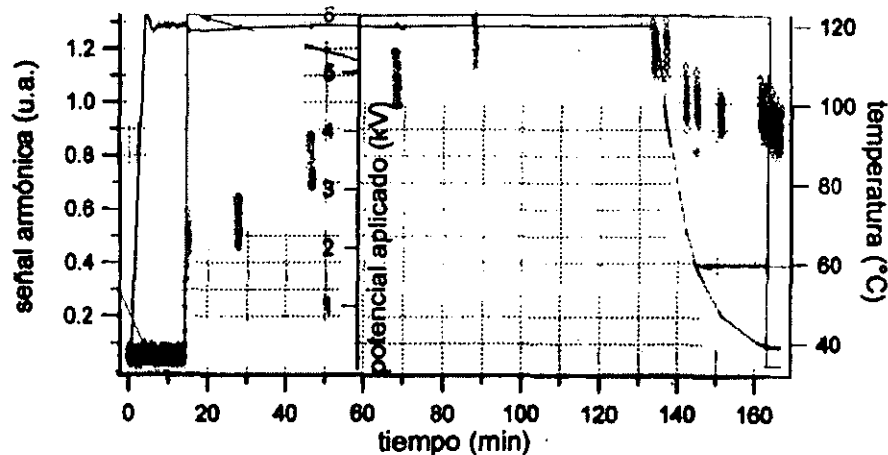


Figura 9. Señal armónica, concentración 1:1, muestra 1.

Por otro lado, para algunas de las muestras de las concentraciones 4:1 y 10:1 se observó una señal armónica mucho más baja de lo esperado. Como se mencionó en el capítulo 2, el deterioro de la aguja usada en la técnica Corona, visible al microscopio como un estado de oxidación y achatamiento de la punta, es causa de la aplicación de un campo local menor sobre la muestra. Esto causa a su vez una menor orientación de los cromóforos, lo que dio como resultado la baja señal observada. De hecho, fue en estas muestras donde se observó un decremento de la señal debido a fotogeneración de carga del 30%. Una vez cambiada la aguja el proceso de orientación mejoró notablemente como pudo observarse en otras muestras de dichas concentraciones. De igual forma, el decremento por fotogeneración disminuyó drásticamente (hasta el 15%),

debido al aumento de la intensidad del campo Corona aplicado, causando que el apantallamiento por dicha fotogeneración fuera menor.

En la tabla 3.2 se resumen los resultados para las concentraciones estudiadas. En esta tabla pueden verse el tiempo de estabilización promedio de la señal durante la orientación y el porcentaje promedio de decremento por fotogeneración observado. Para la concentración ∞ :1 dicho decremento no se midió ya que se modificaron los tiempos de adquisición de la señal. También pueden verse los promedios, respecto al número de muestras orientadas, de la máxima señal armónica alcanzada durante la orientación, el decremento de la señal durante el proceso de enfriado y la señal final después de quitar el potencial aplicado. En los casos donde el mal estado de la aguja causó diferencias drásticas con respecto a las otras muestras de la misma concentración, los promedios de la señal armónica se tomaron de las muestras que dieron mejores resultados.

Concentración DR1+SiK:TEOS	$t_{\text{estabilización}}$ (min)	% decremento fotogeneración	$\overline{GSA}_{\text{máx}}$ (u.a.)	$\overline{\Delta GSA}$ (u.a.)	$\overline{GSA}_{\text{fn}}$ (u.a.)
1:1	90	18	1.225	0.204	0.988
3:1	90	20	1.306	0.122	1.180
4:1	37	30	1.508	0.157	1.351
6:1	45	20	1.491	0.201	1.292
10:1	75	30	1.559	0.243	1.316
∞ :1	80	--	1.265	0.212	1.053

Tabla 3.2. Resultados promedio en segundo armónico para el control de la concentración de TEOS.

Como puede concluirse de esta tabla, el tiempo de estabilización no sigue un patrón determinado que pueda ser ligado con la variación de TEOS en las muestras. Lo mismo sucede con el porcentaje de decremento por la fotogeneración. Sin embargo, este último efecto si puede ser atribuido al estado de la punta de la aguja empleada en la orientación Corona. En la figura 10 se presentan las curvas de la señal de segundo armónico máxima y final con respecto a la concentración de TEOS, así como el decremento sufrido por la señal al enfriar y quitar el campo. Como puede observarse en esa figura, **este decremento es casi constante, lo que en primera instancia indica que la concentración de TEOS no está siendo importante en la relajación molecular dentro de la muestra al final del proceso de orientación.** Las otras dos curvas indican que la concentración de TEOS no está afectando la concentración de DR1, lo que corrobora lo visto en la sección anterior sobre absorción. **Lo que si puede observarse es que mucho TEOS (1:1 y 3:1) o nada de TEOS (∞ :1) afecta negativamente la señal armónica obtenida, por lo que es necesaria una cierta cantidad para tener una eficiencia de orientación óptima.** Pero de los resultados de este estudio no puede determinarse dicha concentración, puesto que no era el objetivo del mismo. Sin embargo, sí puede señalarse que la concentración elegida normalmente, DR1+SiK:TEOS=6:1, que además se usó en la variación de control del cromóforo con respecto al carbazol, está entre las óptimas, hecho que valida los resultados que serán presentados más adelante en dicho control de la concentración. **El hecho de que sea necesaria una cierta cantidad de TEOS para orientar eficazmente a las moléculas injertadas en el material, puede interpretarse en términos de las interacciones intermoleculares** de las que se habló en el capítulo 1 (y cuyos resultados serán presentados cuando se hable del control de la concentración de cromóforo por carbazol). **La interpretación que puede darse es que se requiere de una cierta cantidad de moléculas neutras eléctricamente para apantallar las**

interacciones entre los cromóforos no lineales, es decir, para que no se vean entre sí. Una de las principales características de estos cromóforos es el que poseen un fuerte momento dipolar, lo que los vuelve sensibles al campo Corona de orientación, pero también son sensibles a la presencia de entes de la misma naturaleza, impidiendo así su orientación respecto al campo Corona. Como se probará más adelante, el carbazol, además de jugar un papel de transporte de carga dentro del material, también tiene el efecto de aminorar la visión entre sí de los cromóforos no lineales, impidiendo su interacción y permitiendo, por tanto, una orientación molecular más eficaz. Esto adelanta la conclusión de la necesidad de escoger la concentración correcta de cada ingrediente del material. Durante mucho tiempo se ha incrementado de manera sistemática la concentración del cromóforo no lineal, así como su momento dipolar y su primera hiperpolarizabilidad, en la búsqueda de una mejor orientación y un coeficiente electro-óptico más grande. Los resultados han sido negativos, y este control de la concentración de TEOS valida lo dicho en el capítulo 1, donde se explica el papel negativo de las interacciones intermoleculares. Este hecho será afirmado aún más claramente un poco más adelante, cuando se presenten los tan citados resultados del control de la concentración del cromóforo con respecto al carbazol para una concentración de TEOS constante.

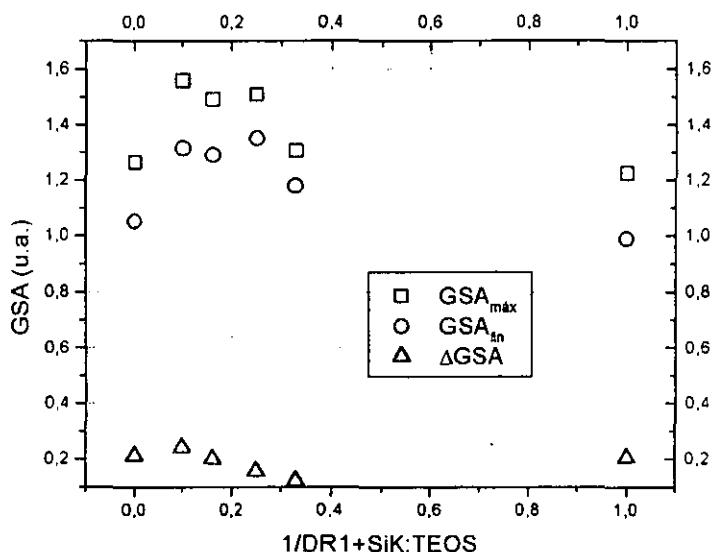


Figura 10. Señales armónicas máxima y final, y decremento de la señal al enfriar y quitar el campo en función de la concentración de TEOS.

2.3. Relajación térmica de la señal armónica sin campo aplicado.

Como se mencionó anteriormente, este estudio de la relajación térmica de la señal armónica sin campo aplicado, o lo que es lo mismo, la desorientación de las moléculas previamente orientadas como resultado del incremento de energía del sistema, se llevó a cabo para dos muestras de cada concentración a 90 °C. En la figura 11 se presenta la relajación térmica de la señal de segundo armónico para una de las muestras con concentración 1:1. El comportamiento observado para esta concentración fue similar para todas las demás concentraciones, por lo que esta figura ilustra en general dicho comportamiento. La única variación fue el tiempo de relajación de la señal, que para esta concentración fue de 117 min, los tiempos para las demás concentraciones son reportados en la tabla 3.3 tomando en cuenta las dos muestras estudiadas en cada caso, es decir se presentan en dicha tabla los tiempos promedio. Un hecho resaltante en la

figura 11 es el que la señal se recupera durante el proceso de enfriamiento. Como se dijo en la sección 4.3 del capítulo 2, esta recuperación está ligada a un efecto termocrómico. Sin embargo, fue durante este estudio que se observó por primera vez este fenómeno de forma tan notoria, lo que llevó a pensar en un principio que se trataba de un efecto de memoria del material, donde, al regresar a temperatura ambiente, los cromóforos recuperaban parte de la orientación previamente inducida. Para corroborar esto se efectuó una relajación térmica sin campo aplicado, pero a 130 °C, en una muestra con concentración 3:1 y en otra con concentración 6:1. La primera muestra se mantuvo durante 90 min a dicha temperatura, mientras que la segunda sólo se tuvo durante 15 min a 130 °C. En ambos casos no se observó ninguna recuperación de la señal durante el enfriamiento de la muestra. Esto pareció confirmar la existencia de una memoria orientacional del material, ya que se pensó que al ser mayor la temperatura de relajación, el borrado de la orientación previa era total. Sin embargo, un seguimiento del parámetro de orden lineal durante la relajación térmica para las concentraciones 3:1, 4:1 y ∞ :1 demostró la no existencia de tal efecto memoria. En la figura 12 se muestran los espectros de absorción inicial a temperatura ambiente, a 90 °C, y final a temperatura ambiente para la muestra con concentración de 4:1. Como puede observarse en esta figura, al calentar la muestra la absorción aumenta y el máximo se corre ligeramente hacia el azul, lo que indica la pérdida del orden previamente inducido, y que concuerda con la pérdida de la señal armónica ya observada. Al enfriar de nuevo la muestra se observa un nuevo aumento de la absorción, además de un ligero corrimiento hacia el rojo. Esto se observó en las tres muestras estudiadas de esta forma. El aumento en la absorción demuestra que no puede, de ninguna forma, tratarse de un efecto memoria, puesto que, al contrario, existe una nueva pérdida de la orientación molecular. A su vez, el corrimiento hacia el rojo muestra que se trata de un efecto termocrómico, ya que el corrimiento viene dado por un cambio en la temperatura. Este termocromismo causa que el máximo de absorción se aproxime a la longitud de onda del armónico (532 nm), lo que a su vez ocasiona el efecto de resonancia del que se habló al principio de la sección 4.3 del capítulo anterior. Por tanto, es esta resonancia la causa del aumento de la señal armónica y no un efecto de memoria del material.

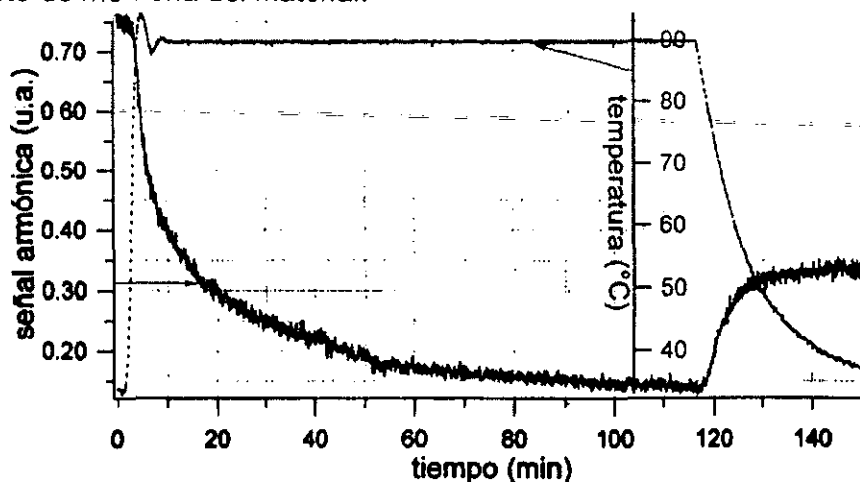


Figura 11. Relajación térmica a 90 °C, sin campo aplicado de la señal armónica, concentración 1:1, muestra 3.

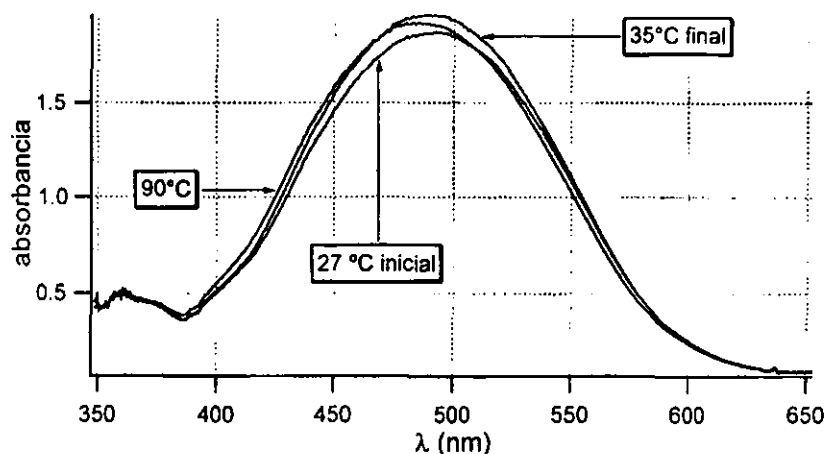


Figura 12. Relajación térmica a 90 °C seguida por absorción, concentración 4:1, muestra 4. Espectros inicial a temperatura ambiente, a 90 °C y final a temperatura ambiente.

Concentración DR1+SiK:TEOS	$t_{relajación}$ (min)	\overline{GSA}_0 (u.a.)	% relajación una semana después de poling
1:1	111	0.68	31.2
3:1	148.5	0.95	19.5
4:1	167.5	1.05	22.3
6:1	150	1.175	9.0
10:1	160	1.3	1.2
∞ :1	137.5	1.075	0.0

Tabla 3.3. Resultados de la relajación térmica sin campo aplicado sobre la señal de segundo armónico.

Por otro lado, en la tabla 3.3 también se presentan el valor promedio de la señal armónica antes de comenzar la relajación térmica (desorientación molecular ante el incremento de temperatura) y el porcentaje de relajación de la orientación molecular en el tiempo una semana después del proceso de orientación. Como se puede apreciar en la figura 13, la curva de los tiempos de relajación térmica con respecto a la concentración de TEOS no muestra una tendencia concluyente, **aunque si es claro que para la mayor concentración de TEOS, 1:1, la señal armónica desaparece más rápido que para las concentraciones menores, esto parece indicar que el efecto del reticulante es inverso a lo que se esperaba: en lugar de ayudar a reticular más el material, y por tanto evitar la relajación de la orientación inducida en el mismo, el TEOS está ejerciendo una acción contraria propiciando dicha relajación.** Algo similar puede concluirse de la curva de porcentaje de relajación en el tiempo presentada también en la figura 13, donde puede apreciarse que este porcentaje es mayor para cuando se tiene más cantidad de reticulante, y que es cero para cuando no se tiene TEOS puro en absoluto. Este hecho, combinado con el resultado obtenido en la sección anterior, permite concluir **que es necesaria una concentración baja de TEOS para evitar lo más posible tanto la relajación térmica, como la temporal, de la señal armónica obtenida durante el proceso de orientación, pero esta concentración no puede ser tan baja como cero ya que entonces se permite una mayor interacción electrónica entre los cromóforos no lineales, lo que perjudica la orientación de los mismos.** Sin embargo, este resultado no es concluyente ya que haría falta repetir estos estudios variando la concentración de TEOS para otras concentraciones de DR1 con respecto al carbazol.

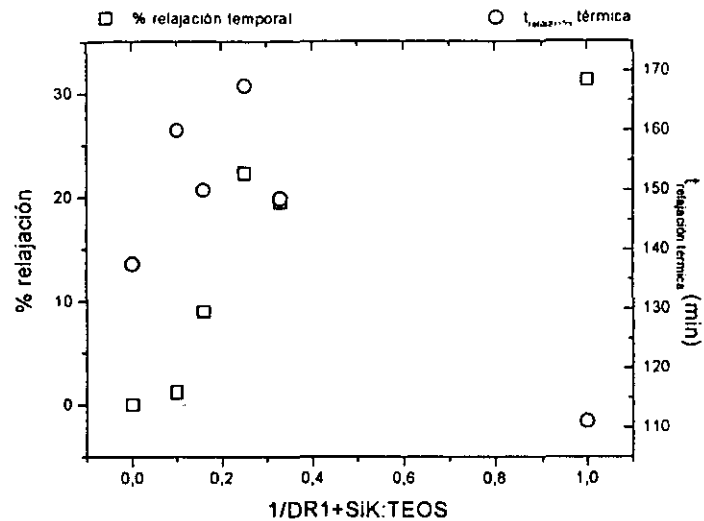


Figura 13. Tiempo de relajación térmica y porcentaje de relajación temporal en función de la concentración de TEOS.

A continuación se muestran los resultados más importantes de este trabajo doctoral: el control de la concentración del cromóforo con respecto al carbazol para una concentración de TEOS constante. Este estudio fue hecho antes que el de TEOS, sin embargo por su importancia se decidió presentarlo después de éste.

3. Estudio de la respuesta óptica para el control de la concentración del cromóforo no lineal con respecto al carbazol para una concentración de TEOS constante.

Como se mencionó al final del capítulo anterior, este estudio sobre la concentración se efectuó sobre las moléculas de DR1, MM42, MM52 y MM59. Debe mencionarse que para las moléculas del tipo MMX, los estudios hechos estuvieron limitados por la cantidad de cromóforo disponible, debido a eso sólo se estudiaron las concentraciones más relevantes, en los experimentos más importantes, en este caso la absorción, el poling y el coeficiente electro-óptico. La base del estudio se llevó a cabo con la molécula de DR1, en este caso se estudiaron las siguientes concentraciones de DR1 con respecto al carbazol, NL:SiK=1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:10 y 1:20. Para la molécula MM42 se estudiaron las concentraciones NL:SiK=1:2, 1:10 y 1:20. Para la molécula MM52 se estudiaron las concentraciones NL:SiK=1:2, 1:3, 1:5, 1:7, 1:10 y 1:20. Para la molécula MM59 sólo se estudiaron las concentraciones NL:SiK=1:2 y 1:5. En todos los casos la composición con respecto al TEOS se mantuvo constante en NL+SiK:TEOS=6:1. Al igual que para el control de TEOS, todas estas muestras se trataron térmicamente, para evaporación de solvente, durante 15 hrs a 120 °C. Después del tratamiento térmico se tomó el espectro de absorción para cada concentración. A continuación se orientó cada muestra con un voltaje aplicado de 6 kV, a 120 °C y durante aproximadamente dos horas. La relajación térmica se estudió a 120 °C sin campo aplicado, sólo para la concentración DR1:SiK=1:5 se estudió a 70, 90 y 110 °C. El coeficiente electro-óptico se midió usando tanto la técnica de reflexión simple, como la de Teng, en este último caso se intentó sobre todo medir tal coeficiente en tiempo real, es decir, durante la orientación de la muestra por electrodos. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos para cada molécula en cada uno de los rubros anteriores, cuando así se haya hecho.

3.1. DR1.

Como se mostró en la Sección 4 del capítulo 1, la concentración del cromóforo no lineal es un factor que debe ser tomado en cuenta para la respuesta no lineal del material, debido a las interacciones moleculares que se dan entre este tipo de moléculas. Sin embargo, la cuantificación de la concentración molecular en materiales sol-gel no es un asunto sencillo. Es por esto que se decidió controlar la cantidad de cromóforo respecto a la cantidad molecular de carbazol, manteniendo constante la cantidad de ambos tipos de molécula respecto al agente TEOS. Este control relativo es mucho más sencillo de efectuar y, como se presentará a continuación, los resultados, además de indicar un control efectivo de la concentración de cromóforo, muestran también la influencia de las interacciones moleculares sobre el coeficiente electro-óptico en acuerdo con la teoría presentada en el primer capítulo. El estudio de este control de la concentración se realizó sobre la respuesta en absorción, en segundo armónico (procesos de orientación y de relajación térmica) y en el coeficiente electro-óptico.

3.1.1. Absorción.

En la figura 14 se muestran los espectros de absorción de las muestras conteniendo DR1 a diferentes concentraciones con respecto al carbazol. A diferencia de lo observado en el control de la concentración de TEOS, en esta figura es evidente la variación de la cantidad de cromóforo para cada concentración, siendo la muestra más concentrada en DR1 aquella con concentración DR1:SiK=1:2 puesto que presenta la mayor absorción, mientras que la más diluida es la que tiene la concentración DR1:SiK=1:20 ya que tiene la absorción más pequeña. Sin embargo, también se presenta otro efecto interesante en los espectros de absorción como consecuencia de la variación de la cantidad de DR1. Para poder apreciar este efecto, en la figura 15 se presentan los espectros normalizados de absorción. En esta figura puede apreciarse claramente el corrimiento del máximo de absorción hacia el azul conforme se incrementa la concentración molecular de DR1. Este desplazamiento es más patente en la figura 16, donde se observa la posición del máximo de absorción como función de la concentración DR1:SiK. Este corrimiento, que también ha sido observado en polímeros orgánicos⁵, es atribuido a interacciones dipolo-dipolo que conducen a una asociación multimérica de cromóforos⁶. Sin embargo, este efecto también puede ser debido a interacciones dipolo-matriz puesto que el gel de silica también puede presentar un fuerte momento dipolar permanente⁷. Pero, en ambos casos, dependiendo sobre cual tenga el mayor momento dipolar permanente, ya sea el estado base o el estado excitado de la molécula, habrá un corrimiento necesario para estabilizar la energía del sistema⁸. En este caso, puesto que el corrimiento es hacia longitudes de onda menores, puede concluirse que el estado excitado del DR1 tiene un momento dipolar que se vuelve más pequeño, comparado con el correspondiente al del estado base, conforme se incrementa la concentración de la molécula⁹. Esta diferencia en energías en los momentos dipolares es directamente proporcional al coseno del ángulo formado entre el dipolo y el campo eléctrico interno local (causado por el alineamiento paralelo de los dipolos)¹⁰. De esta forma, el corrimiento hacia energías de absorción más grandes implica que el valor del coseno debe ser negativo, lo que se traduce en un alineamiento antiparalelo de los momentos dipolares de algunas de las moléculas de DR1, es decir un alineamiento cabeza-pies entre pares de moléculas⁵. Otra manera de explicar esto es en términos de los dipolos inducidos por la luz incidente, que tiene su campo eléctrico paralelo a la superficie de la muestra. El campo dipolar inducido en cada cromóforo es siempre paralelo, pero opuesto a dicho campo externo, por lo que el campo local, en

cualquier sitio, es siempre más pequeño que el externo¹¹. En consecuencia, las frecuencias de los modos normales del sistema se corren hacia el azul con respecto a la frecuencia de resonancia de un cromóforo aislado¹¹. Este corrimiento se incrementa conforme se aumenta la concentración dado que el empaquetamiento de los dipolos inducidos se hace más compacto cada vez, y por tanto el campo local también disminuye. Este empaquetamiento de mínima energía es un tipo de agregados H con cadenas paralelas de dipolos inducidos alineados uno atrás del otro, como se ilustra en la figura 17. Todo lo anterior puede resumirse en que, mientras más alta sea la concentración de DR1, más pequeña es la distancia promedio entre los cromóforos dipolares, permanentes o inducidos, aumentando su interacción, y entonces es más pronunciado el corrimiento hacia longitudes de onda más pequeñas, es decir, hacia el azul. Por tanto, a más alta concentración, más marcada es la interacción eléctrica entre los momentos dipolares de las moléculas de DR1, y, dicho lo anterior sobre esta interacción, más difícil es inducir una orientación deseada con un campo externo. Estos resultados indican la necesidad de encontrar una concentración adecuada para poder orientar de forma externa el mayor número de moléculas sin verse afectados por la interacción entre ellas.

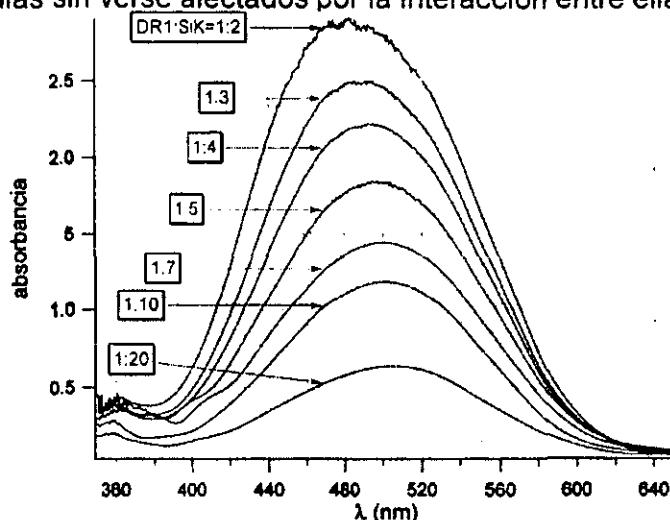


Figura 14. Espectros de absorción de las muestras con diferentes concentraciones de TEOS con respecto al carbazol. Variación de la absorción en función de la concentración.

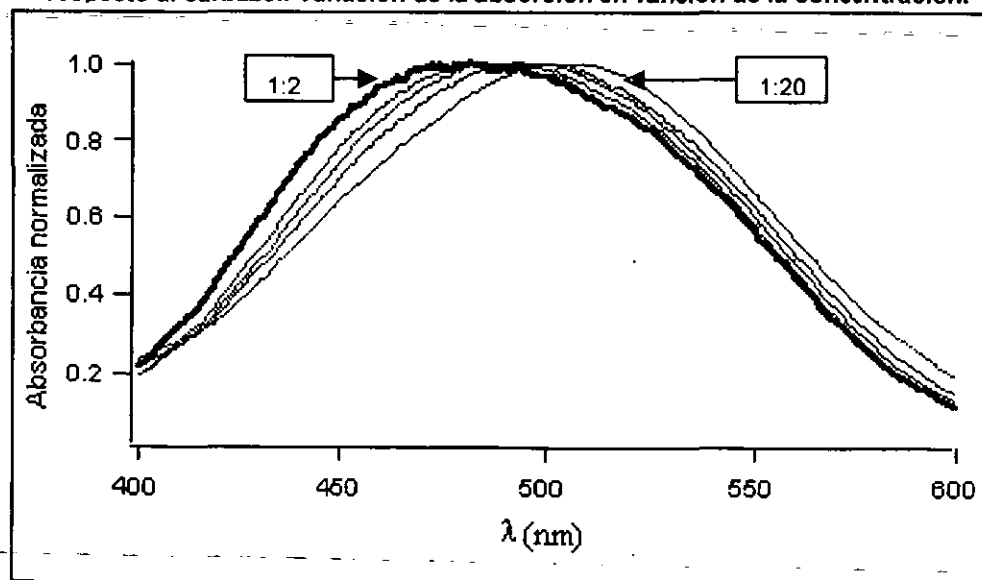


Figura 15. Espectros de absorción normalizados. Corrimiento del máximo de absorción.

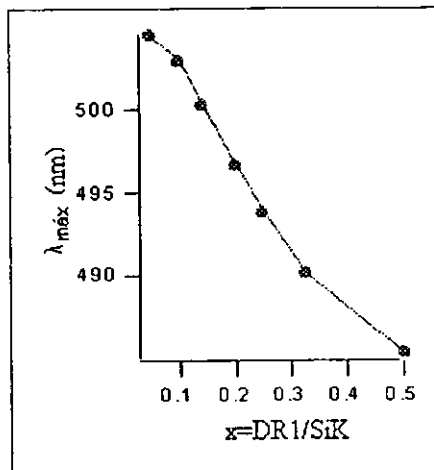


Figura 16. Posición del máximo de absorción como función de la concentración DR1:SiK.

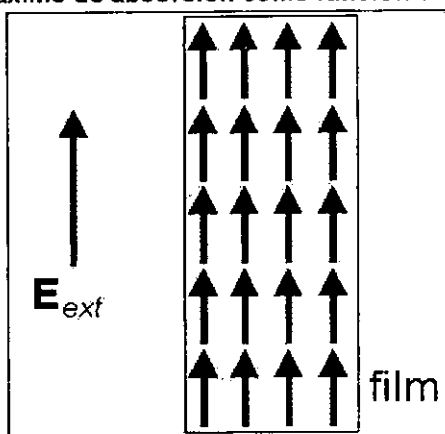


Figura 17. Vista transversal de la muestra con el empaquetamiento de los dipolos inducidos por la luz cuyo campo es paralelo a la superficie de la muestra.

3.1.2. Segundo armónico.

Para poder encontrar la concentración correcta de DR1 es necesario tomar en cuenta también los resultados en segundo armónico. Esto incluye el análisis de la eficiencia de orientación durante la dinámica de poling, así como de la rapidez de pérdida de la señal durante la relajación térmica sin campo aplicado, para cada concentración.

a) Eficiencia de orientación.

En la figura 18 se muestra la comparación entre las dinámicas de orientación de las muestras con DR1 a diferentes concentraciones. Como primera observación puede señalarse que la magnitud de la señal armónica para cada concentración es prueba fehaciente de la variación de la concentración molecular de DR1: a mayor cantidad de cromóforo mayor señal armónica en primera aproximación. Por otro lado, en un análisis más detallado, la concentración DR1:SiK=1:2 mostró la más alta señal armónica al inicio del proceso de orientación, sin embargo, después de algunos minutos se observó un claro decremento de la señal. Este decremento puede ser atribuido a la alta concentración de cromóforo: una vez que la movilidad de éste se incrementa con el aumento en temperatura, y el campo externo es aplicado, se presenta un incremento en las interacciones cromóforo-cromóforo para estabilizar al sistema^{6,12,13,14}, lo que causa la

pérdida de la señal. Esta pérdida también puede relacionarse con el fenómeno de fotogeneración de carga ya mencionado, que a su vez causa un apantallamiento del campo Corona aplicado. Sin embargo, la primera aseveración puede ser comprobada al observarse el mismo fenómeno, pero en menor escala, en las dinámicas de orientación de las concentraciones 1:3 y 1:4 (ésta última no es mostrada en la figura con el objetivo de no quitarle claridad a la misma puesto que su dinámica fue muy parecida a la de la concentración 1:3). Por el contrario, este decremento debido a las altas concentraciones de cromóforo no fue observado en lo absoluto en las dinámicas de orientación de las concentraciones 1:5, 1:10 y 1:20. Sin embargo, debe señalarse que para estas últimas concentraciones, el tiempo para alcanzar la misma señal que para 1:2, 1:3 o 1:4 fue mucho más largo, como en el caso de las concentraciones 1:5 y 1:10 (aproximadamente 90 y 120 min, respectivamente), o nunca se alcanzó, como en el caso de la concentración 1:20. Además, para las dos últimas, las pérdidas de la señal armónica fueron dramáticas durante el proceso de enfriamiento de las muestras. Este hecho también puede atribuirse a la interacción eléctrica entre los cromóforos, puesto que esta interacción siempre está presente y al darse entre una menor cantidad de moléculas su efecto es más notable, sobre todo en ausencia de campo externo. Además, al ser menor el número de moléculas, la desorientación de unas cuantas de ellas es mucho más notoria. De toda esta discusión puede desprenderse que una de las mejores concentraciones para orientar mediante la técnica Corona es la de DR1:SiK=1:5.

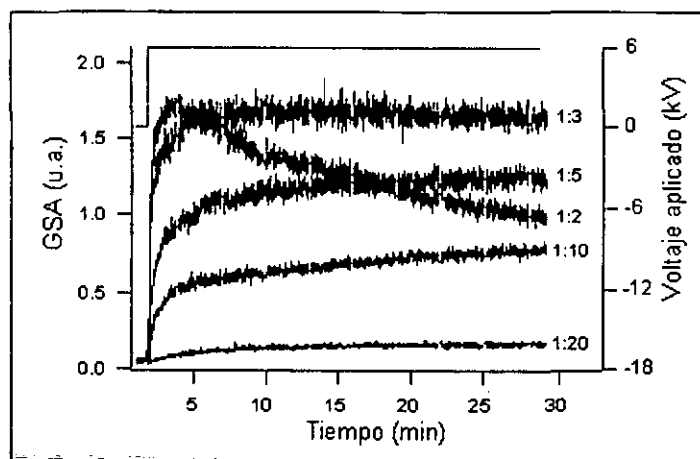


Figura 18. Dinámicas de orientación a 120 °C y 6 kV de las muestras con DR1 a diferentes concentraciones.

b) Relajación térmica sin campo aplicado.

En la búsqueda de aplicaciones tales como la fabricación de un modulador electro-óptico, la estabilidad ante cambios de temperatura del coeficiente no lineal es un factor primordial^{15,16}. Por ejemplo, en polímeros orgánicos, el aumentar la temperatura de transición vítrea garantiza dicha estabilidad. En esta línea puede citarse el caso de las poliamidas, para las cuales las temperaturas de desorientación sobrepasan largamente los 100 °C¹⁷. En materiales sol-gel, temperaturas de desorientación mayores a 150 °C pueden ser obtenidas cuando los cromóforos están injertados en la matriz por una o dos de sus extremidades^{18,19}. Para películas del tipo estudiado aquí, es decir, del tipo DR1/SiK, el injerto del DR1 favorece la estabilidad térmica, ya que la no-linealidad obtenida después del proceso de orientación es estable a temperatura ambiente en periodos superiores a un año²⁰. De la misma forma, el doble injerto del DR19 permite limitar aún más la relajación durante la etapa de enfriamiento del proceso de orientación¹⁹.

Sin embargo, la estabilidad de la no-linealidad inducida a altas temperaturas tiene un tiempo de vida muy corto, debido sobre todo a las interacciones entre los cromóforos. En la figura 19 puede apreciarse lo anterior en las dinámicas de relajación térmica ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin campo aplicado) de las concentraciones DR1:SiK=1:2, 1:5 y 1:20. Como se muestra en esta figura, mientras más alta sea la concentración molecular más rápido se pierde la señal armónica normalizada al incrementar la temperatura: la pérdida se produce en alrededor de 5 seg, lo que indica una mayor interacción molecular a mayores concentraciones, a altas temperaturas y en ausencia de campo aplicado. Para la concentración de 1:20 la señal tarda alrededor de 3 min en desaparecer. El tiempo es intermedio para la concentración 1:5, alrededor de 40 seg para una señal armónica comparable a la de la concentración 1:2, lo que hace mejor a esta concentración que las de 1:2, 1:3 y 1:4, al menos en este aspecto. Por otro lado, la desorientación térmica para la concentración 1:5 a diferentes temperaturas (figura 20) muestra que para una temperatura de relajación de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, la señal armónica tarda alrededor de 44 hrs en desaparecer (cálculo hecho mediante un ajuste biexponencial de la curva experimental), siendo este el mayor tiempo observado de estabilidad de la señal para el tipo de muestras estudiado en este trabajo. Desgraciadamente, este tiempo es insuficiente para la mayor parte de las aplicaciones, por ejemplo, para una aplicación en el campo de las telecomunicaciones, la estabilidad de la no linealidad debe ser al menos de 3 meses a $80\text{ }^{\circ}\text{C}^{21}$. Lo anterior indica que hace falta una investigación más amplia y detallada sobre la influencia de la temperatura sobre las interacciones entre cromóforos, y por tanto, sobre la estabilidad de la no linealidad inducida durante el proceso de orientación. Además, como se vio en el control de la concentración de reticulante, TEOS, la cantidad de éste también juega un papel muy importante sobre las interacciones moleculares y sobre la estabilidad de la señal ante cambios de temperatura. Hace falta un estudio más detallado donde se tenga un control simultáneo sobre los tres parámetros: cantidad de DR1, cantidad de TEOS y temperatura de relajación. Esto pensando sólo en una aplicación de la parte electro-óptica de este tipo de materiales. Si se desea además aplicar la parte fotoconductor, por ejemplo para una aplicación fotorrefractiva, también es necesario incluir en dicho estudio el control de la cantidad de carbazol, SiK.

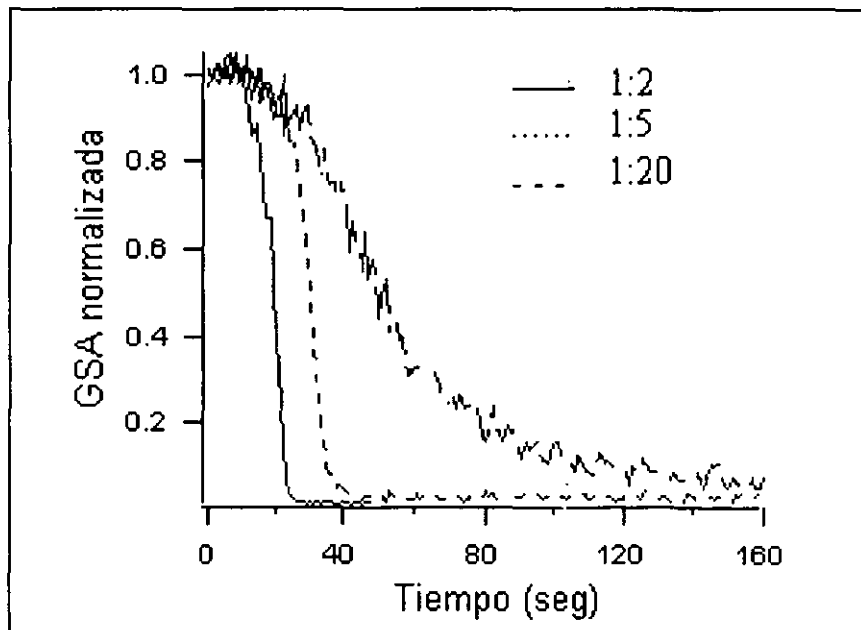


Figura 19. Dinámicas de relajación térmica a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin campo aplicado de las concentraciones DR1:SiK=1:2, 1:5 y 1:20.

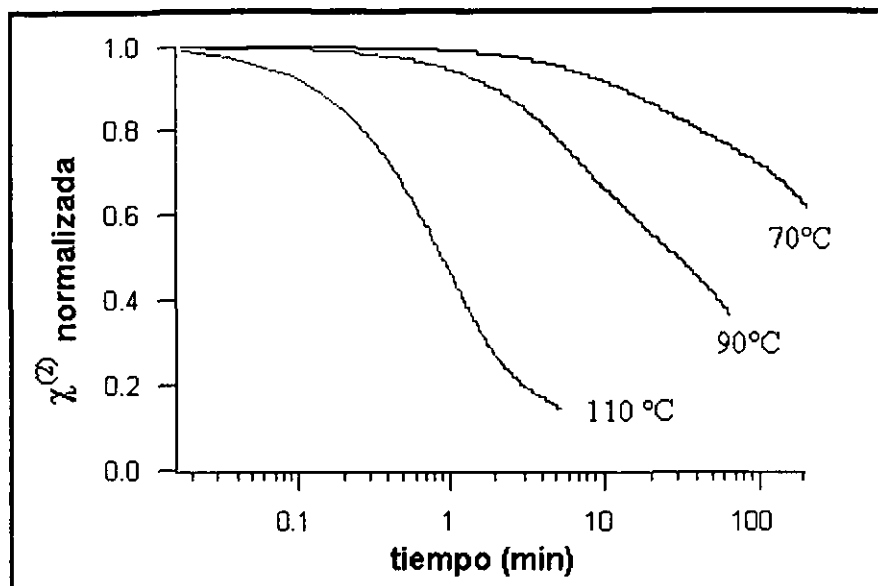


Figura 20. Relajación térmica para la concentración DR1:SiK=1:5 a 70, 90 y 110 °C.

3.1.3. Coeficiente Electro-óptico.

Debe remarcarse que los resultados obtenidos en esta sección son los más importantes de esta tesis doctoral, puesto que confirman la validez del modelo para polímeros de Harper²² *et. al.* en materiales sol-gel. Como se mencionó desde el principio de este trabajo, es este coeficiente el que da la cuantificación más directa de la no-linealidad inducida sobre un material mediante algún proceso de orientación. Por lo mismo, todo lo dicho anteriormente sobre la concentración adecuada debe por supuesto tomar en cuenta los resultados obtenidos para este coeficiente. Además, como también se mostró en el desarrollo teórico, es sobre este coeficiente donde se ha predicho una respuesta en función de la concentración molecular, es decir, donde se ha modelado la influencia de las interacciones eléctricas entre cromóforos sobre la no-linealidad del material, expresada por este coeficiente. En la figura 21 se muestra la evolución del coeficiente electro-óptico, r_{13} , en función de la concentración de DR1 con respecto al carbazol para dos longitudes de onda, 633 y 831 nm. El coeficiente para la concentración DR1:SiK=1:1 es producto del trabajo de tesis de Didier Riehl¹⁹. **Como puede observarse claramente en esta figura, la forma de ambas curvas es exactamente del tipo predicho en el capítulo 1 bajo la influencia de las interacciones intermoleculares.** La forma de este tipo de curva ya había sido corroborada en polímeros, sin embargo es la primera vez que se hace en materiales sol-gel²³. Al igual que en los resultados sobre polímeros, a partir de estas curvas es posible escoger la concentración adecuada de cromóforo para una longitud de onda dada, pero a diferencia de esos materiales, en sol-gel también debe tomarse en cuenta tanto el tratamiento térmico previo de las muestras, como el procedimiento de orientación de las mismas, tal como se ha señalado al principio de este capítulo. En esta figura puede apreciarse que la concentración óptima para una longitud de onda de 633 nm es la de DR1:SiK=1:2, dado que es la que presenta el coeficiente electro-óptico más alto: $r_{33}=3r_{13}=13.4$ pm/V. Para la concentración 1:5 el coeficiente hallado en esta longitud de onda es alrededor de un 30% más pequeño. Sin embargo, los resultados anteriores indicaban a esta última concentración como la más óptima en general. Por lo que puede concluirse que, para esta longitud de onda, debe buscarse una concentración adecuada entre 1:2 y 1:5. Para 830 nm la forma de la curva

parece indicar que la concentración más adecuada es la de DR1:SiK=1:5, puesto que es la que presenta el coeficiente más alto. Debe tomarse en cuenta que el coeficiente para la concentración 1:2 no pudo ser correctamente medido en esta longitud de onda para ninguna de las muestras que se tenían orientadas, hecho que puede ser atribuido a que el coeficiente era demasiado pequeño. Por otro lado, también debe mencionarse que, independientemente de la aplicación de la fotoconducción de este tipo de muestras, el papel jugado por los grupos de carbazol, SiK, es fundamental en la separación de las moléculas de DR1, y por tanto en evitar su interacción dipolar. Esta estrategia es más simple aunque menos efectiva que la tomada por otros autores^{21,24}, donde se insertan grupos estéricos dentro del mismo cromóforo no lineal, dándole una forma más esférica, y por tanto, evitando las interacciones intermoleculares. Con este tipo de "modificación" molecular se han hallado coeficientes del orden de 60 pm/V a 1.55 μm^2 ²⁵, sin embargo la dificultad implícita en el diseño molecular la vuelve menos accesible. En la estrategia usada en este trabajo, en lugar de introducir grupos estéricos intramoleculares, el carbazol se está introduciendo como un grupo intermolecular, presuponiendo que, de forma estadística, estos grupos se intercalan de forma preferencial entre los cromóforos no lineales (figura 22). Este hecho pudo corroborarse con la comparación de los espectros de absorción de dos muestras sol-gel con, y sin, grupos SiK. Estos espectros son mostrados en la figura 23, donde puede apreciarse como el carbazol tiene como primer efecto el evitar la formación de agregados de DR1 al intercalarse entre estos cromóforos: el espectro de la muestra con concentración DR1:SiK=1:2 no presenta ningún tipo de agregación, mientras que el espectro de la muestra DR1:TEOS=1:5, dos veces menos concentrado en DR1, presenta claramente la presencia de agregados de tipo J. Además, como se verá para la molécula MM52, este tipo de control de la concentración permite obtener coeficientes electro-ópticos del orden de 50 pm/V en el cercano infrarrojo. Todo lo anterior refuerza lo dicho en la sección anterior sobre las ventajas de esta estrategia de fabricación de muestras, y orientación de las mismas, en la búsqueda de una aplicación tecnológica. Sin embargo, es clara también la necesidad de realizar un estudio más detallado teniendo un control sistemático y simultáneo de todos los parámetros que intervienen en él.

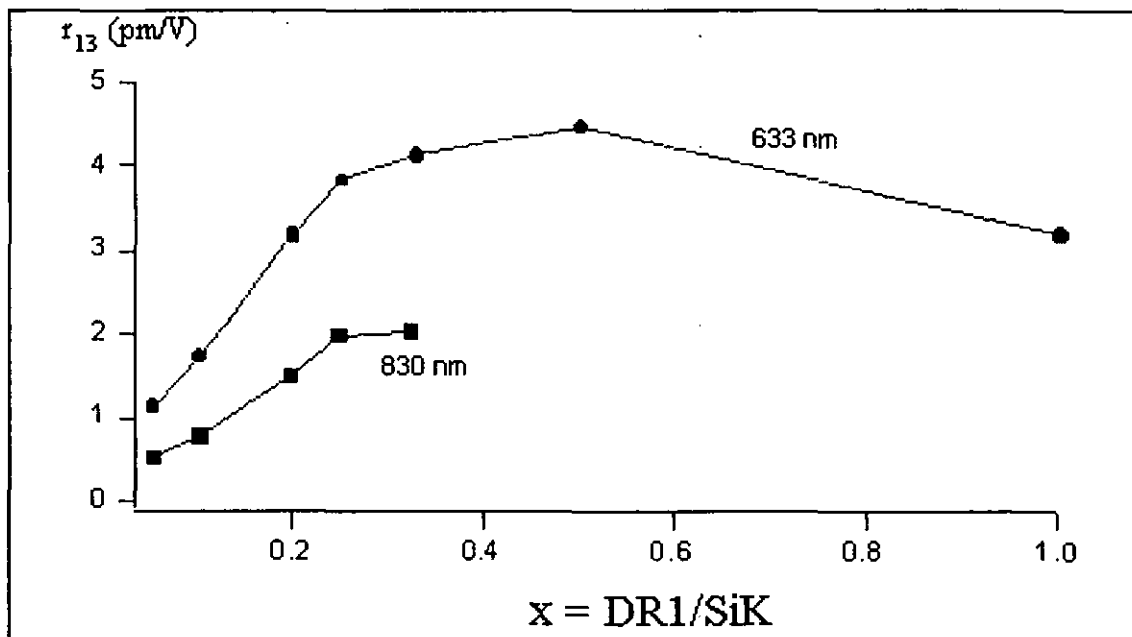


Figura 21. Evolución del coeficiente electro-óptico, r_{13} , a 633 y 830 nm en función de la concentración DR1:SiK.

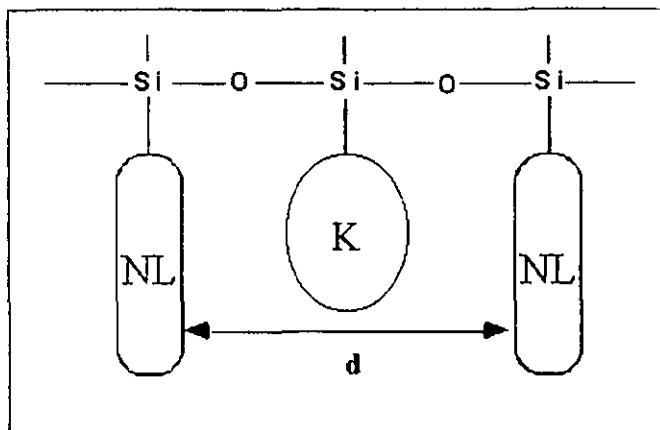


Figura 22. Disminución de las interacciones intermoleculares mediante la incorporación de un grupo separador SiK entre las unidades no lineales Si-cromóforo.

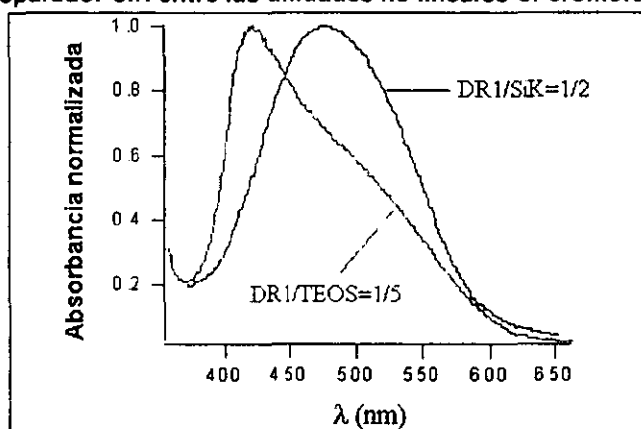


Figura 23. Disipación de agregados después de la incorporación del grupo SiK. Espectros de absorción normalizados de muestras DR1:TEOS=1:5 y DR1:SiK=1:2.

3.2. MM42.

Los resultados obtenidos con esta molécula no fueron los esperados, a pesar de tener características aparentemente mejores que las de la molécula MM52 (tabla 3.4), se presentó una fuerte agregación así como fuertes problemas para orientar a las muestras. Esto obliga a analizar la importancia de la polarizabilidad molecular dentro de las interacciones intermoleculares antes de presentar los resultados para esta molécula. En el caso de fuertes polarizabilidades puede mostrarse que los términos de Debye y de London en la ecuación (1.22):

$$U_1(\Omega') = U_1(\phi) = U_K + U_D + U_L = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3I_0\alpha^2}{4} \right) \cos\phi = W \cos\phi, \quad (3.1)$$

pueden oponerse uno con el otro. Por ejemplo, tomando los parámetros de la molécula de DR1 puede observarse en la figura 24 la influencia de la polarizabilidad sobre la no linealidad del sistema. Para el DR1 es el término de Keesom el que domina sobre los términos de Debye y de London, lo que quiere decir que son las interacciones dipolo-dipolo las que limitan el orden orientacional en este caso. Cuando la polarizabilidad aumenta, por ejemplo en cuatro veces con respecto a la del DR1, es el término de dispersión el que se vuelve preponderante como puede observarse en la figura 25. De la misma forma, en la figura 26 puede observarse el efecto negativo del aumento de la

polarizabilidad de la molécula con respecto a la del DR1 sobre la no linealidad del sistema.

	$\alpha(0)^{[EOAM]}$	$\beta(0)^{[EFISH]}$	μ	$a^{[Mod. Mol.]}$	$b^{[Mod. Mol.]}$
DR1	38	47	8.7	1.5	0.2-0.5
MM52	50	320	10	1.9	0.44-0.55
MM42	75	300	8.6	2	0.4-0.7
MM59	35	130	7.6	1.85	0.4-0.55
unidades	10^{-24} esu	10^{-30} esu	D	nm	nm

Tabla 3.4. Características microscópicas de las moléculas no lineales estudiadas.

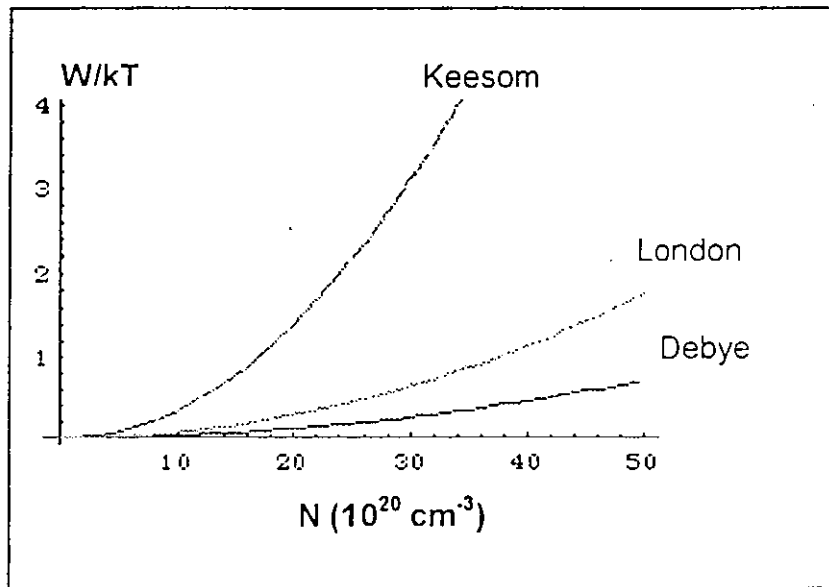


Figura 24. Interacciones dipolares en función de la concentración molecular. Caso del DR1, términos de Keesom, Debye y London.

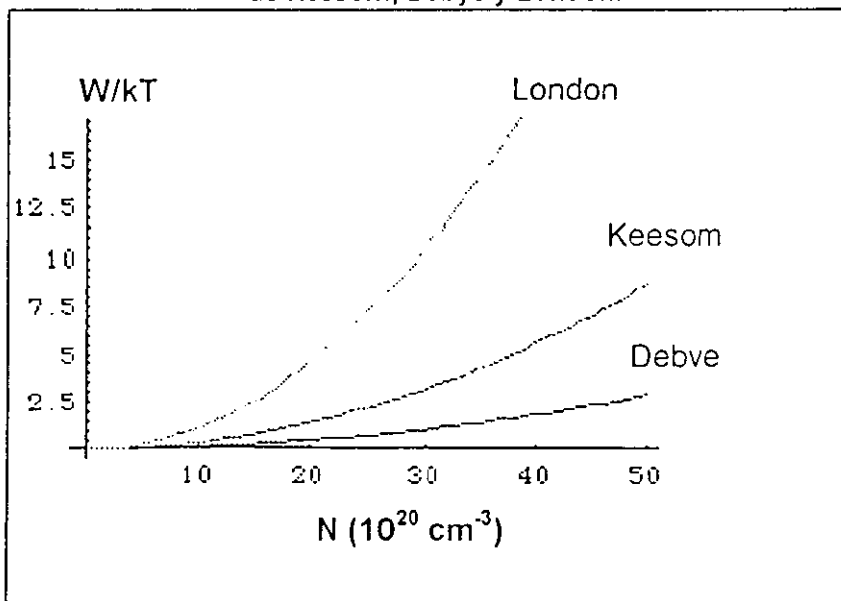


Figura 25. Interacciones dipolares en función de la concentración molecular. Caso de una polarizabilidad 4 veces mayor que la del DR1.

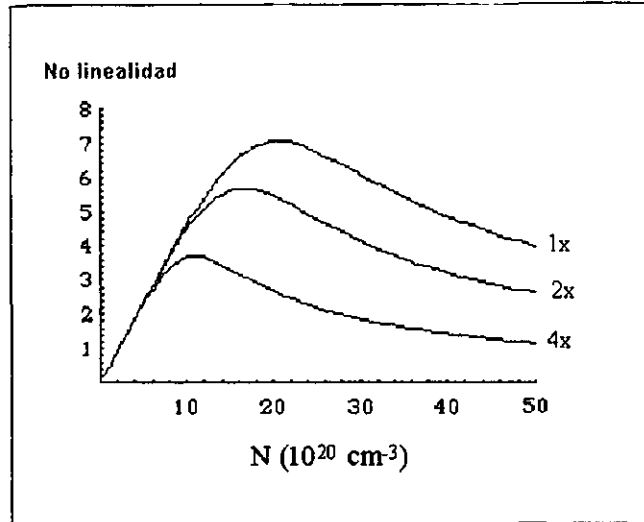


Figura 26. Influencia de la polarizabilidad sobre la no linealidad del sistema.

El caso de la molécula MM42 es sorprendente, su hiperpolarizabilidad es comparable a la de la molécula MM52, su momento dipolar es ligeramente más pequeño, casi como el del DR1, sin embargo, su polarizabilidad es 1.5 y 2 veces mayor que las de las moléculas MM52 y DR1, respectivamente. Lo anterior se traduce en que, a concentraciones idénticas, los espectros de absorción del MM42 presentan una fuerte agregación molecular. En la figura 27 pueden observarse los espectros de las concentraciones estudiadas, en ellos es visible, además de la fuerte agregación aún a bajas concentraciones, el mismo efecto observado para el DR1: un corrimiento hacia el azul conforme se aumenta la concentración de cromóforo, por lo que la conclusión es la misma: a mayor concentración, mayor interacción molecular y, en este caso, además, un enorme efecto de agregación J. La orientación de estas películas resultó poco menos que imposible, sólo las concentraciones 1:10 y 1:20 presentaron una muy débil señal armónica. Por lo mismo, los coeficientes electro-ópticos fueron cero o muy pequeños, como lo muestra la tabla 3.5. Estos hechos pueden ser tentativamente explicados tomando en cuenta que la matriz sol-gel es un medio polar, lo que hace probable que la polarizabilidad de esta molécula aumentara más que la de las otras. En forma general, los parámetros microscópicos del cromóforo no lineal ($\bar{\mu}$, $\bar{\alpha}$, β , l_0) dependen fuertemente de su entorno. Esto quiere decir que, además de lo dicho para el DR1 en la sección anterior, existe también la necesidad de llevar a cabo una química supramolecular con el objetivo de hallar la matriz adecuada para cada molécula diseñada, tomando en cuenta tales características microscópicas.

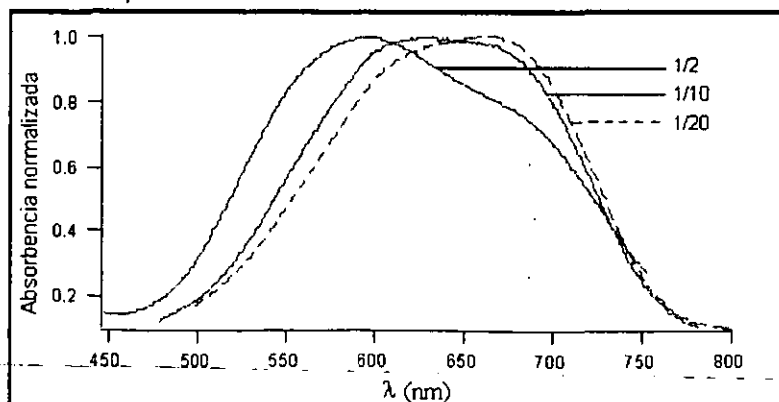


Figura 27. Espectros de absorción de las muestras MM42:SiK=1:2, 1:10 y 1:20.

Concentración MM42:SiK	r_{13} (pm/V) 830 nm
1:2	0
1:10	2.5
1:20	0.5

Tabla 3.5. No linealidad de la molécula MM42.

3.3. MM52.

Esta molécula posee un “ $\mu\beta$ ” casi 8 veces más grande que el del DR1. Como puede verse en la figura 28, su espectro de absorción está corrido hacia el rojo y su longitud a media altura es más importante, todo con respecto al del DR1. Por lo anterior, el control de la concentración para esta molécula también es una cuestión crítica. En el proceso de orientación los resultados encontrados para las concentraciones estudiadas fueron similares a los del DR1. La única excepción fue que el efecto de saturación debido a las interacciones dipolares, observado en gran escala en la concentración 1:2 de DR1, se observó para la molécula de MM52 para la concentración 1:3, es decir, estos efectos de interacciones intermoleculares se observaron desde menores concentraciones en esta molécula. Como conclusión de las dinámicas de orientación se obtuvo que la mejor concentración de MM52 era la de 1:5. En contraste con el DR1, esta concentración coincidió con la obtenida en la curva del coeficiente electro-óptico. Pero el resultado más importante para esta molécula, además de su alta señal armónica, fue que, para la concentración MM52:SiK=1:5, se halló un coeficiente electro-óptico r_{33} de 48 pm/V, es decir, r_{13} =16 pm/V en 830 nm, completamente fuera de la banda de absorción del cromóforo, y por tanto, fuera de todo efecto de resonancia.

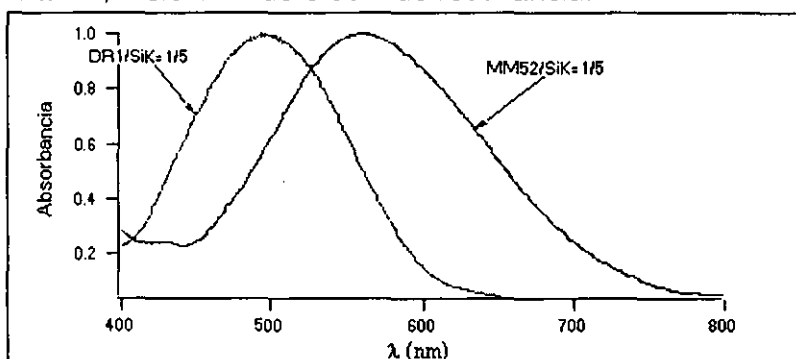


Figura 28. Espectros de absorción de las muestras DR1:SiK=1:5 y MM52:SiK=15.

3.4. MM59.

Como podía esperarse de la tabla 3.4, los resultados para esta molécula fueron comparables a los obtenidos para el DR1. No se observó nada nuevo en las dinámicas de orientación. La única diferencia fue que el coeficiente electro-óptico más alto medido fue de r_{33} =15 pm/V en 633 nm para la concentración 1:5.

3.5. Resumen molecular.

En la figura 29 se resume el trabajo de optimización en concentración efectuado en sistemas sol-gel conteniendo diferentes cromóforos, así como los resultados hallados para las moléculas MM56, MM57 y DANS. En todos los casos, la concentración

cromóforo/SiK ha sido optimizada para obtener una no-linealidad máxima. Para el DR1 esta concentración óptima se encuentra entre 1:2 y 1:5, mientras que para el MM52 la concentración óptima es de 1:5. Como ya se mencionó, y como puede ser constatado en esta figura, el incremento de los parámetros microscópicos intrínsecos del cromóforo no son garantía de una no-linealidad más alta. De hecho, la principal variación entre estas moléculas es la longitud de la cadena principal (número de ligaduras C=C). Puede observarse así que el aumento de esta longitud, que corresponde de forma directa a un aumento en el valor de $\mu\beta$, permite obtener no linealidades más fuertes (comparar DANS con MM59, MM57 y MM52). Además, en este caso puede remarcarse que $(r_{33})_{MM59}/(r_{33})_{DANS}=1.66 \approx (N\mu\beta)_{MM59}/(N\mu\beta)_{DANS}$, lo que significa que ambos sistemas fueron bien optimizados. Desafortunadamente, este argumento no es válido al comparar MM56 y MM42. Pero, como se mencionó en el capítulo 1, una vez que las interacciones intermoleculares deben ser tomadas en cuenta la proporcionalidad entre r_{33} y $N\mu\beta$ ya no es válida. Y en el caso de la molécula MM42 las interacciones intermoleculares son tan intensas que no es posible polarizar correctamente a las muestras. En este caso la causa de tales interacciones es la fuerte polarizabilidad del cromóforo. De la misma forma, ha sido difícil entender la débil no linealidad de la molécula MM57 (0.5 pm/V) comparada con la alta respuesta del cromóforo MM52 (48 pm/V). Por otro lado, el sistema DR1/SiK, aún con un $\mu\beta$ relativamente modesto, permanece en sol-gel como uno de los mejores sistemas. Tal vez podría pensarse que este tipo de matriz está mejor adaptada para cromóforos del tipo azobenceno, sin embargo, concluir algo así requiere toda una gama de estudios con otros cromóforos de este tipo. De la misma forma, una comparación entre los cromóforos MM52 y DR1, en las mejores concentraciones halladas y orientados de la misma forma, da como resultado que el cociente entre las no linealidades de ambos $((r_{33})_{MM52}/(r_{33})_{DR1}=3.5)$ está próximo del cociente $(N\mu\beta)_{MM52}/(N\mu\beta)_{DR1}=3$. Esto permite concluir que la concentración del sistema MM52/SiK fue optimizada de tal forma, que se obtiene el máximo provecho del factor de mérito $\mu\beta$ del cromóforo. Por lo tanto, de todo lo anterior puede concluirse la importancia que tiene la concentración molecular en la respuesta no lineal de materiales sol-gel, lo que hace necesario un control de la misma en este tipo de matriz. Esto se establece como hecho paralelo a lo hallado al respecto para polímeros²². Respecto a dicho control, este trabajo da una pauta para efectuarlo en materiales sol-gel, matriz donde es muy difícil cuantificar la concentración molecular efectiva. El tipo de control relativo mostrado en este trabajo muestra como, efectivamente, se tiene un control de la cantidad de cromóforo, y como se apegan los resultados a los hallados en otros tipos de matrices, hallando incluso resultados muy promisorios para una pronta aplicación tecnológica. Además, al controlar la concentración de cromóforo no lineal respecto a otra especie molecular, en este caso el carbazol, no se descuidan otros objetivos tales como el de la fotoconducción de este tipo de muestras.

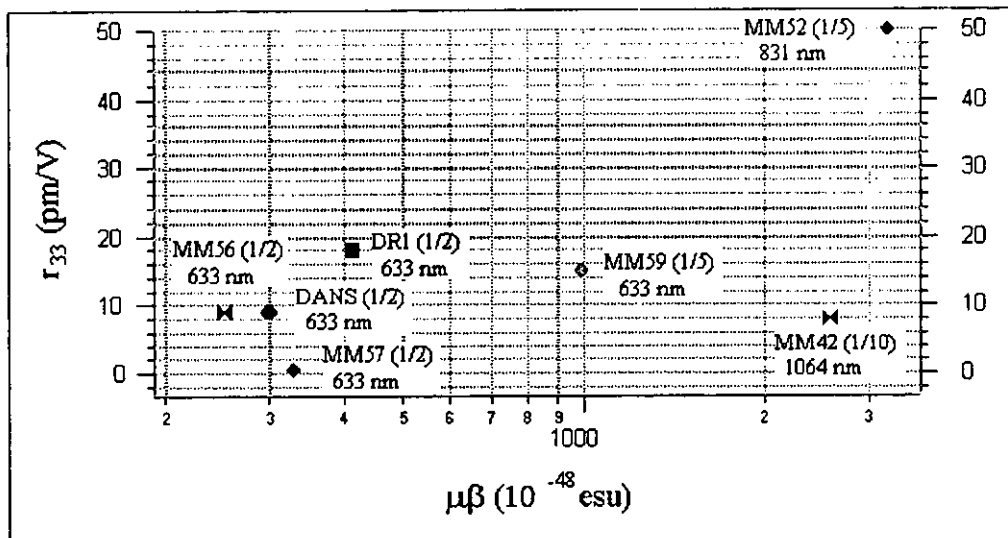


Figura 29. Coeficiente electro-óptico, r_{33} , en función del valor de $\mu\beta$ de los diferentes cromóforos. Se indican la concentración cromóforo:SiK y la longitud de onda de medida.

A continuación, y como parte final, se mostrarán los resultados hallados precisamente en fotoconducción.

4. Fotoconducción.

En cuanto a la eficiencia de fotogeneración, pudo apreciarse una sensible mejora al pasar del DR1 al MM52. Para una muestra de DR1:SiK=1:2 orientada de la manera usual se encontró lo siguiente. En una longitud de onda de $0.633 \mu\text{m}$, con una potencia óptica absorbida por la muestra de 1.8 mW , la fotocorriente transversal generada fue de 83 pA a $80 \text{ V}/\mu\text{m}=8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ como campo aplicado, ya descartando la corriente oscura. Por

tanto, la eficiencia de fotogeneración (ecuación 1.123, $\eta = \frac{hc}{\lambda e} \frac{i_{ph}}{P_a} \approx 1.24 \frac{i_{ph}}{\lambda P_a}$) para esta

muestra fue de 9.03×10^{-8} y su fotosensibilidad (ecuación 1.124, $S_{ph} = \frac{i_{ph}}{P_a E}$) fue de

$5.76 \times 10^{-14} \text{ cm}/\Omega\text{W}$. Para una muestra de MM52:SiK=1:5, también orientada de manera usual, los resultados fueron los siguientes. También en una longitud de onda de 0.633 nm , con una potencia óptica absorbida de 1.264 mW , la fotocorriente transversal generada fue de 6.5 nA a $74 \text{ V}/\mu\text{m}=7.4 \times 10^5 \text{ V/cm}$, considerando corriente oscura. Por tanto, la eficiencia fue de 10^{-5} electrones generados por fotón, mientras que la fotosensibilidad fue de $7 \times 10^{-12} \text{ cm}/\Omega\text{W}$. La diferencia puede apreciarse desde la fotocorriente generada, donde se tienen 2 ordenes de magnitud a favor del MM52 con menor potencia luminosa absorbida. En la eficiencia de fotogeneración se aprecian 3 ordenes de magnitud de diferencia, mientras que en la fotosensibilidad esta diferencia se reduce a dos ordenes. En este sentido puede apreciarse la ventaja que aporta al sistema el cromóforo MM52. Sin embargo, aun resta todo un estudio por hacer en función de otras concentraciones de MM52.

Por último, para una serie de muestras de DR1 a concentración DR1:SiK=1:5 depositadas sobre vidrio se midió la fotocorriente y la corriente oscura superficiales en vacío, con voltajes de 100 a 500 V, para diferentes tiempos de orientación, que fueron desde 10 y hasta 120 min. Los resultados para la corriente son mostrados en la figura 30.

En ella es claro el incremento en la pendiente, y por tanto en las corrientes, conforme se incrementa el tiempo de orientación. Lo anterior, de acuerdo al mecanismo de transporte propuesto en el capítulo 1, indica que la orientación de las moléculas de DR1 está facilitando el intercambio de electrones π entre las unidades de carbazol (SiK). Esto también puede corroborarse con el incremento de forma efectiva de la orientación del material, dada por el parámetro de orden, al incrementarse el tiempo de orientación (figura 31). Otra interpretación, que puede dar un efecto cooperativo con la anterior, es la siguiente. Al irse orientando los cromóforos, el traslape entre los orbitales π de sus anillos de benceno se vuelve mayor, facilitando el transporte de electrones π en dirección perpendicular al eje del cromóforo²⁶. Como durante el proceso de orientación los cromóforos se alinean en forma perpendicular a la superficie de la película, lo anterior indica que la fotoconducción a lo largo de la superficie de la muestra se incrementa conforme mayor número de cromóforos se hayan orientado, explicando de esta forma los resultados, tanto para la corriente oscura como para la fotocorriente. Sin embargo, lo anterior debe estudiarse para toda la gama de concentraciones de DR1 con respecto al carbazol, eso permitiría clarificar aún más los mecanismos de transporte, y por tanto, optimizarlos para este tipo de materiales. Desgraciadamente, todas las muestras estudiadas en este trabajo fueron hechas en Francia, y con este estudio de fotoconducción se dio fin a todas las muestras que se tenían para su estudio en México. Se están esperando muestras en las otras concentraciones, pero los resultados ya no serán considerados dentro de esta tesis, quedando más bien como propuesta para otro trabajo similar, pero ya hecho completamente en México, puesto que ya se cuentan con todas las técnicas para llevarlo a cabo, ya que uno de los resultados de esta investigación doctoral fue el poner en operación en México las técnicas aprendidas en Francia (orientación Corona, seguimiento de la señal de segundo armónico, reflexión simple y Teng).

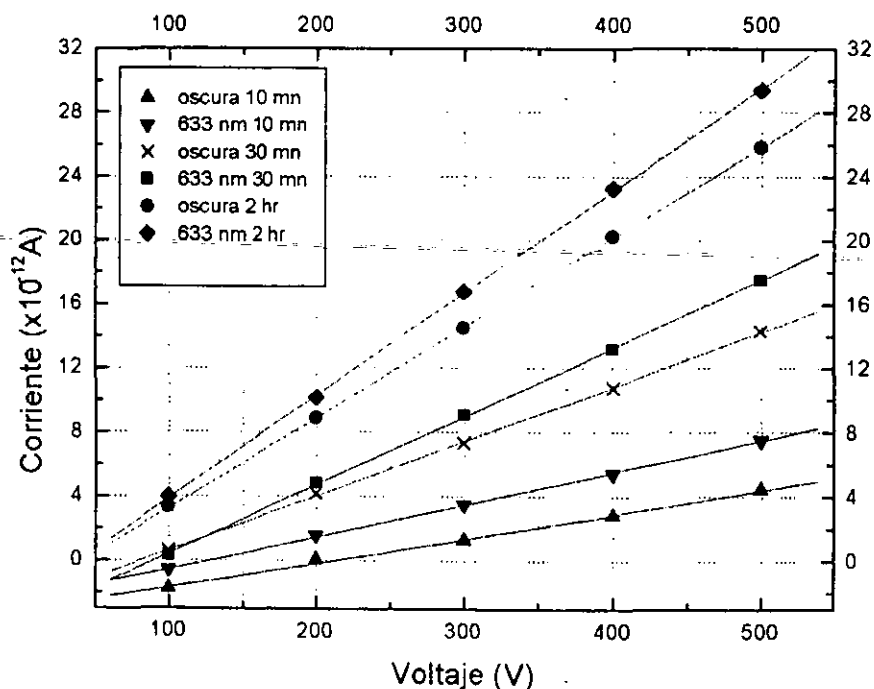


Figura 30. Fotocorriente y corriente oscura superficiales para muestras DR1:SiK=1:5 en función del voltaje para diferentes tiempos de poling.

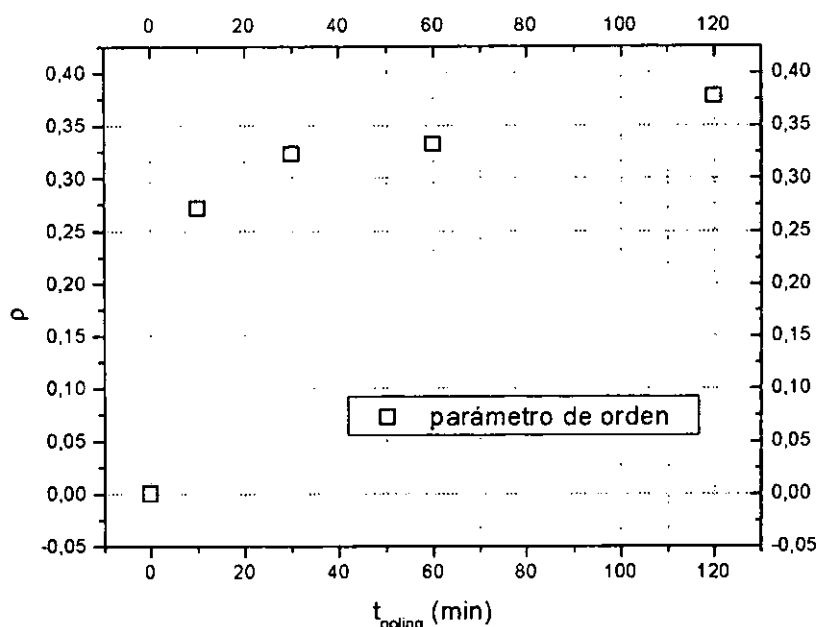


Figura 31. Parámetro de orden de muestras de DR1:SiK=1:5 en función del tiempo de orientación.

¹ B. Darracq. "Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.

² M. Sprave, R. Blum, M. Eich. Appl. Phys. Lett. 69 (20), 2962 (1996).

³ R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, M. Eich. J. Opt. Soc. Am. B 15 (1), 318 (1998).

⁴ L. Ventelon, M. Mladenova, V. Alain, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahilil, J-P. Boilot, B. Darracq, J. Reyes-Esqueda, Y. Lévy. "Toward stable materials for electro-optic modulation and photorefractive applications: the hybrid organic-inorganic approach". SPIE Proceed. 3623, 184 (1999).

⁵ D. Brown, A. Natansohn, P. Rochon. Macromol. 28, 6116 (1995).

⁶ M. Kasha. Radiation Research 20, 55 (1963).

⁷ P. A. Leermakers, H. T. Thomas, L. D. Weis, F. C. James. J. Am. Chem. Soc. 88, 5075 (1966).

⁸ G. J. Brealey, M. Kasha. J. Am. Chem. Soc. 77, 4462 (1955).

⁹ J. Griffiths. "Colour and constitution of organic molecules". Academic Press Inc. 1976.

¹⁰ W. Liptay. En "Excited States", vol. 1. E. C. Lim, Academic Press: New York, London, 1974.

¹¹ C. Noguez, R. Barrera. Physica A 211, 399-410 (1994).

¹² M. Canva, M. Jäger, G. Stegeman. Polymer News 23, 78 (1998).

¹³ M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann. Chem. Eur. J. 3, 1091 (1997).

¹⁴ L. Duhamel, J. Guillemont, Y. Le Gallic, G. Ple, J. M. Poirier, Y. Ramondec, P. Chabardes. Tetrahedron Lett. 31, 3219 (1990).

¹⁵ M. Stäelin, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, C. A. Walsh. Appl. Phys. Lett. 61 (14), 1626 (1992).

¹⁶ K. D. Singer, L. A. King. J. Appl. Phys. 70 (6), 3251 (1996).

¹⁷ P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stähelin, M. Ahlheim, F. Lehr. Macromol. 29 (5), 1666 (1996).

¹⁸ P. H. Sung, T. F. Hsu, Y. H. Ding, A. Y. Wu. Chem. Mater. 10, 1642 (1998).

¹⁹ D. H. Choi, J. H. Park, T. H. Rhee, N. Kim, S. D. Lee. Chem. Mater. 10, 705 (1998).

²⁰ D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1996.

²¹ J. J. Kim, E. H. Lee. Mol. Cryst. Liq. 227, 71 (1993).

²² A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson. J. Opt. Soc. Am. B 15, 329 (1998).

²³ J. Reyes-Esqueda, B. Darracq, M. Canva, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahilil, J. P. Boilot, A. Brun, Y. Lévy. SPIE Proceed. 4106, 186-193 (2000).

²⁴ Y. Shuto, M. Amano, T. Kaino. SPIE Proceed. 1560, 184 (1991).

²⁵ L. R. Dalton. Organic Thin Film for Photonic Applications Symposium. Sept. 1999, Santa Clara, FB1-1.

²⁶ A. Takimoto, H. Wakemoto, H. Ogawa. Jpn. J. Appl. Phys. 32, 971-978 (1993).

Futuro y perspectivas.

Como se ha mostrado en este trabajo, los estudios hechos hasta el momento han arrojado resultados muy promisorios, combinando tanto resultados en la rama electro-óptica como en la de fotoconducción. Sin embargo, como también se ha mencionado de forma reiterada, estos estudios aún necesitan agotar las posibilidades en cuanto al control de la concentración en ambos casos. La ejecución de toda una gama de técnicas de caracterización de los mecanismos de orientación, y el control de los mismos procesos de orientación, han permitido una mayor comprensión del comportamiento de los cromóforos dentro del material, permitiendo por tanto la optimización de la concentración molecular para orientar de forma eficaz moléculas con un buen factor de mérito $\mu\beta$. Las fuertes no linealidades obtenidas fuera de la banda de absorción (50 pm/V) para uno de los cromóforos estudiados, permiten el acercamiento a la elaboración de un modulador electro-óptico con bajos voltajes de extinción en longitudes de onda características del ramo de las telecomunicaciones. Sin embargo, aún no se ha solucionado el problema de la estabilidad de la no linealidad a altas temperaturas. Tal vez sea necesario idear un mecanismo que permita dar mayor rigidez a la matriz al orientar a más altas temperaturas, sin dañar el material o degradar el cromóforo.

Por otro lado, la elección hecha en este trabajo doctoral de controlar la concentración molecular, y por consiguiente las interacciones intermoleculares, de forma relativa con respecto al carbazol, abre toda una serie de posibilidades de elección del grupo separador que, además, pueda seguir conservando, e incluso mejorar, las propiedades de fotoconducción del material. En este rubro, el uso de la Trifenildiamina (TPD) dentro de un precursor del tipo Si-TPD, se abre como una posibilidad muy fuerte por los resultados encontrados en fotoconducción en matrices sol-gel¹. Sin embargo, este tipo de control de las interacciones no es el único, como se mencionó, también puede explorarse el uso en sol-gel de cromóforos no lineales optimizados al serles añadidos grupos estéricos separadores de forma directa². Esta estrategia, al darle una forma más esférica al cromóforo permite una mayor separación entre ellos, disminuyendo así su interacción eléctrica, permitiendo además el incremento de la concentración óptima. Otra posibilidad que apenas empieza a ser explorada en sol-gel³, es la elaboración de películas multi-capa mesoporosas donde pueden superponerse la capa fotoconductor con la electro-óptica, evitando así la interferencia nefasta entre ellas⁴. Otra ruta que abriría este tipo de diseño multi-capas sería la posibilidad de usar una capa fotoconductor basada en nanopartículas⁵. Sin embargo, el uso de multi-capas se contrapone a un fenómeno observado en sol-gel que implica la posibilidad de elaborar materiales fotorrefractivos sin campo aplicado. Este fenómeno es el efecto fotovoltáico, que permite la creación interna del campo de carga espacial necesario al efecto fotorrefractivo¹. Observado también en fotoconducción⁶, la optimización del uso de este fenómeno no ha sido aún completamente estudiada. Aún así, el uso de todas estas posibilidades puede incluso ser combinado para lograr mejores efectos. Todo esto abre el camino para más investigaciones de carácter doctoral y la gran posibilidad de una aplicación tecnológica inmediata. Por ejemplo, recientes resultados sobre el incremento de la eficiencia de difracción en el grabado de hologramas mediante la orientación Corona en películas delgadas poliméricas con moléculas injertadas del tipo azo⁷, abre aún otro camino no explorado en lo absoluto donde todos los resultados anteriores pueden ser combinados de forma efectiva en materiales sol-gel.

-
- ¹ B. Darracq. "Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-XI Orsay, 1999.
- ² A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson. *J. Opt. Soc. Am. B* 15, 329 (1998).
- ³ G. Valverde. Tesis Doctoral en curso, Instituto de Física, UNAM.
- ⁴ M. Aguilar, M. Carrascosa, F. Agulló-López. *Adv. Mater.* 9 (5), 423 (1997).
- ⁵ V. M. Rentería. Tesis Doctoral en curso, UAM-I.
- ⁶ A. Franco. Tesis de Licenciatura en curso, Instituto de Física, UNAM.
- ⁷ K. Munakata, K. Harada, M. Itoh, S. Umegaki, T. Yatagai. *Optics Communications* 191 (1-2), 15 (2001).

Conclusiones.

Las conclusiones de este trabajo doctoral serán presentadas, en primera instancia, para cada una de las áreas abordadas en esta investigación. Al final se mostrarán la conclusiones integradas de este trabajo.

Optimización de procesos.

- Para la evaporación de solvente de las muestras sol-gel estudiadas en este trabajo, se halló que el tratamiento térmico más conveniente en cuanto a la generación de segundo armónico, es el tratamiento a 120 °C durante 15 horas después de depositada la muestra.
- Para la técnica de orientación Corona, el aumento en temperatura debe ser en un sólo paso antes de aplicar el campo eléctrico, con el objetivo de evitar las fluctuaciones de conductividad de la película en cada cambio de temperatura, y el consecuente apantallamiento del campo. Así mismo, se encontró la necesidad de tener un control frecuente del estado de la punta de la aguja utilizada para tener una mejor reproducibilidad del campo Corona aplicado. Los campos aplicados en esta técnica son del orden de 300 V/ μm .
- Para la técnica Corona, el procedimiento óptimo de orientación es el realizado a una temperatura de 120 °C, con un voltaje Corona de 6 kV, aplicado después del incremento en temperatura, durante un tiempo total ideal de 8 horas, con un mínimo de 2 hrs.
- Para la técnica de orientación por electrodos, la temperatura y el tiempo de orientación son los mismos que para la técnica Corona. Sin embargo, el campo de orientación debe aplicarse en pasos de 5 a 10 V por vez, permitiendo la estabilización de la corriente transversal, que se incrementa de forma drástica ante cada aumento en el voltaje, con el objetivo de no cortocircuitar los electrodos depositados sobre la muestra. El uso de películas "sello" permite alcanzar campos aplicados del orden de 140 V/ μm .
- La técnica por electrodos permitió observar la importancia de la frecuencia de modulación del campo eléctrico alterno sobre la señal electro-óptica, permitiendo discernir las diversas componentes que la conforman, entre ellas la birrefringencia orientacional y las contribuciones electrónicas de segundo y de tercer orden.

Control de la concentración de TEOS.

- Como lo muestran los resultados obtenidos en absorción y en el proceso de orientación, la variación de la concentración de TEOS no influye sobre la concentración del cromóforo no lineal.
- De nuevo se resalta la importancia del estado de la aguja, esta vez se ve reflejada en el porcentaje de decremento por fotogeneración.
- Como lo muestran los resultados obtenidos en el proceso de orientación (fig. 10), la concentración de TEOS no es relevante en la relajación molecular dentro de la

muestra al final del proceso de orientación. Sin embargo, mucho TEOS o nada, afecta negativamente la señal armónica obtenida, es necesaria una cierta cantidad para tener una eficiencia de orientación óptima. Esto puede interpretarse en términos de la necesidad de una cierta cantidad de moléculas eléctricamente neutras para apantallar las interacciones entre los cromóforos no lineales. Los resultados muestran que la concentración elegida normalmente, DR1+SiK:TEOS=6:1, está entre las más adecuadas.

- Para la relajación térmica se observó un aparente efecto de memoria del material, sin embargo, éste se descartó por un efecto de termocromismo como lo demostró un seguimiento del proceso de orientación mediante absorción.
- El tiempo de relajación térmica y el porcentaje de relajación temporal mostraron que a mayores concentraciones de TEOS, la señal armónica desaparece más rápido, mostrando un efecto del reticulante inverso al esperado al propiciar una relajación de la orientación inducida en el material.
- La combinación de los resultados en orientación y en relajación llevan a la conclusión sobre la necesidad de una concentración baja de TEOS para evitar las relajaciones térmica y temporal, pero lo suficientemente alta para impedir lo más posible la interacción electrónica entre los cromóforos no lineales al actuar como un separador entre ellos.

Control de la concentración del cromóforo respecto al carbazol.

- En general, se mostró la importancia de las interacciones intermoleculares de los cromóforos sobre la orientación inducida de forma externa. El corrimiento mostrado en absorción por el DR1 mostró que a más alta concentración de éste, más marcada se vuelve dicha interacción, y por tanto, más difícil la orientación. De igual forma, la eficiencia de orientación para el DR1 mostró que estas interacciones y el apantallamiento del campo externo debido a la fotogeneración de carga, afectan negativamente la señal armónica alcanzada y su estabilidad durante el proceso de orientación. La relajación térmica también mostró una mayor interacción molecular a mayores concentraciones, a altas temperaturas y en ausencia de campo aplicado.
- Por otro lado, el estudio de la relajación térmica permitió obtener una estabilidad térmica de 44 horas a 70 °C para las muestras con DR1. Desgraciadamente, este tiempo es aún muy corto y debe ser mejorado con vistas a una aplicación tecnológica.
- Los resultados hallados para el MM42 resaltan la importancia que tiene la polarizabilidad del cromóforo en la orientación del mismo, al propiciar una mayor interacción entre los cromóforos. Se encontró una fuerte agregación de estas moléculas aún a bajas concentraciones, lo que hizo casi imposible su orientación externa.
- Los resultados electro-ópticos muestran la importancia de los grupos de carbazol al evitar las interacciones intermoleculares de los cromóforos no lineales, evitando también efectos de agregación, así como su efectividad en el control de la

concentración de los mismos. **Por otro lado, la curva del coeficiente electro-óptico con respecto a la concentración de DR1, corresponde en su forma a la hallada por otros autores para materiales poliméricos.** Para el DR1 se encontró un coeficiente máximo de $r_{33}=3r_{13}=13.4$ pm/V para la concentración DR1:SiK=1:2 en 633 nm, es decir, dentro de la banda de absorción, por lo que este coeficiente está afectado por resonancia. Sin embargo, **para el MM52 este coeficiente fue de 48 pm/V en 830 nm, completamente fuera de resonancia. Este es el coeficiente electro-óptico más alto reportado en sol-gel hasta la fecha.**

- El control de la concentración efectuado mostró que la concentración óptima para el DR1 se encuentra entre DR1:SiK=1:2 y 1:5, mientras que para el MM52 la concentración óptima es la de MM52:SiK=1:5.

Fotoconducción.

- Usando el precursor funcionalizado SiK como agente fotoconductor, se encontró que la eficiencia de fotogeneración del MM52 es mayor en tres ordenes de magnitud con respecto a la del DR1.
- Los resultados de las corrientes fotoinducida y oscura en el vacío con respecto al tiempo de orientación muestran que a mayor tiempo de orientación, se facilita el intercambio de electrones π entre las unidades de carbazol (SiK) y entre los anillos de benceno del DR1 en dirección perpendicular al eje del cromóforo, mejorándose por tanto, la conducción sobre la superficie de la muestra del sistema en general, y la fotoconducción en particular.

Montaje experimental.

En esta parte debe señalarse como una conclusión muy importante el montaje experimental hecho en México de las técnicas aprendidas en Francia durante una estancia de investigación de un año. De esta forma, al cabo de esta tesis doctoral es ya posible realizar en México la orientación Corona, así como el seguimiento de la orientación inducida tanto por absorción (parámetro de orden), como por señal de segundo armónico. Igualmente, se está en los últimos detalles del montaje de medición del coeficiente electro-óptico, teniéndose como objetivo tanto la técnica de reflexión simple, como la de Teng.

Conclusiones Finales.

Es notable la comprobación del hecho de que partiendo de una sola molécula con ciertas propiedades para la óptica lineal (fotoisomerización) y para la óptica no lineal (fuerte $\mu\beta$), como el DR1, es posible pensar en la fabricación de componentes pasivos (acopladores de red, guías de onda, etc.), así como activos (moduladores electro-ópticos, dobladores de frecuencia, etc.), para la óptica integrada, gracias a la versatilidad del proceso sol-gel, que permite sobre todo un control sobre la rigidez (o sobre la reticulación) del material. De igual forma, la síntesis de moléculas con propiedades específicas, incluso superiores a las del DR1, es una garantía de optimización pensando en dichas aplicaciones. Sin embargo, los resultados en conjunto para el DR1 y las otras moléculas estudiadas, muestran la necesidad de escoger adecuadamente las propiedades de la

matriz en que se inserten estas moléculas. La creación de funciones activas y pasivas requiere de la comprensión y el dominio de los movimientos moleculares dentro de dicha matriz. Las técnicas de caracterización utilizadas en el curso de esta tesis permitieron poner en evidencia parámetros clave para controlar la eficiencia de los mecanismos moleculares involucrados. Igualmente, las estrategias supramoleculares derivadas de los resultados de caracterización desembocan en la obtención de materiales eficaces y potencialmente aplicables a la óptica integrada.

Una de las conclusiones más importantes de este trabajo doctoral es que, para la orientación bajo campo aplicado de moléculas optimizadas por la ingeniería molecular (fuerte $\mu\beta$), los resultados indican claramente la importancia de tomar en cuenta las interacciones dipolares y por tanto, la necesidad de optimizar la concentración del cromóforo en el material. Fuertes concentraciones de éstos resultan fatídicas para su orientación. Como remedio a este problema, tomando en cuenta el conjunto de los parámetros microscópicos de la molécula (polarizabilidad, momento dipolar, energía de ionización, y dimensiones de la molécula), así como las especificaciones de la matriz (polaridad y porosidad), se eligió el incorporar grupos estéricos intermoleculares como separadores, permitiendo así el apantallamiento de dichas interacciones. Esta estrategia de síntesis, asociada a técnicas adecuadas de orientación (Corona o por electrodos) y de caracterización (sondas de orientación: segundo armónico y coeficiente electro-óptico), permitió convertir excelentes factores de mérito molecular ($\mu\beta$ de hasta 3200×10^{-48} esu) en fuertes no linealidades macroscópicas (r_{33} alrededor de 50 pm/V). Estos resultados permiten pensar en la elaboración de un modulador electro-óptico con un pequeño voltaje de extinción (<10 V) en longitudes de onda adecuadas para telecomunicaciones. Sin embargo, queda pendiente el mejoramiento de la estabilidad térmica de la no linealidad (44 hrs a 70 °C). Como sea, estos resultados son los mejores encontrados hasta la fecha en materiales sol-gel. Además, este estudio permitió corroborar en este tipo de materiales como depende la respuesta electro-óptica del material de la concentración molecular.

Por último, esta estrategia adoptada para mejorar la eficiencia de orientación, resulta compatible con los esfuerzos de elaboración de materiales fotorrefractivos sol-gel, ya que dichos grupos separadores tienen también propiedades de transporte de carga, como es el caso de la unidad SiK, y como lo muestran los resultados en fotoconducción. Estos resultados también muestran como para un mayor tiempo de orientación se tiene una mayor conducción superficial en general de estos materiales. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta parte no son los óptimos, ya que el SiK, en cuanto a transporte de carga, tiene una movilidad de alrededor de 10^{-8} cm²/V.seg¹, y el DR1 tiene un coeficiente electro-óptico próximo a los 15 pm/V dentro de resonancia. El mejoramiento de este sistema podría consistir en sustituir el SiK por el SiTPD, que presenta una movilidad de alrededor de 10^{-4} cm²/V.seg¹, y el DR1 por el MM52, que presenta un coeficiente electro-óptico próximo a los 50 pm/V fuera de resonancia, además de introducir este último en la concentración adecuada. También podría pensarse en el uso de nanopartículas, así como el usar un material multi-capas, donde también podrían usarse cromóforos más esféricos para evitar las interacciones intermoleculares. Como se dijo anteriormente, todo esto queda como propuesta para futuros trabajos de investigación.

Anexos.

Anexo 1. Óptica no lineal: diversos enfoques teóricos.

1. Introducción¹.

En este anexo se muestra el desarrollo teórico formal de la óptica no lineal partiendo de las ecuaciones de Maxwell, pasando por modelos semiclásicos y la teoría de la matriz de densidad, hasta llegar a modelos cuánticos y aproximaciones computacionales, útiles en la ingeniería de nuevas moléculas orgánicas con propiedades optimizadas.

Las ecuaciones de Maxwell en el sistema gaussiano están dadas por:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{A1.1}$$

donde $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ y $\rho(\mathbf{r},t)$ son las densidades de corriente y de carga, respectivamente. Ambas se encuentran relacionadas por la ecuación de continuidad, o ley de conservación de la carga:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0\tag{A1.2}$$

En general, \mathbf{J} y ρ pueden expandirse en series de multipolos:

$$\begin{aligned}\mathbf{J} &= \mathbf{J}_0 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c\nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \dots, \\ \rho &= \rho_0 - \nabla \cdot \mathbf{P} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \dots.\end{aligned}\tag{A1.3}$$

donde \mathbf{P} , \mathbf{M} , \mathbf{Q} ,..., son respectivamente la polarización eléctrica, la magnetización, la polarización cuadrupolar eléctrica, etc. Sin embargo, como señalan Landau y Lifshitz², las definiciones multipolares carecen de significado físico en la región óptica (aunque actualmente existe evidencia experimental y teórica de una respuesta óptica multipolar). Por esto resulta más conveniente utilizar directamente \mathbf{J} y ρ como los términos que son fuente de carga en las ecuaciones de Maxwell, como se hace por ejemplo en metales y semiconductores, o usar una polarización eléctrica generalizada \mathbf{P}' , definida por:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{dc} + \frac{\partial \mathbf{P}'}{\partial t}\tag{A1.4}$$

donde \mathbf{J}_{dc} es la densidad de corriente dc. En otros casos, cuando el término dipolar magnético y los términos multipolares de más alto orden pueden ser despreciados, la polarización eléctrica generalizada \mathbf{P}' se reduce a la polarización dipolar eléctrica \mathbf{P} . En general, la única diferencia entre \mathbf{P}' y \mathbf{P} sería que \mathbf{P}' es una función no local del campo y \mathbf{P} es local¹. En este trabajo se asumirá una aproximación dipolar eléctrica de aquí en adelante, por lo que $\mathbf{P}' = \mathbf{P}$, la densidad de carga libre es igual a cero, y el medio es no magnético.

Combinando (A1.2) y (A1.4), las ecuaciones de Maxwell se pueden escribir en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_{dc}, \\ \nabla \cdot (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{A1.5}$$

donde se considera a \mathbf{P} como el único término de fuente que varía en el tiempo, y el vector de desplazamiento eléctrico está dado claramente por $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$. En general, \mathbf{P} es una función de \mathbf{E} que describe completamente la respuesta del medio al campo eléctrico, por esto se le llama ecuación constitutiva. Si se conociera la ecuación constitutiva, y se pudiera escribir la solución a las ecuaciones de Maxwell con las condiciones a la frontera apropiadas, entonces sería posible entender y explicar todos los fenómenos ópticos. Desgraciadamente, esto rara vez es posible. Sin embargo, muchas veces se pueden hacer aproximaciones físicamente razonables que hacen factible una solución matemática. Aquí es donde cobra sentido el hacer física y donde radica su genialidad.

Usualmente, la polarización \mathbf{P} es una función no lineal, complicada, del campo eléctrico \mathbf{E} . Pero considerando primero el caso lineal, \mathbf{P} se puede escribir como

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \tag{A1.6}$$

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal. Si se consideran ondas planas monocromáticas, el campo eléctrico estaría dado por $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \xi(\mathbf{k}, \omega) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, y aplicando transformada de Fourier a (A1.6) se tendría la relación familiar¹

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \tag{A1.7}$$

con

$$\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega t) d\mathbf{r} dt. \tag{A1.8}$$

De manera clara, en el caso lineal la constante dieléctrica $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ se relaciona a $\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$ por¹

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega). \tag{A1.9}$$

Si además se considera la aproximación dipolar eléctrica, entonces $\chi^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ es independiente de \mathbf{r} , y por tanto $\chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$ y $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ son independientes de \mathbf{k} , es decir, se considera directamente la aproximación local¹.

En el caso no lineal, para un medio infinito, considerando un campo eléctrico moderadamente intenso, la polarización \mathbf{P} puede ser expandida en serie de potencias de \mathbf{E} :

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = & \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, t - t_2) : \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) d\mathbf{r}_1 dt_1 d\mathbf{r}_2 dt_2 \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, t - t_2; \mathbf{r} - \mathbf{r}_3, t - t_3) : \\
& \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2) \mathbf{E}(\mathbf{r}_3, t_3) d\mathbf{r}_1 dt_1 d\mathbf{r}_2 dt_2 d\mathbf{r}_3 dt_3 + \dots
\end{aligned} \tag{A1.10}$$

donde $\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad no lineal de orden $n (> 1)$. Si, como en el caso lineal, se considera un grupo de ondas planas monocromáticas, y se aplica la transformada de Fourier, entonces el campo eléctrico y la polarización se escriben como¹

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_i \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i), \tag{A1.11}$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) + \dots \tag{A1.12}$$

con

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \\
\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(2)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j, \omega = \omega_i + \omega_j) : \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j), \\
\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) &= \chi^{(3)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_l, \omega = \omega_i + \omega_j + \omega_l) : \\
& \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j) \mathbf{E}(\mathbf{k}_l, \omega_l),
\end{aligned} \tag{A1.13}$$

y

$$\begin{aligned}
& \chi^{(n)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots + \mathbf{k}_n, \omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \dots; \mathbf{r} - \mathbf{r}_n, t - t_n) \\
& e^{-i[\mathbf{k}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \omega_1(t - t_1) + \dots + \mathbf{k}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) - \omega_n(t - t_n)]} d\mathbf{r}_1 dt_1 \dots d\mathbf{r}_n dt_n
\end{aligned} \tag{A1.14}$$

En la ecuación (A1.12), $\mathbf{P}^{(0)}$ sería una eventual polarización permanente del medio, independiente de \mathbf{k} y ω . Además, se asume como cierta la condición de "phase matching", que no es necesaria en medios finitos. Como anteriormente, en la aproximación dipolar eléctrica, $\chi^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ es independiente de \mathbf{r} , o lo que significa lo mismo, $\chi^{(n)}(\mathbf{k}, \omega)$ es independiente de \mathbf{k} .

Las susceptibilidades lineal y no lineales caracterizan las propiedades ópticas de un medio. Si $\chi^{(n)}$ es conocida para un medio dado, entonces, en principio, los efectos ópticos no lineales en el medio pueden ser predichos de las ecuaciones de Maxwell (A1.5). Matemáticamente, se puede observar que $\chi^{(n)}$ debe ser un tensor de rango $n+1$. Físicamente, como se mostrará un poco más adelante, $\chi^{(n)}$ está relacionada a la estructura microscópica del medio, y sólo puede ser completa y correctamente evaluada con ayuda de la mecánica cuántica. Antes de ver esta relación, se verán primero dos modelos semiclásicos: el oscilador anarmónico y el gas de electrones libres.

2. Oscilador anarmónico y gas de electrones libres¹

En el modelo del oscilador anarmónico, se considera un medio compuesto de un conjunto de N osciladores anarmónicos clásicos por unidad de volumen. Físicamente, el oscilador puede describir un electrón enlazado a un núcleo, ó también una vibración

molecular activa en el infrarrojo. Conforme una onda electromagnética se desplaza en este medio, los núcleos, ó las moléculas, son polarizados, y son estos dipolos oscilantes los que actúan como nuevas fuentes de radiación. Como se vio anteriormente, y como también se mostrará en este modelo, la frecuencia de esta nueva radiación puede ser idéntica a la de la onda incidente, pudiendo presentarse también un doblamiento o triplicamiento de frecuencia.

La ecuación de movimiento del oscilador anarmónico se puede escribir como¹

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 = F \quad (\text{A1.16})$$

donde Γ es la constante de amortiguamiento, ω_0 es la frecuencia natural del oscilador y ax^2 es el término anarmónico, que se considerará suficientemente pequeño para poderlo tratar como una perturbación¹. En este caso se considerará la respuesta del oscilador a un campo aplicado con componentes de Fourier a las frecuencias $\pm\omega_1$ y $\pm\omega_2$:

$$F = \frac{q}{m} [E_1 (e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + E_2 (e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})]. \quad (\text{A1.17})$$

La polarización eléctrica está dada simplemente por $P=Nqx$. Si se considera al término anarmónico como una perturbación pequeña, entonces la solución x se escribe como

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots, \quad (\text{A1.18})$$

donde $x^{(1)}$ es la solución a primer orden que se obtiene de la parte lineal de la ecuación (A1.16), es decir, de la ecuación sin perturbar u oscilador armónico, y está dada por

$$x^{(1)} = x^{(1)}(\omega_1) + x^{(1)}(\omega_2) + c.c.$$

$$x^{(1)}(\omega_i) = \frac{(q/m)E_i}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i\Gamma)} e^{-i\omega_i t} \quad (\text{A1.19})$$

donde $c.c.$ es un complejo conjugado. La solución para el segundo término, es decir $x^{(2)}$, se obtiene aproximando ax^2 por $a(x^{(1)})^2$ y sustituyendo en la ecuación (A1.16). Esto la linealiza y se obtiene la solución

$$x^{(2)} = x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + x^{(2)}(2\omega_1) + x^{(2)}(2\omega_2) + x^{(2)}(0) + c.c.$$

$$x^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) = \frac{-2a(q/m)^2 E_1 E_2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 \mp i\omega_2\Gamma)}$$

$$\frac{1}{[\omega_0^2 - (\omega_1 \pm \omega_2)^2 - i(\omega_1 \pm \omega_2)\Gamma]} e^{-i(\omega_1 \pm \omega_2)t} \quad (\text{A1.20})$$

$$x^{(2)}(2\omega_i) = \frac{-a(q/m)^2 E_i^2}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i\Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega_i^2 - i2\omega_i\Gamma)} e^{-i2\omega_i t}$$

$$x^{(2)}(0) = -a\left(\frac{q}{m}\right)^2 \frac{1}{\omega_0^2} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma} + \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\Gamma} \right).$$

Las soluciones de orden más alto se obtienen iterando sucesivamente de la misma forma. Como ya se había visto en la ecuación (1.15), en este desarrollo se tienen nuevos términos en frecuencia como resultado de la interacción cuadrática del campo con el oscilador vía el término anarmónico. De esta forma, los componentes de la polarización oscilante radiarán ondas electromagnéticas en frecuencias tales como $\omega_1 \pm \omega_2$, $2\omega_1$ y $2\omega_2$. En general, para las soluciones de más alto orden aparecerán componentes de la

frecuencia del tipo $\omega \approx n_1\omega_1 \pm n_2\omega_2$, con n_1 y n_2 enteros. En este modelo, la anarmonicidad a determina la intensidad de la interacción no lineal.

También a partir de este modelo se puede mostrar la relación que existe entre las polarizaciones lineal y no lineales. Considerar ax^2 como una perturbación pequeña es equivalente a la suposición de que E es pequeño, y P puede ser expandido en series de potencias de E . Con esto se puede estimar como la polarización no lineal disminuye conforme se incrementa su orden. Considérese, primero, el caso no resonante con $\omega_0 \gg \omega_1, \omega_2$; entonces de (A1.19) y (A1.20), se tiene que la comparación entre las polarizaciones de primer y segundo orden está dada por¹

$$\left| \frac{P^{(2)}}{P^{(1)}} \right| \approx \left| \frac{qaE}{m\omega_0^4} \right|. \quad (\text{A1.21})$$

Para un electrón enlazado a un núcleo, si x es lo suficientemente grande de tal forma que la fuerza armónica $m\omega_0^2x$ y la anarmónica max^2 son del mismo orden de magnitud, entonces ambas también serán del orden de la fuerza total de enlace del electrón (la cual está dada por $|qE_{at}|$):

$$|qE_{at}| \approx m\omega_0^2x \approx max^2,$$

o despejando x y sustituyendo:

$$|qE_{at}| \approx \frac{m\omega_0^4}{a}. \quad (\text{A1.22})$$

Entonces la ecuación (A1.21) se vuelve

$$\left| \frac{P^{(2)}}{P^{(1)}} \right| \approx \left| \frac{E}{E_{at}} \right|, \quad (\text{A1.23})$$

aunque en general se puede mostrar que

$$\left| \frac{P^{(n+1)}}{P^{(n)}} \right| \approx \left| \frac{E}{E_{at}} \right|, \quad (\text{A1.24})$$

de forma que $|E/E_{at}|$ actúa como un parámetro de expansión en el cálculo de perturbaciones. Típicamente, $E_{at} \approx 3 \times 10^8$ V/cm. El campo E para un haz láser de 2.5 W/cm² es sólo de 30 V/cm, por lo que $|E/E_{at}| \approx 10^{-7}$. La polarización no lineal es mucho más débil que la lineal. Esto sugiere que la observación de efectos no lineales, fuera de resonancia, requiere haces de luz láser de alta intensidad¹.

Por el contrario, cerca de la resonancia, el cociente $|P^{(n+1)}/P^{(n)}|$ puede verse incrementado dramáticamente. Esto permitiría detectar efectos no lineales con haces mucho menos intensos, por ejemplo con bombeo óptico. Este incremento debido a resonancia podría incluso ser mayor que 1. Si este es el caso, la expansión de la perturbación ya no es válida, por lo que la expresión no lineal completa de P como función de E debe incluirse en los cálculos. Por tanto el problema recae dentro del dominio de la interacción fuerte de la luz con la materia¹.

Considerando ahora el gas de electrones libres desde una versión simplificada del modelo, se puede mostrar rápidamente la respuesta no lineal del gas ante el campo eléctrico de la luz. Este es un modelo simple, pero realista, que ilustra los efectos ópticos no lineales en un medio¹.

Tomando la ecuación de movimiento de un electrón, sin considerar el término de amortiguamiento por simplicidad, se tiene que el único término no lineal es el término de la fuerza de Lorentz

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{e}{m} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right). \quad (\text{A1.25})$$

Puesto que $v \ll c$ en un plasma, entonces la fuerza de Lorentz es mucho más débil que la fuerza de Coulomb. Esto permite tratar al término $(e/mc)\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ en la ecuación (A1.25), como una perturbación en la aproximación sucesiva de la solución. Para un campo del tipo $\mathbf{E} = \xi_1 e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega_1 t} + \xi_2 e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega_2 t} + c.c.$, se tiene que las soluciones sucesivas estarían dadas por

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^{(1)}(\omega_i) &= \frac{e}{m\omega_i^2} \xi_i e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}^{(0)} - i\omega_i t} + c.c., \\ \mathbf{r}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \frac{-ie^2}{m^2 \omega_1 \omega_2 (\omega_1 + \omega_2)^2} \\ &\quad \times [\xi_1 \times (\mathbf{k}_2 \times \xi_2) + \xi_2 \times (\mathbf{k}_1 \times \xi_1)] \\ &\quad \times e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}^{(0)} - i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \end{aligned} \quad (\text{A1.26})$$

y así sucesivamente. Para un plasma con una densidad de carga electrónica ρ , la densidad de corriente está dada por

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)} + \dots = \rho \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{r}^{(1)} + \mathbf{r}^{(2)} + \dots) \quad (\text{A1.27})$$

con, por ejemplo,

$$\mathbf{J}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \rho \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{r}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2),$$

y así sucesivamente. Esto muestra explícitamente la respuesta no lineal de un gas de electrones a la luz incidente a través del término de Lorentz.

Haciendo un tratamiento más riguroso del gas de electrones, es decir, considerando las variaciones espaciales de la densidad electrónica ρ y la velocidad \mathbf{v} , se puede mostrar la dependencia de la variación espacial de \mathbf{E} , así como la generación de segundo armónico, dentro del plasma. Sin embargo, el objetivo de mostrar con modelos sencillos la respuesta no lineal de un medio al interactuar con la luz, ya se ha cumplido. Ahora se pasará al desarrollo formal más común empleado en la descripción de estos efectos.

3. Desarrollo formal de las susceptibilidades no lineales^{1,3}

Las susceptibilidades ópticas lineal y no lineales son propiedades características de un medio que dependen de la estructura molecular y electrónica detallada del mismo. Así también, ellas caracterizan la respuesta óptica del medio en el estado estacionario y gobiernan la propagación de ondas luminosas a través de él. Esto hace necesario encontrar expresiones para ellas tomando en cuenta la estructura microscópica del material, lo que inevitablemente lleva al uso de la mecánica cuántica. Dentro de este enfoque, el desarrollo más utilizado hasta ahora es el proporcionado por el formalismo de la matriz de densidad, puesto que permite considerar la relajación de las excitaciones del sistema.

Sea ψ la función de onda del sistema material bajo la influencia del campo electromagnético. El operador de matriz de densidad se define como el promedio sobre el

ensamble del producto de los vectores de estado ket y bra (siguiendo la notación de Dirac)¹

$$\rho = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|} = \sum_i w_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (\text{A1.28})$$

con w_i el peso del estado i o fracción de sistemas en el estado i . Entonces el promedio sobre el ensamble de una cantidad física (u observable) \mathbf{P} está dado por¹

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \overline{\langle \psi | \mathbf{P} | \psi \rangle} = \text{Tr}(\rho \mathbf{P}). \quad (\text{A1.29})$$

En este cálculo, \mathbf{P} corresponde a la polarización eléctrica. La evolución temporal de la matriz de densidad se puede obtener de la definición de ρ y de la ecuación de Schrödinger para $|\psi\rangle$, o bien, considerando el operador unitario de evolución $\mathbf{S}(t, t_0)$. Como se prefiera, el resultado es el mismo: la ecuación de von Neumann, o en su forma más conocida, la versión cuántica del Teorema de Liouville⁴, cuya expresión es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{H}, \rho] \quad (\text{A1.30})$$

El Hamiltoniano \mathbf{H} está compuesto de tres partes,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{int}} + \mathbf{H}_{\text{random}}. \quad (\text{A1.31})$$

En la aproximación semiclásica, \mathbf{H}_0 es el Hamiltoniano del sistema material sin perturbar con eigenestados $|n\rangle$ y eigenenergías E_n , tal que $\mathbf{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle$; \mathbf{H}_{int} es el Hamiltoniano que describe la interacción de la luz con la materia, y $\mathbf{H}_{\text{random}}$ es el Hamiltoniano que describe la perturbación aleatoria sobre el sistema por parte del reservorio térmico alrededor del mismo. En la aproximación dipolar eléctrica, el Hamiltoniano de interacción está dado por¹

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{A1.32})$$

Por simplicidad en los cálculos, se considera solamente la contribución electrónica a las susceptibilidades. Para introducir la contribución iónica, $e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$ debe remplazarse por $-\sum_i q_i \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{E}$ con q_i y \mathbf{R}_i la carga y la posición del ion i , respectivamente. El Hamiltoniano $\mathbf{H}_{\text{random}}$ es el responsable de la relajación de las excitaciones del material, en otras palabras, de la relajación de la ρ perturbada al equilibrio térmico. Dado lo anterior, (A1.30) puede expresarse como¹

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{int}}, \rho] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{relax}} \quad (\text{A1.33})$$

con

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{relax}} \equiv \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{H}_{\text{random}}, \rho] \quad (\text{A1.34})$$

Si se utilizan los eigenestados $|n\rangle$ como vectores base en los cálculos, y $|\psi\rangle$ se escribe como una combinación lineal de $|n\rangle$, esto es, $|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$, entonces es claro el significado físico de los elementos de matriz de ρ . El elemento diagonal $\rho_{nn} \equiv \langle n | \rho | n \rangle = \overline{|a_n|^2}$ representa la población del sistema en el estado $|n\rangle$ ¹, mientras que el elemento no diagonal $\rho_{nn'} \equiv \langle n | \rho | n' \rangle = \overline{a_n a_n'}$ indica que el estado del sistema tiene una mezcla coherente de $|n\rangle$ y $|n'\rangle$ ¹. En este último caso, si la fase relativa de a_n y a_n' es aleatoria o incoherente, entonces $\rho_{nn'} = 0$ en el promedio sobre el ensamble, es decir, existe independencia estadística entre los estados, o lo que es lo mismo, no interfieren

entre sí¹. De esta forma, en el equilibrio térmico $\rho_{nn}^{(0)}$ está dada por la distribución de la población térmica, por ejemplo, la distribución de Boltzmann en el caso de átomos o moléculas, y $\rho_{nn'}^{(0)} = 0$ para $n \neq n'$.

También se puede usar un argumento físico simple para hallar una expresión explícita para $(\partial\rho/\partial t)_{relax}$. La relajación de la población es el resultado de las transiciones entre estados inducidas por la interacción con el reservorio térmico. Sea $W_{n \rightarrow n'}$ la tasa de transición térmicamente inducida de $|n\rangle$ a $|n'\rangle$. Entonces la tasa de relajación de un exceso de población en $|n\rangle$ puede escribirse como¹

$$\left(\frac{\partial\rho_{nn}}{\partial t}\right)_{relax} = \sum_{n'} [W_{n' \rightarrow n} \rho_{n'n'} - W_{n \rightarrow n'} \rho_{nn}] \quad (A1.35)$$

En el equilibrio térmico se tendría que¹

$$\frac{\partial\rho_{nn}^{(0)}}{\partial t} = \sum_{n'} [W_{n' \rightarrow n} \rho_{n'n'}^{(0)} - W_{n \rightarrow n'} \rho_{nn}^{(0)}] = 0. \quad (A1.36)$$

Esto permite escribir a la ecuación (1.35) como¹

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\rho_{nn})_{relax} - \rho_{nn}^{(0)}] = \sum_{n'} [W_{n' \rightarrow n} (\rho_{n'n'} - \rho_{n'n'}^{(0)}) - W_{n \rightarrow n'} (\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)})] \quad (A1.37)$$

La relajación de los elementos fuera de la diagonal es más complicada. Sin embargo, en algunos casos simples puede esperarse que la coherencia de fase decaiga exponencialmente a cero¹. Entonces, para $n \neq n'$, se tiene que

$$\left(\frac{\partial\rho_{nn'}}{\partial t}\right)_{relax} = -\Gamma_{nn'} \rho_{nn'} \quad (A1.38)$$

con $\Gamma_{nn'}^{-1} = \Gamma_{n'n}^{-1} = (T_2)_{nn}$, el tiempo característico de relajación entre los estados $|n\rangle$ y $|n'\rangle$ ¹. En resonancia magnética, la relajación de población se conoce como relajación longitudinal, mientras que la relajación de los elementos fuera de la diagonal se conoce como relajación transversal. En algunos casos, la relajación longitudinal de un estado puede ser aproximada por¹

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)})_{relax} = -(T_1)_n^{-1} (\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)}). \quad (A1.39)$$

T_1 es llamado el tiempo de relajación longitudinal, y de forma correspondiente T_2 es llamado tiempo de relajación transversal.

Resumiendo, si H_0 , H_{int} y $(\partial\rho/\partial t)_{relax}$ son conocidos, la ecuación de Liouville (A1.33), junto con la ecuación (A1.29), describen completamente la respuesta del medio a la luz entrante. Sin embargo, en general no es posible combinar ambas ecuaciones en una sola ecuación de movimiento para $\langle \mathbf{P} \rangle$. Sólo puede hacerse en casos especiales. En el desarrollo siguiente, y en el resto de este trabajo, se considerará sólo la respuesta estacionaria del medio con $\langle \mathbf{P} \rangle$ expansible en serie de potencias de \mathbf{E} .

De esta forma, usando la expansión de perturbación en los cálculos para hallar las polarizaciones y las susceptibilidades no lineales de varios ordenes, se tiene lo siguiente. Sean¹

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \dots$$

y

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \langle \mathbf{P}^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{P}^{(2)} \rangle + \dots \quad (\text{A1.40})$$

con

$$\langle \mathbf{P}^{(n)} \rangle = \text{Tr}(\rho^{(n)} \mathbf{P}^{(n)}) \quad (\text{A1.41})$$

donde $\rho^{(0)}$ es el operador matriz de densidad del sistema en equilibrio térmico, y además en este desarrollo se está infiriendo que no existe polarización permanente en el medio, de forma que $\langle \mathbf{P}^{(0)} \rangle = 0$ (sin embargo, debe recordarse que en los materiales utilizados en este trabajo, una vez orientados, sí existe una polarización permanente del medio). Ahora, insertando esta expansión en series en la ecuación (A1.33) y colectando los términos del mismo orden con H_{int} como la perturbación a primer orden, se obtiene que¹

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(1)}) + (H_{\text{int}}, \rho^{(0)})] + \left(\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} \right)_{\text{relax}}, \\ \frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(2)}) + (H_{\text{int}}, \rho^{(1)})] + \left(\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} \right)_{\text{relax}}, \end{aligned} \quad (\text{A1.42})$$

y así sucesivamente. Por otro lado, considerando el caso cuando el campo eléctrico puede ser descompuesto en sus componentes de Fourier, $\mathbf{E} = \sum_i \boldsymbol{\xi}_i \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t)$. Puesto que $H_{\text{int}} = \sum_i H_{\text{int}}(\omega_i)$ y $H_{\text{int}}(\omega_i) \propto \boldsymbol{\xi}_i \exp(-i\omega_i t)$, entonces el operador $\rho^{(n)}$ puede también expandirse en series de Fourier¹

$$\rho^{(n)} = \sum_j \rho^{(n)}(\omega_j).$$

Con $\partial \rho^{(n)}(\omega_j) / \partial t = -i\omega_j \rho^{(n)}(\omega_j)$, la ecuación (A1.42) puede resolverse explícitamente para $\rho^{(n)}(\omega_j)$ en ordenes sucesivos. Las soluciones a primer y segundo orden son¹

$$\begin{aligned} \rho_{nn'}^{(1)}(\omega_j) &= \frac{[H_{\text{int}}(\omega_j)]_{nn'}}{\hbar(\omega_j - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})} (\rho_{n'n}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}), \\ \rho_{nn'}^{(2)}(\omega_j + \omega_k) &= \frac{[H_{\text{int}}(\omega_j), \rho^{(1)}(\omega_k)]_{nn'} + [H_{\text{int}}(\omega_k), \rho^{(1)}(\omega_j)]_{nn'}}{\hbar(\omega_j + \omega_k - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})} \\ &= \frac{1}{\hbar(\omega_j + \omega_k - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})} \times \sum_{n''} \left\{ \begin{aligned} &[H_{\text{int}}(\omega_j)]_{nn''} \rho_{n''n'}^{(1)}(\omega_k) \\ &- \rho_{nn''}^{(1)}(\omega_k) [H_{\text{int}}(\omega_j)]_{n''n'} \\ &+ [H_{\text{int}}(\omega_k)]_{nn''} \rho_{n''n'}^{(1)}(\omega_j) \\ &- \rho_{nn''}^{(1)}(\omega_j) [H_{\text{int}}(\omega_k)]_{n''n'} \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A1.43})$$

En esta ecuación se tiene que $A_{nn'} = \langle n | A | n' \rangle$. Las soluciones de más alto orden también pueden ser obtenidas, pero no son de interés para este trabajo, además de que su derivación es bastante larga y tediosa. En la ecuación anterior, debe notarse que la expresión para $\rho_{nn'}^{(2)}(\omega_j + \omega_k)$ es válida aún cuando $n=n'$, siempre que $\omega_j + \omega_k \neq 0$, puesto que entonces el término $(\partial \rho_{nn}^{(2)} / \partial t)_{\text{relax}}$ puede ser despreciado en los cálculos.

Las expresiones microscópicas para las polarizaciones no lineales $\langle \mathbf{P}^{(n)} \rangle$ y las susceptibilidades no lineales $\langle \chi^{(n)} \rangle$ se siguen inmediatamente de la solución anterior.

Tomando $H_{\text{int}}=er.E$ y $P=-Ner$ en (A1.41) y A(1.43), las susceptibilidades a primer y segundo orden en notación tensorial cartesiana son¹:

$$\begin{aligned}\chi_{ij}^{(1)}(\omega) &= \frac{P_i^{(1)}(\omega)}{E_j(\omega)} \\ &= N \frac{e}{\hbar^2} \sum_{gn} \left[\frac{(r_i)_{ng}(r_j)_{gn}}{\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} - \frac{(r_j)_{ng}(r_i)_{gn}}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \right] \rho_g^{(0)},\end{aligned}\quad (\text{A1.44a})$$

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) &= \frac{P_i^{(2)}(\omega)}{E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)} \\ &= -N \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{g,n,n'} \left[\begin{aligned} &\frac{(r_i)_{gn}(r_j)_{nn'}(r_k)_{n'g}}{(\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_2 - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} \\ &+ \frac{(r_i)_{gn}(r_k)_{nn'}(r_j)_{n'g}}{(\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_1 - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} \\ &+ \frac{(r_k)_{gn'}(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{(\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_2 + \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} \\ &+ \frac{(r_j)_{gn'}(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{(\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_1 + \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} \\ &- \frac{(r_j)_{ng}(r_i)_{n'n}(r_k)_{gn'}}{(\omega - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})} \left(\frac{1}{\omega_2 + \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g}} + \frac{1}{\omega_1 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \right) \\ &- \frac{(r_k)_{ng}(r_i)_{n'n}(r_j)_{gn'}}{(\omega - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})} \left(\frac{1}{\omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} + \frac{1}{\omega_1 + \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g}} \right) \end{aligned} \right] \rho_g^{(0)}.\end{aligned}\quad (\text{A1.44b})$$

En el caso no resonante, las constantes de amortiguamiento en los denominadores pueden ser despreciadas. Esto permite reducir la susceptibilidad de segundo orden a seis términos, notando que los dos últimos en la expresión para $\chi_{ijk}^{(2)}$ en (A1.44b) se convierten en

$$\frac{(r_j)_{gn}(r_i)_{nn'}(r_k)_{n'g}}{(\omega_1 - \omega_{ng})(\omega_2 + \omega_{n'g})} + \frac{(r_k)_{gn}(r_i)_{nn'}(r_j)_{n'g}}{(\omega_1 + \omega_{n'g})(\omega_2 - \omega_{ng})}.$$

Si N es el número de átomos o moléculas por unidad de volumen, entonces las expresiones en la ecuación (A1.44) son, en realidad, más apropiadas para gases, o líquidos moleculares, o sólidos, y $\rho_g^{(0)}$ está dada por la distribución de Boltzmann. Para sólidos cuyas propiedades electrónicas son descritas por la estructura de bandas (i.e. cristales), entonces los eigenestados son los estados de Bloch, y $\rho_g^{(0)}$ corresponde a la distribución de Fermi. En este último caso la ecuación (A1.44) se vería modificada. Puesto que las bandas forman un continuo, las constantes de amortiguamiento pueden ser ignoradas. En la aproximación dipolar eléctrica, y despreciando la dependencia del vector de onda del fotón, $\chi_{ijk}^{(2)}$ tendría la siguiente forma para este tipo de sólidos:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) =$$

$$-\frac{e^3}{\hbar^2} \int d\mathbf{q} \sum_{v,c,c'} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\langle v, \mathbf{q} | r_i | c, \mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{q} | r_j | c', \mathbf{q} \rangle \langle c', \mathbf{q} | r_k | v, \mathbf{q} \rangle}{[\omega - \omega_{c_v}(\mathbf{q})][\omega_2 - \omega_{c_v}(\mathbf{q})]} \\ + \frac{\langle v, \mathbf{q} | r_i | c, \mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{q} | r_k | c', \mathbf{q} \rangle \langle c', \mathbf{q} | r_j | v, \mathbf{q} \rangle}{[\omega - \omega_{c_v}(\mathbf{q})][\omega_1 - \omega_{c_v}(\mathbf{q})]} \\ + \frac{\langle v, \mathbf{q} | r_k | c, \mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{q} | r_j | c', \mathbf{q} \rangle \langle c', \mathbf{q} | r_i | v, \mathbf{q} \rangle}{[\omega + \omega_{c_v}(\mathbf{q})][\omega_2 + \omega_{c_v}(\mathbf{q})]} \\ + \frac{\langle v, \mathbf{q} | r_j | c, \mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{q} | r_k | c', \mathbf{q} \rangle \langle c', \mathbf{q} | r_i | v, \mathbf{q} \rangle}{[\omega + \omega_{c_v}(\mathbf{q})][\omega_1 + \omega_{c_v}(\mathbf{q})]} \\ + \frac{\langle v, \mathbf{q} | r_j | c, \mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{q} | r_i | c', \mathbf{q} \rangle \langle c', \mathbf{q} | r_k | v, \mathbf{q} \rangle}{[\omega_1 - \omega_{c_v}(\mathbf{q})][\omega_2 + \omega_{c_v}(\mathbf{q})]} \\ + \frac{\langle v, \mathbf{q} | r_k | c, \mathbf{q} \rangle \langle c, \mathbf{q} | r_i | c', \mathbf{q} \rangle \langle c', \mathbf{q} | r_j | v, \mathbf{q} \rangle}{[\omega_1 + \omega_{c_v}(\mathbf{q})][\omega_2 - \omega_{c_v}(\mathbf{q})]} \end{array} \right\} f_v(\mathbf{q}) \quad (\text{A1.45})$$

donde \mathbf{q} denota el vector de onda del electrón, v, c y c' son los índices de las bandas, y $f_v(\mathbf{q})$ es el factor de la distribución de Fermi para el estado $|v, \mathbf{q}\rangle$.

Todas las expresiones anteriores para $\chi^{(n)}$ son estrictamente ciertas para medios diluidos, de hecho pueden escribirse como $\chi^{(n)} = N\alpha^{(n)}$, donde N es el número de átomos o moléculas por unidad de volumen y $\alpha^{(n)}$ es la polarizabilidad no lineal de orden n^1 . En el caso de materia condensada debe considerarse el campo local que surge de la interacción dipolo-dipolo inducida. De esta forma todo el cálculo anterior habría sido hecho, más bien, para calcular las polarizabilidades del material, que son propiedades microscópicas del medio, y ya no serían simplemente proporcionales a las susceptibilidades, que a su vez son una expresión macroscópica de la polarización del medio. La derivación de la corrección de campo local, que a continuación se presenta, se aplica sólo a medios cúbicos o isotrópicos con electrones enlazados bien localizados. Es decir, se considera un dipolo puntual insertado en una cavidad esférica. En lenguaje molecular, esto sería lo mismo que considerar sólo moléculas esféricas. Al final de este desarrollo introductorio se darán expresiones para estos factores de corrección, adecuadas para moléculas elipsoidales, dado que es el tipo de moléculas utilizadas en este trabajo. Debe mencionarse apenas se está desarrollando una teoría más general aplicable a medios con cualquier simetría, o con electrones más libres, electrones π delocalizados por ejemplo.

El campo local en un punto espacial local es la suma del campo aplicado \mathbf{E} y el campo debido a los dipolos vecinos \mathbf{E}_{dip} , es decir considerando aproximación de campo medio:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_{dip} \quad (\text{A1.46})$$

En el modelo de Lorentz, \mathbf{E}_{dip} es proporcional a la polarización, para medios isotrópicos o cúbicos está dado por⁵

$$\mathbf{E}_{dip} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \quad (\text{A1.47})$$

Como se mencionó, la polarización puede ser expresada en términos de las polarizabilidades microscópicas y los campos locales, ó en términos de las susceptibilidades macroscópicas y los campos locales¹:

$$\begin{aligned} P_i(\omega) &= N\{\alpha^{(1)}[E_{loc}(\omega)]_i + \alpha_{ijk}^{(2)}[E_{loc}(\omega_1)]_j [E_{loc}(\omega_2)]_k + \dots \\ &= \chi^{(1)} E_i(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \dots \end{aligned} \quad (A1.48)$$

Con las ecuaciones (A1.46) y (A1.47), la primera parte de (A1.48) puede escribirse como¹

$$\begin{aligned} P_i(\omega) &= N \left[1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha^{(1)}(\omega) \right]^{-1} \\ &\quad \times \left\{ \alpha^{(1)} E_i(\omega) + \alpha_{ijk}^{(2)} [E_{loc}(\omega_1)]_j [E_{loc}(\omega_2)]_k + \dots \right\} \end{aligned} \quad (A1.49)$$

Dado que, en general, $|P^{(n)}|_{n>1} \ll |P^{(1)}|$, la contribución de $P^{(n)}$ a E_{loc} para $n>1$ puede despreciarse, lo que convierte al campo local en

$$E_{loc}(\omega_i) = \left[1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha^{(1)}(\omega_i) \right]^{-1} E(\omega_i). \quad (A1.50)$$

Entonces, de (A1.48) y (A1.49), se tiene que

$$\chi^{(1)} = \frac{N\alpha^{(1)}(\omega)}{1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega)}, \quad (A1.51)$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \frac{N\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega)}{\left[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega) \right] \left[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_1) \right] \left[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_2) \right]},$$

y en general

$$\begin{aligned} \chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) &= \\ &= \frac{N\alpha^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n)}{\left[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega) \right] \left[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_1) \right] \dots \left[1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}(\omega_n) \right]}. \end{aligned} \quad (A1.52)$$

Por otro lado, la constante dieléctrica lineal $\epsilon^{(1)}$ está relacionada a $\chi^{(1)}$ por

$$\epsilon^{(1)} = 1 + 4\pi\chi^{(1)} = \frac{1 + (8\pi/3)N\alpha^{(1)}}{1 - (4\pi/3)N\alpha^{(1)}},$$

lo que permite escribir de inmediato

$$\left[1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha^{(1)} \right]^{-1} = \frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3},$$

y (A1.52) se convierte en

$$\chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) = NL^{(n)}\alpha^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n), \quad (A1.53)$$

con el factor de corrección de campo local, para la susceptibilidad no lineal de orden n , dado por

$$L^{(n)} = \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{3} \right] \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_1) + 2}{3} \right] \dots \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) + 2}{3} \right]. \quad (A1.54)$$

Cuando el campo es estático o de frecuencia muy baja, el factor de corrección se escribe como⁶

$$L^{(n)}(0) = \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{\epsilon^{(1)}(\omega)/\epsilon_s + 2} \right] \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_1) + 2}{\epsilon^{(1)}(\omega_1)/\epsilon_s + 2} \right] \dots \left[\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) + 2}{\epsilon^{(1)}(\omega_n)/\epsilon_s + 2} \right] \quad (A1.55)$$

donde ϵ_s es la constante dieléctrica estática.

La ecuación (A1.53) es válida en general, pero en medios con otra simetría el factor $L^{(n)}$ será una función tensorial complicada de $\varepsilon^{(1)}(\omega)$, $\varepsilon^{(1)}(\omega_1), \dots$, y $\varepsilon^{(1)}(\omega_n)$. Sin embargo, existen algunos casos de interés donde estos factores de corrección han sido ya calculados, por ejemplo cuando se tienen moléculas de forma elipsoidal⁷. En este caso, el factor de corrección de campo local está dado por

$$L^{(n)} = [1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega) - 1)A] [1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_1) - 1)A] \cdots [1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_n) - 1)A] \quad (\text{A1.56})$$

para el caso estático se tendría que

$$\begin{aligned} L^{(n)}(0) = & \left[\varepsilon_s (1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega) - 1)A) / (\varepsilon_s + (\varepsilon^{(1)}(\omega) - \varepsilon_s)A) \right] \\ & \times \left[\varepsilon_s (1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_1) - 1)A) / (\varepsilon_s + (\varepsilon^{(1)}(\omega_1) - \varepsilon_s)A) \right] \cdots \\ & \times \left[\varepsilon_s (1 + (\varepsilon^{(1)}(\omega_n) - 1)A) / (\varepsilon_s + (\varepsilon^{(1)}(\omega_n) - \varepsilon_s)A) \right] \end{aligned} \quad (\text{A1.57})$$

donde A es un parámetro que se deduce de

$$A = \left(\frac{abc}{2} \right) \int_0^\infty (x+a^2)^{-3/2} (x+b^2)^{-1/2} (x+c^2)^{-1/2} dx,$$

y a, b y c son el eje principal y los ejes menores del elipsoide, respectivamente.

Se puede decir que el desarrollo hasta aquí mostrado concluye el desarrollo formal de las susceptibilidades no lineales para un medio en general. Sin embargo, como es el caso de los materiales estudiados en este trabajo, es necesario incluir otras correcciones como la mostrada en la sección 3 del capítulo 1. Es por este tipo de correcciones que se han desarrollado otros enfoques teóricos que intentan corregir desde su formulación este tipo de casos. De igual forma, estos desarrollos nuevos han inducidos nuevas direcciones sobre la ingeniería molecular y los cálculos computacionales. Estos nuevos enfoques se mostrarán en la última sección de este anexo.

4. Otros enfoques en el cálculo de las susceptibilidades no lineales^{8,9}

En esta sección se dará un muy breve vistazo a otros intentos de cálculo de las propiedades ópticas no lineales de un sistema dado. Primero se considerará un enfoque que intenta incorporar, desde el principio, el hecho de que este sea, en realidad, un problema de muchos cuerpos. Luego se considerará un enfoque más apegado a la estructura molecular involucrada en los sistemas orgánicos. Debido a esto, y la necesidad de aplicar los cálculos a la ingeniería molecular, esta visión utilizará modelos semiclásicos y aproximados. Sin embargo, a pesar de las grandes diferencias entre ambas propuestas, se mostrará que las dos parten de un punto de vista microscópico, e intentan relacionar las propiedades moleculares a las correspondientes propiedades macroscópicas del sistema que las contiene.

En la primera revisión, el sistema material es modelado como una colección de osciladores anarmónicos acoplados. Esto lleva a determinar la respuesta óptica a partir de la solución de ecuaciones de movimiento reducidas acopladas. Además, muestra la necesidad de considerar variables de dos excitones, y de la población de excitones, para representar las coherencias intermoleculares. También muestra la importancia de los efectos colectivos, resultantes de las interacciones cooperativas con el campo de radiación, cuando la longitud de onda de este está cerca de resonancia, esto es, cerca de la longitud de onda de absorción del medio. Dado que sólo se intenta mostrar otra visión de las susceptibilidades no lineales, sólo se darán los detalles más relevantes de la misma, esto es el Hamiltoniano de partida, las ecuaciones de movimiento, algunas suposiciones en el cálculo, y los caminos que éstas han marcado en el desarrollo del

mismo. Para más detalles puede consultarse la referencia 8, donde todo lo anterior viene desarrollado y explicado más ampliamente.

El sistema considerado consiste de una red de moléculas con dos niveles, polarizables (no polares), con frecuencia de transmisión Ω y con una molécula por celda unitaria. El Hamiltoniano estaría entonces dado por⁸

$$H = H_{mat} - \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (\text{A1.58})$$

donde H_{mat} denota el Hamiltoniano material, que a su vez está dado por⁸

$$H_{mat} = H_{ex} + H_{ph} + H_{ep}. \quad (\text{A1.59})$$

H_{ex} es el Hamiltoniano de excitones de Frenkel dado por⁸

$$H_{ex} = \hbar\Omega \sum_n B_n^+ B_n + \frac{\hbar}{2} \sum_{m,n} J(r_{mn}) (B_m^+ + B_m) (B_n^+ + B_n),$$

donde B_m^+ (B_m) es el operador de creación (aniquilación) para una excitación sobre la molécula m con frecuencia de transición Ω . El segundo término de H_{ex} da cuenta de las interacciones instantáneas dipolo-dipolo entre las moléculas en sus posiciones de equilibrio. Por otro lado, H_{ph} representa los movimientos nucleares (fonones) y H_{ep} es la interacción excitón-fonón, que surge de la dependencia de las interacciones intermoleculares con los desplazamientos de las coordenadas nucleares de sus valores en equilibrio. Por último, la integral en H representa el acoplamiento del sistema a un campo eléctrico transversal clásico. Tomando el Hamiltoniano H para aplicar la ecuación de movimiento de Heisenberg a los operadores B_n

$$\dot{B}_n = \frac{i}{\hbar} [H, B_n]$$

se tienen las siguientes ecuaciones de movimiento al tiempo t :

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} \frac{d}{dt} B_n = & -\Omega B_n - \sum_m (J_{nm} - i\Gamma_{nm}) B_m - \sum_m J_{nm} B_m^+ \\ & + 2 \sum_m J_{nm} (B_n^+ B_n B_m + B_n^+ B_n B_m^+) + \frac{1}{\hbar} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_n, t) [1 - 2B_n^+ B_n] \end{aligned} \quad (\text{A1.60})$$

Esta ecuación es la base de todo este desarrollo. Γ_{nm} es una relajación de excitón introducida fenomenológicamente. Los primeros tres términos del lado derecho representan la dinámica lineal por medio de la cual B_n está acoplado a B_m y B_m^+ . Los otros dos términos representan el acoplamiento no lineal a operadores de más alto orden $B_n^+ B_n$, $B_n^+ B_n B_m$, $B_n^+ B_n B_m^+$. Esto da lugar a que también se escriban las ecuaciones de movimiento para estos operadores, que a su vez se acoplarán a otros más complejos involucrando productos de cuatro operadores B , y así sucesivamente hasta obtener una jerarquía infinita de ecuaciones dinámicas acopladas. Es precisamente dónde trunca dicha jerarquía en que radica el principal problema de esta teoría. Sin embargo, se ha hallado que un truncamiento a un nivel de dos partículas, esto es, variables de tres operadores, es adecuado para el cálculo de las susceptibilidades no lineales. El problema ahora es el tratamiento teórico de estas variables de tres operadores. Aquí es donde se introducen diversas aproximaciones, que van incorporando cada una los diversos efectos de la interacción de muchos cuerpos, que es imposible introducir en la aproximación de campo local previamente vista.

a) Factorización de una partícula. Este es el más simple truncamiento de la jerarquía, puesto que retiene sólo las variables de amplitud del excitón. Consiste, precisamente, en

considerar independientes a las partículas, lo que se ve reflejado en el promedio de la siguiente forma: $\langle B_n^+ B_n B_m \rangle = \langle B_n^+ \rangle \langle B_n \rangle \langle B_m \rangle$.

b) Factorización en variables de dos excitones. En este caso, los fonones no son considerados. Esto deja a la matriz de densidad representando a un estado puro. Por tanto se pueden factorizar los operadores de creación y aniquilación de la siguiente forma: $\langle B_n^+ B_n B_m \rangle = \langle B_n^+ \rangle \langle B_n B_m \rangle$, donde las variables $B_n B_m$ representan la dinámica de dos excitones.

c) Factorización en variables de población de excitones. Despreciando todas las correlaciones entre sitios diferentes, se tiene que para $n \neq m$ $\langle B_n^+ B_n B_m \rangle = \langle B_n^+ B_n \rangle \langle B_m \rangle$. Las variables $\langle B_n^+ B_n \rangle$ representan poblaciones de excitones, y su dinámica puede ser relacionada a ecuaciones de transporte estándar, como la de Boltzmann o como las ecuaciones de difusión.

d) Inclusión de las variables de dos excitones y de población de excitones. Esta es la factorización más general, pues incluye los incisos anteriores como casos especiales. Su forma está dada por $\langle B_n^+ B_n B_m \rangle = \langle B_n^+ B_n \rangle \langle B_m \rangle + \langle B_n^+ B_m \rangle \langle B_n \rangle + \langle B_n^+ \rangle \langle B_n B_m \rangle - 2 \langle B_n^+ \rangle \langle B_n \rangle \langle B_m \rangle$. Esta ecuación puede ser derivada usando una aproximación de máxima entropía para la matriz de densidad. Cuando esta ecuación se introduce sin ninguna otra factorización, se incorporan las variables de dos excitones, de coherencia de excitones, y de poblaciones de excitones. Estas variables, junto con las variables de un excitón y sus conjugadas Hermitianas, constituyen el conjunto completo de variables dinámicas binarias.

La solución de las ecuaciones de movimiento para los valores esperados de estas variables dinámicas dan como resultado expresiones para las susceptibilidades no lineales, que incorporan los efectos de las interacciones de muchos cuerpos, y por tanto incorpora efectos cooperativos entre las moléculas. De esta forma pueden ser observadas manifestaciones de dinámicas radiativas cooperativas, tal como la superradiancia, que es un decaimiento radiativo incrementado. Sin embargo, debe señalarse que este enfoque es necesario cuando la frecuencia de la luz está cerca de resonancia. Cuando no es el caso, algunas de las interacciones intermoleculares pueden no ser consideradas, y la respuesta óptica del material se reduce esencialmente a aquella de una molécula sencilla con correcciones de campo local:

El segundo enfoque se concentra en sistemas orgánicos, y por tanto parte de considerar la estructura molecular en el cálculo de las susceptibilidades no lineales del sistema completo. La premisa de esta teoría es que sólo a través de la comprensión completa de la dependencia de la no linealidad microscópica de la estructura molecular, se podrán aplicar todos los principios de la ingeniería molecular para optimizar el comportamiento óptico no lineal del sistema orgánico macroscópico. Esta premisa ha llevado a la utilización de varias aproximaciones teóricas, que han permitido el uso extenso de programas computacionales en la descripción de las interacciones ópticas no lineales. Las dos principales aproximaciones usadas en este enfoque se basan en la consideración de la energía de Stark, esto es, la polarización de la molécula causada por el campo de radiación es aproximada como la creación de un dipolo inducido por un campo eléctrico. Esta energía se escribe como

$$U(E) = U^0 - \sum_i \mu^0 E_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l, \quad (\text{A1.61})$$

donde U^0 es la energía en la ausencia de campo y μ^0 es el momento dipolar permanente. El coeficiente α es la polarizabilidad de la molécula y está relacionada a la segunda derivada de la energía. El término de polarizabilidad describe la interacción lineal de la molécula con el campo óptico y cuenta para su absorción lineal y su comportamiento refractivo. Los términos de más alto orden involucrando β y γ , describen las interacciones ópticas no lineales microscópicas a su vez que manifiestan, y son sensibles a, la estructura electrónica de la molécula. Estos coeficientes, llamados primera y segunda hiperpolarizabilidades, son tensores de tercer y cuarto rango, respectivamente.

Lo anterior hace necesaria una breve revisión de la estructura electrónica de las moléculas orgánicas. Un átomo de carbono puede formar cuatro enlaces covalentes involucrando orbitales 2s y 2p. Cuando estos orbitales se mezclan como cuatro orbitales híbridos sp^3 , pueden formar cuatro enlaces directos sencillos en una geometría tetraedral. Cada enlace involucra el traslape de un orbital sp^3 híbrido del carbono y un orbital del átomo enlazado (carbono u otro) a lo largo del eje internuclear. Estos enlaces son llamados enlaces σ , debido a su simetría axial, y los electrones involucrados en este tipo de enlaces son llamados electrones σ . Si un carbono forma cuatro enlaces σ involucrando sus cuatro orbitales hibridizados sp^3 , entonces su valencia está completamente satisfecha y se convierte en una estructura saturada. Sin embargo, el carbono tiene la versatilidad de formar enlaces múltiples, o enlazarse con otro carbono incluso. Considérese por ejemplo la molécula de etileno (fig. A1.1), que implica un enlace doble entre los átomos de carbono.

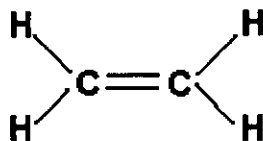


Figura A1.1. Molécula de etileno.

En este caso, cada carbono forma tres enlaces σ , dos con los átomos de hidrógeno y uno con el otro átomo de carbono. El segundo enlace entre los átomos de carbono no puede ya implicar el traslape del orbital sp^3 restante de cada carbono a lo largo del eje internuclear, debido a que ya lo hizo el otro enlace, lo que restringe geoméricamente esa posibilidad. Esto sólo permite que el traslape sea lateral, lo que da lugar a un plano espejo para el electrón de este enlace, que es llamado enlace π , mientras que el electrón es llamado electrón π . Esto da lugar a una regla empírica que asevera que cuando un átomo de carbono forma un enlace múltiple con otro átomo, sólo uno de los enlaces es del tipo σ . El(los) enlace(s) restante(s) es(son) del tipo π . Los enlaces π son más débiles, lo que da al carbono la tendencia de formar enlaces σ , a través de reacciones químicas, siempre que sea posible. Por esta razón las moléculas que contienen enlaces π son llamadas moléculas no saturadas. Que el enlace π sea lateral se traduce en una energía de enlace más alta y en una energía potencial menor, esto da una mayor energía cinética a los electrones π ¹⁰, lo que los vuelve electrones delocalizados con la capacidad de moverse a

lo largo de toda la molécula. Esto hace que la distribución de electrones π sea altamente deformable en los sistemas electrónicos conjugados (alternación de enlaces simples y múltiples) como el benceno. Como se podrá apreciar, son los electrones π los que hacen tan diferentes a los sistemas orgánicos de los inorgánicos en cuanto a aplicaciones ópticas no lineales.

Debido al comportamiento tan diferente de los electrones π respecto de los electrones σ , los tratamientos del sistema más usuales los toman por separado, aplicando aproximaciones semiempíricas con un Hamiltoniano que sólo describe los electrones π , aunque otros consideran también a los electrones σ . Aquí debe resaltarse que todos los tratamientos o aproximaciones que se enumerarán a continuación se enfocan sobre la estructura de la molécula, es decir, calculan sus propiedades ópticas no lineales microscópicas, olvidando casi por completo la interacción entre ellas y la interacción con el sistema que las contiene. Como se verá más adelante, considerar estas interacciones también se vuelve de vital importancia en el diseño de las moléculas. Será en esa parte donde se mostrará la relevancia de jugar cuidadosamente con todos los enfoques hasta aquí mostrados en el cálculo de las susceptibilidades ópticas no lineales de un material dado. Para un mayor detalle sobre los métodos que a continuación se mencionan se recomienda consultar la referencia 9.

En el nivel más simple, los electrones π son descritos por el gas de electrones libres en una dimensión, donde se les aproxima como electrones libres moviéndose en una caja de longitud efectiva determinada por el tamaño de la molécula. Este modelo se ha usado para describir tanto el espectro de absorción lineal (el gap entre las bandas)¹¹, como las propiedades ópticas no lineales de estructuras lineales conjugadas (Hexaterieno por ejemplo)⁹. Otro modelo utilizado es el del campo interno equivalente desarrollado por Oudar y Chemla en 1975, cuya premisa es que la nube de electrones delocalizados π de una molécula centrosimétrica es polarizada por un sustituyente electropositivo o electronegativo en una de las posiciones de los hidrógenos, introduciendo así un momento dipolar en dicha nube y volviendo a la molécula no centrosimétrica. También existe el modelo aditivo que consiste en tratar una propiedad molecular como una suma de contribuciones provenientes de los elementos estructurales de la molécula (átomos, enlaces, o grupos funcionales, dependiendo de los detalles de la aproximación). Por ejemplo, en 1989 Prasad y otros autores extendieron el modelo de osciladores anarmónicos para interpretar el comportamiento óptico no lineal de estructuras oligoméricas conjugadas (varias estructuras monoméricas repetidas enlazadas químicamente). Esto lo hicieron considerando a cada unidad molecular repetida como un oscilador. Dado que es un modelo clásico donde se introducen muchas aproximaciones, tiene sobre todo el mérito de dar una intuición química sobre las estructuras monoméricas con grande anarmonicidad local, y sobre la delocalización efectiva al ir de un monómero a oligómeros o a polímeros. Otro modelo simple, que permite tomar en cuenta la contribución de resonancias de transferencia de carga dentro de la molécula sobre la primera hiperpolarizabilidad β , es el modelo de dos niveles, el cual asume que las propiedades electrónicas de la molécula son determinadas por un estado base y un estado excitado bajo de transferencia de carga. La polarización en este modelo, resulta principalmente de la mezcla del estado de resonancia de transferencia de carga con el estado base a través de la acción del campo eléctrico. Existen también otros dos grandes grupos de aproximaciones químicas cuánticas conceptualmente diferentes, pero que son los que más aportaciones tienen dentro del desarrollo computacional de esta área. El primer gran grupo es el del método derivativo, que relaciona las diferentes derivadas de la

energía y el momento dipolar a los diversos términos de la expansión en series de potencias (ecuación A1.61). Por lo tanto, el cómputo implica cálculos cuánticos de la energía, o del momento dipolar, seguido de la obtención numérica o analítica de sus diferentes derivadas. Dentro de este grupo se pueden citar como ejemplo a los métodos Ab Initio (solución de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo utilizando el formalismo de Hartree-Fock), que toman en cuenta a todos los electrones de la molécula; y a los métodos semiempíricos que utilizan una combinación de aproximaciones y datos experimentales para simplificar el problema matemático de resolver las integrales. Dentro de los métodos semiempíricos, los más relevantes son el de Pariser-Parr-Pople, el método extendido de Hückel, el método donde no se considera en absoluto el traslape diferencial (CNDO, por sus siglas en inglés) que trata sólo a los electrones de valencia, etc. El segundo gran grupo es el dado por el método de suma sobre estados basado sobre la expansión perturbativa de la energía de Stark. Los términos energéticos de Stark de diferentes ordenes están relacionados a las no linealidades ópticas de acuerdo a su orden en la potencia del campo eléctrico. Por lo tanto, las no linealidades ópticas son introducidas como un resultado de la mezcla de Stark con varios estados excitados. Este método es muy útil para examinar el efecto de incremento de la no linealidad óptica cerca de resonancia.

Anexo 2. Teoría de la Orientación^{1,9,12,13}

En este anexo se llevará el desarrollo teórico formal, dejado en la sección 3 del anexo anterior, a una forma simplificada donde se puedan, además, introducir correcciones propias de los materiales estudiados en este trabajo. Al final de este anexo se tendrán las expresiones finales de las susceptibilidades no lineales, retomadas en la sección 3 del capítulo 1, que permiten dar el formalismo teórico de la generación de segundo armónico y del efecto electro-óptico. De igual forma, se tendrán las consideraciones necesarias para tomar en cuenta las diversas interacciones dentro de un medio amorfo en general (medio sol-gel en particular).

Antes de entrar de lleno en lo que es la teoría de la orientación, se hará un muy breve paréntesis para introducir un cambio en la notación de las susceptibilidades, que indique además consideraciones físicas fundamentales⁹. Los efectos ópticos no lineales de segundo orden pueden ser visualizados como un proceso de mezcla de tres ondas, donde éstas intercambian energía entre ellas a través del medio no lineal. Este proceso se puede describir como la interacción de ondas a las frecuencias ω_1 y ω_2 para producir una nueva frecuencia ω_3 . Esto permite escribir a la susceptibilidad cuadrática con el siguiente argumento en el dominio de frecuencias: $\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$. Para la generación de segundo armónico la susceptibilidad se escribiría como: $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$. Para el efecto electro-óptico sería: $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$. El signo negativo es una convención que indica la conservación del momento en estos procesos. De forma similar, los efectos no lineales de tercer orden pueden ser descritos como un proceso de mezcla de cuatro ondas, donde las ondas a frecuencias $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ interactúan para producir ω_4 . $\chi^{(3)}$ se representaría entonces como $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$, mientras que para la generación de tercer armónico se tendría $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. En general, las ondas pueden tener cualquier combinación de frecuencias, la única restricción es la conservación del momento.

Retomando la ecuación (A1.53):

$$\chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) = NL^{(n)}\alpha^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n), \quad (\text{A1.53})$$

se debe señalar lo siguiente. Esta ecuación expresa la relación entre una propiedad macroscópica del material, $\chi^{(n)}$, y una propiedad microscópica del mismo expresada por la polarizabilidad $\alpha^{(n)}$. Esta última está asociada a las moléculas del material, lo que para N suficientemente grande, implica el conocimiento de un valor medio para la polarizabilidad, y por tanto una función estadística, $B(\Omega)$, que caracterice la distribución orientacional de las moléculas en el ángulo sólido. Esta función de distribución de Gibbs obedece clásicamente a una estadística de Maxwell-Boltzmann normalizada:

$$B(\Omega) = \exp(-U(\Omega)/k_B T) / \int \exp(-U(\Omega)/k_B T) d\Omega, \quad (\text{A2.1})$$

donde $U(\Omega)$ es la energía potencial de la molécula, y el elemento infinitesimal de ángulo sólido está dado en términos de los ángulos de Euler por: $d\Omega = \frac{1}{8\pi^2} \sin\theta d\theta d\varphi d\psi$, con

$\theta \in [0, \pi]$ y $\varphi, \psi \in [0, 2\pi]$. Entonces la probabilidad de hallar a la molécula en $d\Omega$ es $B(\Omega)d\Omega$, y $U(\Omega)$ debe tomar en cuenta todas las interacciones que sufre la molécula durante el proceso de orientación. Estas interacciones, y la expresión de la energía potencial, se verán con mucho más detalle un poco después. Primero, se definirá la matriz de transformación del marco de referencia del laboratorio al marco de referencia de la molécula, también en términos de los ángulos de Euler, y de acuerdo a la figura A2.1. La matriz de transformación del marco macroscópico (1,2,3) al marco microscópico (x,y,z) se escribe como

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\varphi \cos\psi - \sin\varphi \sin\psi & \cos\theta \sin\varphi \cos\psi + \cos\varphi \sin\psi & -\sin\theta \cos\psi \\ -\cos\theta \cos\varphi \sin\psi - \sin\varphi \cos\psi & -\cos\theta \sin\varphi \sin\psi + \cos\varphi \cos\psi & \sin\theta \sin\psi \\ \sin\theta \cos\varphi & \sin\theta \sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (\text{A2.2})$$

Como puede apreciarse, la forma de la matriz no es simple, por lo que es conveniente simplificarla tomando en cuenta las propiedades de simetría de los tensores que definen las propiedades ópticas no lineales de un material, así como la forma de las moléculas utilizadas en este trabajo.

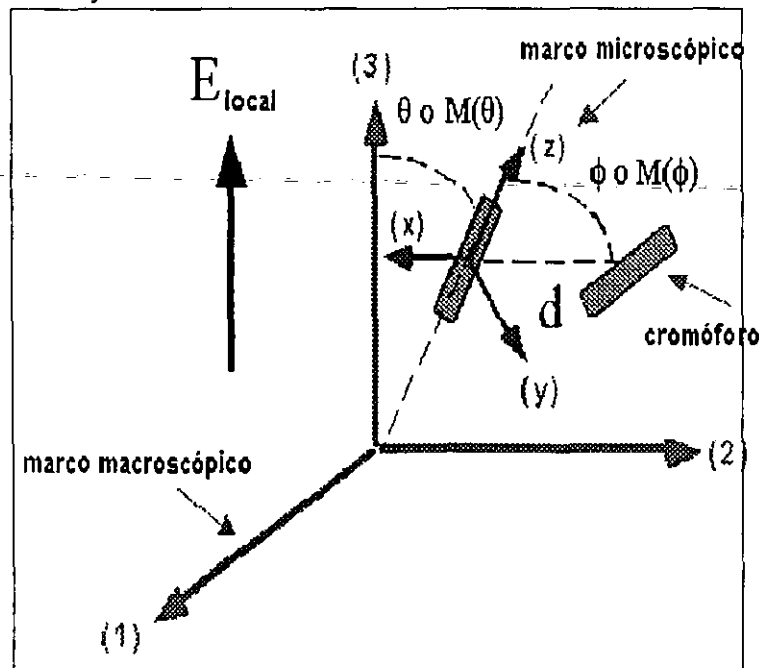


Figura A2.1. Marcos de referencia micro (x,y,z) y macroscópico (1,2,3). El campo local está dirigido de forma paralela al eje 3. d es la distancia intermolecular entre dos centros de masa. $M(\theta)$ es la matriz de cambio de un marco a otro. $M(\phi)$ es la matriz de cambio del marco de una molécula a otra vecina.

Por principio de cuentas, de la ecuación (A1.44), se puede observar que la susceptibilidad lineal tiene la simetría

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \chi_{ij}^{(1)*}(-\omega), \quad (\text{A2.3})$$

similarmente, la susceptibilidad cuadrática $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2)$ en (A1.44), o una expresión similar para $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega = \omega + \omega)$, tiene la siguiente simetría de permutación cuando las constantes de amortiguamiento en los denominadores pueden ser despreciadas, es decir, cuando las frecuencias están fuera de resonancia, por lo que la energía es simplemente intercambiada entre los campos sin ser disipada en el medio,

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)*}(\omega = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2 = \omega - \omega_1), \\ \chi_{ijj}^{(2)*}(2\omega = \omega + \omega) &= \frac{1}{2} \chi_{jij}^{(2)}(\omega = 2\omega - \omega) = \frac{1}{2} \chi_{jji}^{(2)}(\omega = -\omega + 2\omega). \end{aligned} \quad (\text{A2.4})$$

En la operación de permutación, los índices Cartesianos son permutados junto con las frecuencias, con sus signos escogidos apropiadamente. De forma más general, se puede mostrar que la susceptibilidad de orden n tiene la siguiente simetría de permutación:

$$\begin{aligned} \chi_{i_1 i_2 \dots i_n}^{(n)*}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) &= \chi_{i_1' i_2' \dots i_n'}^{(n)}(\omega_1 = -\omega_2 - \dots - \omega_n + \omega) \\ &= \dots \\ &= \chi_{i_1 i_2 \dots i_{n-1}}^{(n)}(\omega_n = \omega - \omega_1 - \dots - \omega_{n-1}). \end{aligned} \quad (\text{A2.5})$$

Una notación importante que surge de estas consideraciones sobre la permutación de índices en la generación de segundo armónico es la siguiente. Retomando la segunda parte de la ecuación (A2.4), puede notarse que la contribución a $P_i^{(2)}$ por parte de $E_j(\omega)$ es indistinguible de la contribución por parte de $E_k(\omega)$, de forma que el intercambio de los dos últimos índices no afecta el valor del coeficiente, es decir, $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{ijj}^{(2)}$. Esto lleva a introducir el tensor \mathbf{d} , tal que $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$, donde además se contraen los dos últimos índices de la siguiente forma³:

$$\begin{aligned} d_{111} &= d_{11}, \\ d_{122} &= d_{12}, \\ d_{133} &= d_{13}, \\ d_{123} &= d_{132} = d_{14}, \\ d_{113} &= d_{131} = d_{15}, \\ d_{112} &= d_{121} = d_{16}, \dots \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

esto permite reducir el número de elementos del tensor de 27 a 18 independientes, por lo que $\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}$ se puede reescribir como

$$\begin{pmatrix} P_1^{(2)} \\ P_2^{(2)} \\ P_3^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & \chi_{133}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{213}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & \chi_{323}^{(2)} & \chi_{313}^{(2)} & \chi_{312}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_1E_3 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix} \quad (\text{A2.7})$$

$$= 2 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_1E_3 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix}$$

Si la dispersión de $\chi^{(n)}$ también puede ser despreciada, entonces la simetría de permutación en (A2.5), y por tanto en (A2.4), se vuelve independiente de las frecuencias. Consecuentemente, se tiene una relación de simetría entre los diferentes elementos del mismo tensor $\chi^{(n)}$, de forma que $\chi_{i_1 \dots i_n}^{(n)}$ permanece sin cambio cuando los índices Cartesianos son permutados. Esto es conocido como la **conjetura de Kleinman**¹⁴, la cual permite reducir grandemente el número de elementos independientes de $\chi^{(n)}$. Por ejemplo, $\chi^{(2)}$ se reduce de 18 a sólo 10 elementos independientes. Sin embargo, dado que todos los medios son dispersivos, esta conjetura es sólo una buena aproximación cuando las frecuencias involucradas están lejos de resonancia, de forma que la dispersión de $\chi^{(n)}$ es poco significativa y puede ser despreciada.

Por otro lado, teniendo en cuenta que los tensores de susceptibilidad no lineal representan propiedades ópticas del medio, deberían tener ciertas formas de simetría que reflejaran la simetría estructural del material. De esta forma, algunos elementos del tensor serían nulos, y otros estarían relacionados entre sí reduciendo el número total de elementos independientes. En particular, para el tensor de susceptibilidad no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ se tiene lo siguiente. En principio, cada medio tiene una cierta simetría puntual con un grupo de operaciones de simetría $\{\mathbf{S}\}$, bajo las cuales el medio es invariante, y por tanto $\chi^{(n)}$ permanece sin cambio. En el caso de $\chi^{(2)}$, \mathbf{S} es un tensor tridimensional de segundo rango S_{im} . Entonces la invariancia de $\chi^{(2)}$ bajo una operación de simetría está explícitamente descrita por¹

$$(\hat{i} \cdot \mathbf{S}^+) \cdot \chi^{(2)} : (\mathbf{S} \cdot \hat{j})(\mathbf{S} \cdot \hat{k}) = \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (\text{A2.8})$$

Para un medio con un grupo de simetría que consiste de n operaciones de simetría, deberían existir n ecuaciones del tipo de (A2.8). Esto daría igual número de relaciones entre los elementos de $\chi^{(2)}$, aunque sólo unas cuantas serían independientes. Esto permitiría, por tanto, reducir el número de elementos independientes de $\chi^{(2)}$ a sólo unos cuantos. Una consecuencia inmediata de la ecuación (A2.8) es el hecho de que $\chi^{(2)}=0$ en la aproximación dipolar eléctrica para un medio con simetría de inversión. Si \mathbf{S} es la operación de inversión, $\mathbf{S} \cdot \hat{e} = -\hat{e}$, lo que usando (A2.8) da que $\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{ijk}^{(2)} = 0$. Esto explica porque $\chi^{(2)}$ no tiene una contribución dipolar eléctrica para un gas de electrones libres, y en general, no la tiene para un medio centrosimétrico.

Tomando en cuenta, además, el hecho de que en este trabajo se estudiaron principalmente moléculas lineales con simetría de revolución alrededor de su eje z (figura A2.1), y el procedimiento de orientación seguido en este trabajo en la dirección del eje 3, se desprende que los ángulos φ y ψ ya no tienen ningún significado cuando los ejes z y 3 coinciden, que es el hecho ideal después del procedimiento de orientación, y que sólo los elementos zz y zzz de los tensores de polarizabilidades $\alpha^{(1)}$ y $\alpha^{(2)}$ son no nulos (dado que los ejes x y y son equivalentes, además del uso de la conjetura de Kleinman). Esto reduce la matriz de transformación del marco (1,2,3) al marco (x,y,z) a

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\text{sen } \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen } \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (\text{A2.9})$$

la función de distribución $B(\Omega)$ sólo depende ahora de θ , $B(\theta)$, y el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ se convierte en $d\Omega = \frac{1}{2} \text{sen } \theta d\theta$. De igual manera el tensor \mathbf{d} tiene la siguiente forma

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A2.10})$$

con $d_{13}=d_{15}=d_{33}/3$ bajo la conjetura de Kleinman, es decir, un sólo elemento independiente. Sin embargo, en este tipo de materiales, esto último sólo se cumple en el límite de campo de orientación débil, siendo no cierto en general.

Todo lo anterior permite escribir a las susceptibilidades $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) &= NL^{(1)} \alpha_{zz} \int B(\theta) a_{zi}(\theta) a_{zj}(\theta) d\Omega, \\ \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm \omega_2) &= NL^{(2)} \beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm \omega_2) \int B(\theta) a_{zi}(\theta) a_{zj}(\theta) a_{zk}(\theta) d\Omega, \\ \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \pm \omega_2 \pm \omega_3) &= NL^{(3)} \gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \pm \omega_2 \pm \omega_3) \\ &\quad \cdot \int B(\theta) a_{zi}(\theta) a_{zj}(\theta) a_{zk}(\theta) a_{zl}(\theta) d\Omega, \end{aligned} \quad (\text{A2.11})$$

donde $\alpha^{(2)} \equiv \beta$ y $\alpha^{(3)} \equiv \gamma$, las hiperpolarizabilidades de segundo y tercer orden, respectivamente, por convención. Esta ecuación conduce a buscar un desarrollo matemático de la función de distribución $B(\theta)$, antes de tomar en cuenta el aspecto físico dado por la consideración de las interacciones dentro del material, es decir, antes de dar una expresión adecuada de la energía potencial de las moléculas. Este desarrollo matemático también permitirá relacionar el orden inducido en el material por el proceso de orientación (es decir, la no linealidad inducida), con cantidades medibles del sistema, como lo es la absorción lineal.

Usualmente, la función de distribución se desarrolla sobre una base de funciones apropiada, derivada de los polinomios de Legendre. Estos se calculan a partir de la fórmula de Rodriguez:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n \cdot n!} \frac{d^n}{dx^n} \left[(x^2 - 1)^n \right] \quad (\text{A2.12})$$

donde n es un entero, y P_n es entonces un polinomio de orden n . Las expresiones analíticas de los primeros polinomios de Legendre son las siguientes:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, \\ P_1(x) &= x, \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \\ P_4(x) &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3), \end{aligned} \quad (\text{A2.13})$$

como puede observarse, cada polinomio no comprende más que términos de la misma paridad que el orden del polinomio n . Las funciones de la forma $\frac{2n+1}{2} P_n(x)$ forman una base ortonormal en el intervalo $[-1, 1]$, de forma que toda función f continua por pedazos, y con derivada también continua por pedazos, admite un desarrollo en serie de Legendre en dicho intervalo de la forma:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} A_n P_n(x), \quad (\text{A2.14})$$

con $A_n = \int_{-1}^1 f(x) P_n(x) dx$. Lo anterior se puede aplicar a $B(\theta)$, pero dado que esta función está definida entre $[0, \pi]$, entonces, haciendo $\sin \theta d\theta = -d(\cos \theta)$, $B(\theta)$ se puede remplazar por $B(\cos \theta)$, ya definida sobre el intervalo de $[-1, 1]$, admitiendo el desarrollo siguiente:

$$B(\cos \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} A_n P_n(\cos \theta), \quad (\text{A2.15})$$

$$A_n = \int_{-1}^1 B(\cos \theta) P_n(\cos \theta) d(\cos \theta) = \langle P_n \rangle.$$

Los coeficientes A_n , llamados **parámetros de orden** del material, son los valores medios de los polinomios de Legendre $P_n(\cos \theta)$ sobre la distribución orientacional de las moléculas. Este desarrollo permite escribir a las susceptibilidades en términos de tales parámetros. Como ejemplo, se puede calcular $\chi_{11}^{(1)}$ en función de los parámetros de orden utilizando las ecuaciones (A2.11) y (A2.15).

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{(1)}(-\omega; \omega) &= \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{2} \int_{-1}^1 \alpha_{z1}^2(\theta) B(\cos \theta) d(\cos \theta) \\ &= \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{2} \int_{-1}^1 \sin^2 \theta B(\cos \theta) d(\cos \theta) \\ &= \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{2} \int_{-1}^1 (1 - \cos^2 \theta) B(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (\text{A2.16}) \\ &= \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{2} \int_{-1}^1 \left[\frac{2}{3} - \frac{2}{3} P_2(\cos \theta) \right] B(\cos \theta) d(\cos \theta) \\ &= \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{3} (1 - A_2). \end{aligned}$$

Los cálculos para obtener los otros elementos del tensor de susceptibilidad lineal, y los elementos de los tensores de susceptibilidad cuadrática y cúbica, se hacen de la misma forma. Una de las primeras cosas que pueden observarse, es que varios elementos de estos tensores se hacen cero, y que sólo hay elementos no nulos cuando $i=j$, en el caso de $\chi^{(1)}$, y cuando $i=j$ y $k=3$, en el caso de $\chi^{(2)}$ (considerando además la conjetura de Kleinman). Esto ya podía preverse de las consideraciones de simetría hechas un poco antes. Por tanto los coeficientes diferentes de cero son:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{(1)}(-\omega; \omega) &= \chi_{22}^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{3} (1 - A_2), \\ \chi_{33}^{(1)}(-\omega; \omega) &= \frac{NL^{(1)}\alpha_{zz}(-\omega; \omega)}{3} (1 + 2A_2). \end{aligned} \quad (\text{A2.17})$$

$$\begin{aligned}
\chi_{113}^{(2)}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2) &= \chi_{131}^{(2)} = \chi_{311}^{(2)} = \chi_{223}^{(2)} = \chi_{232}^{(2)} = \chi_{322}^{(2)} = 2d_{31} = 2d_{15} \\
&= \frac{NL^{(2)}\beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)}{5}(A_1 - A_3) \\
&= \frac{NL^{(2)}\beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)}{2}(\langle \cos\theta \rangle - \langle \cos^3\theta \rangle), \quad (A2.18) \\
\chi_{333}^{(2)}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2) &= 2d_{33} = \frac{NL^{(2)}\beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)}{2}(3A_1 + 2A_3) \\
&= NL^{(2)}\beta_{zzz}(-\omega_1 \mp \omega_2; \omega_1, \pm\omega_2)\langle \cos^3\theta \rangle.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{111}^{(3)}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \chi_{222}^{(3)} = \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)}{7}\left(\frac{13}{8} - 2A_2 + \frac{A_4}{5}\right), \\
\chi_{1,2}^{(3)} &= \frac{\chi_{1111}^{(3)}}{3}, \\
\chi_{1,3}^{(3)} = \chi_{2,3}^{(3)} &= \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)}{7}\left(\frac{13}{6} + \frac{13A_2}{3} - \frac{4A_4}{5}\right), \\
\chi_{3333}^{(3)}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{NL^{(3)}\gamma_{zzzz}(-\omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)}{7}\left(2 + 4A_2 - \frac{8A_4}{5}\right). \quad (A2.19)
\end{aligned}$$

En esta última ecuación, ij significa toda permutación de los índices $ijij$. De la ecuación (A2.17) se ve claramente que la susceptibilidad lineal sólo depende de $A_2 = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)$, que por esta razón es llamado **parámetro de orden lineal** (también denotado por ρ), y que puede escribirse en términos de las susceptibilidades de la siguiente forma:

$$A_2 = \frac{\chi_{33}^{(1)} - \chi_{11}^{(1)}}{\chi_{33}^{(1)} + 2\chi_{11}^{(1)}}. \quad (A2.20)$$

Por definición, el coeficiente de absorción es proporcional a la parte imaginaria del índice de refracción, siendo a su vez proporcional a la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en medios no magnéticos. Pero la parte imaginaria de la susceptibilidad lineal es proporcional a la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica, lo que da como resultado que el coeficiente de absorción sea proporcional a la parte imaginaria de la susceptibilidad lineal. Esto permite escribir a A_2 como

$$A_2 = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}, \quad (A2.21)$$

donde A_{\parallel} es la absorción de luz polarizada paralelamente al campo eléctrico de orientación (fig. A2.2), es decir, con polarización perpendicular al plano de la muestra, y A_{\perp} es la absorción de luz polarizada perpendicularmente al campo de orientación, es decir, paralela al plano de la muestra, esto da dos posibles polarizaciones como se muestra en la figura A2.2. Si sólo se consideran los efectos orientacionales sobre la absorción, entonces la absorción de luz para una muestra cúbica isotrópica sin orientar, A_0 , es igual a cualquiera de estas dos absorciones por lo que (tomando en cuenta las dos polarizaciones perpendiculares)^{15,16}

$$3A_0 = A_{\parallel} + 2A_{\perp}. \quad (A2.22)$$

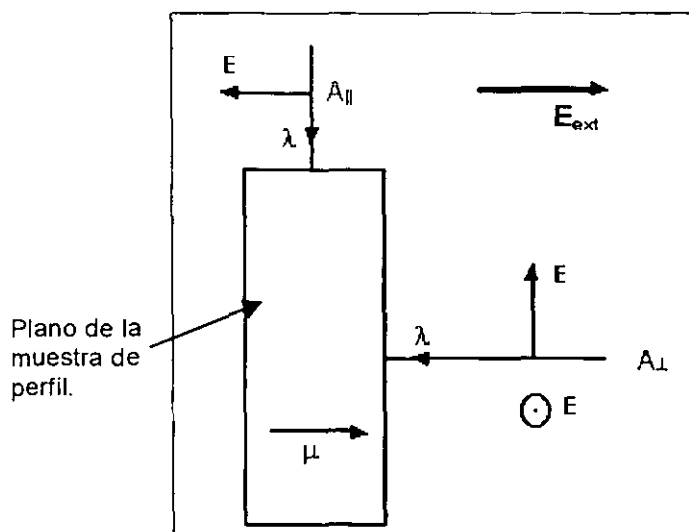


Figura A2.2. Configuraciones posibles de la luz absorbida por la muestra. μ es el momento dipolar de los cromóforos.

Usando las dos últimas ecuaciones, se tiene que el parámetro de orden se puede escribir como

$$A_2 = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}, \quad (\text{A2.23})$$

donde A_{\perp} es entonces la absorción después de aplicar el proceso de orientación a la muestra. Dado que se está considerando la aproximación dipolar eléctrica, y que las moléculas tratadas en este trabajo poseen un fuerte momento dipolar, físicamente puede observarse que, como las moléculas tienden a orientarse perpendiculares al plano de la muestra al aplicarse el campo de orientación, entonces $A_{\perp} < A_0$, ya que la proyección del campo eléctrico externo sobre el momento dipolar de la molécula disminuye. Por lo que A_2 da una estimación indirecta de la no centrosimetría inducida en el material, y por tanto una estimación de la no linealidad, es decir de $\chi^{(2)}$, después del proceso de orientación. También debe mencionarse que la medición experimental de A_2 permite deducir el valor del campo local, usando la ecuación (A2.20), cuando ya se tiene una expresión de la energía potencial de las moléculas (por ejemplo la ecuación (1-22) del Capítulo 1).

Anexo 3. Generación de Segundo Armónico.

En este anexo se mostrará el cálculo de la intensidad del haz de segundo armónico. Este haz es generado por la interacción del haz fundamental con la película no lineal (no centrosimétrica). La propagación del haz armónico, así como la del haz fundamental, en el medio no lineal, está regida por las ecuaciones de Maxwell. El problema consiste en resolver las ecuaciones de propagación en el sistema, que consiste de las interfaces aire/medio-no-lineal/substrato/aire como se muestra en la figura A3.1. El objetivo es calcular la intensidad de la onda armónica en función de la onda fundamental. Primero se verá el caso del modelo simplificado donde se asumen algunas hipótesis que facilitan el cálculo, para enseguida ver el modelo riguroso donde se introducen las correcciones adecuadas a los materiales usados en este trabajo. Por último, se mostrarán las configuraciones de polarización necesarias para medir los coeficientes del tensor d de los materiales estudiados en este trabajo.

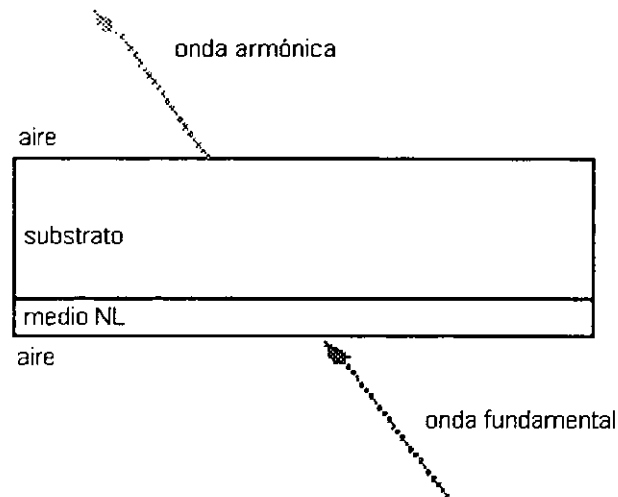


Figura A3.1. Interfaces que intervienen en la generación de segundo armónico.

1. Modelo Simplificado.

Las hipótesis que se asumen en este modelo son:

- **Débil eficiencia de conversión $\omega \rightarrow 2\omega$.** En el caso de películas delgadas, la eficiencia de conversión del fundamental hacia el armónico es muy débil ($<10^{-5}$), de forma que se puede despreciar sin problemas la pérdida de energía del fundamental debida a esta conversión.
- **Ondas planas.** En la aproximación de ondas planas, los campos son de la forma $A(\mathbf{r})e^{j(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$. Esta aproximación supone que no se considera el perfil espacial ni el temporal del haz de segundo armónico, lo que implica una medida relativa a una muestra de referencia.
- **Medio isotrópico y transparente.** El medio se considera isotrópico y no absorbente. Esto es válido para una muestra de referencia, α -quartz, pero introduce errores nada despreciables en el caso donde el haz armónico es fuertemente absorbido por la película no lineal, que es un caso corriente para un haz fundamental de longitud de onda a $1.06 \mu\text{m}$. Las correcciones para este caso se mostrarán en el modelo riguroso.
- **Doble refracción despreciable.** Se despreciarán los fenómenos de doble refracción, es decir, los vectores \mathbf{D} y \mathbf{E} tendrán la misma dirección al propagarse en el medio. En todo caso, ese fenómeno sólo se presenta cuando hay una polarización p introduciendo un error no despreciable, por lo que las correcciones necesarias también se darán en el modelo riguroso.
- **Reflexiones múltiples despreciables.** Dado que en general el coeficiente de reflexión medio-substrato es muy pequeño, las correspondientes al fundamental pueden ser completamente ignoradas. Sin embargo, cuando se hace variar el ángulo de incidencia, las del haz de segundo armónico originan un sistema de franjas de interferencia de paso angular muy pequeño. Afortunadamente, su amplitud es muy pequeña y no introducen un error muy significativo en las medidas, por lo que también pueden ser ignoradas sin problema.

Para calcular la intensidad armónica, $I_{2\omega}$, debe partirse de la ecuación de onda del haz armónico. Esta puede deducirse de las ecuaciones de Maxwell para un medio no lineal, no magnético, considerando ausencia tanto de carga espacial como de corrientes:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E}_{2\omega} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}_{2\omega}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B}_{2\omega} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}_{2\omega}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \mathbf{D}_{2\omega} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B}_{2\omega} &= 0.\end{aligned}\tag{A3.1}$$

El desplazamiento eléctrico, a su vez, está dado por:

$$\mathbf{D}_{2\omega} = \mathbf{E}_{2\omega} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon_{2\omega}\mathbf{E}_{2\omega} + 4\pi\mathbf{P}_{NL},\tag{A3.2}$$

con $\varepsilon_{2\omega} = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(-2\omega; 2\omega)$, y donde \mathbf{P}_{NL} (polarización no lineal) es el término fuente de segundo armónico dado por $\mathbf{P}_{NL}(2\omega) = 2\mathbf{d}(-2\omega; \omega, \omega) : \mathbf{E}_{\omega}(\mathbf{r}, t)\mathbf{E}_{\omega}(\mathbf{r}, t)$, con $\mathbf{E}_{\omega}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\omega}(\mathbf{r})e^{i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$ (segunda hipótesis). De estas dos ecuaciones se tiene que las ecuaciones de propagación del segundo armónico y del fundamental están dadas por

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{2\omega}) + \frac{\varepsilon_{2\omega}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_{2\omega}}{\partial t^2} &= 4\pi \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \mathbf{P}_{NL}, \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{\omega}) + \frac{\varepsilon_{\omega}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_{\omega}}{\partial t^2} &= 4\pi \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \mathbf{P}_{NL}.\end{aligned}\tag{A3.3}$$

Estas expresiones forman un sistema de ecuaciones acopladas, pero dado que la primera hipótesis se cumple para las películas delgadas, entonces sólo es necesario resolver la primera ecuación de (A3.3), que es una ecuación diferencial de segundo orden no homogénea. De esta forma la solución está dada por la suma de una solución de la ecuación homogénea (onda libre) y de una solución particular de la ecuación completa (onda ligada).

La onda ligada resulta de la interacción de la onda fundamental con el medio no lineal. En consecuencia, se propaga en un medio de índice n_{ω} , es decir, el índice de la película en la frecuencia fundamental, por lo que se puede escribir como

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r})e^{i(2\omega t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}, \quad k_1 = \frac{2\omega n_{\omega}}{c}.\tag{A3.4}$$

Por otro lado, la onda libre es la solución de la ecuación homogénea, entonces se propaga en el medio no lineal sin interactuar con él. Esta onda es generada en la interfaz aire/película y se propaga en un medio de índice $n_{2\omega}$, el índice en la frecuencia armónica, por lo que se escribe como

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r})e^{i(2\omega t - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})}, \quad k_2 = \frac{2\omega n_{2\omega}}{c}.\tag{A3.5}$$

Por último, la polarización no lineal puede reescribirse como

$$\mathbf{P}_{NL}e^{2i(\omega t - \mathbf{k}_{\omega} \cdot \mathbf{r})}, \quad k_{\omega} = \frac{\omega n_{\omega}}{c}.\tag{A3.6}$$

Ambas ondas se propagan en el mismo medio, pero no "ven" el mismo índice de refracción. De esta forma se crea un desfase entre estas dos ondas conforme se propagan en el medio no lineal. En el caso particular de incidencia normal, este desfase se escribe como

$$\Delta\phi = (2k_{\omega} - k_{2\omega})e = \frac{2\omega e}{c}(n_{\omega} - n_{2\omega}), \quad (\text{A3.7})$$

donde e es el espesor del medio no lineal. Si este desfase alcanza un valor de π , entonces las dos ondas interfieren destructivamente, lo que provoca una disminución de la intensidad armónica resultante. El espesor para el cual $\Delta\phi = \pi$ es llamado longitud de coherencia, y en incidencia normal es igual a

$$L_c = \frac{\pi c}{2\omega(n_{\omega} - n_{2\omega})}. \quad (\text{A3.8})$$

Cuando el espesor del medio no lineal es muy inferior a L_c , la intensidad armónica es proporcional a e^2 , como se mostrará un poco más adelante. Por tanto, **para realizar un doblador de frecuencia eficaz es necesaria una longitud de coherencia lo más grande posible**, esto implica una débil dispersión de índice entre el fundamental y el armónico. Obviamente, el caso ideal de acuerdo de fase se da cuando L_c es infinita, y entonces $n_{\omega} = n_{2\omega}$. En los cristales no lineales, este acuerdo de fase puede lograrse escogiendo adecuadamente la orientación de sus ejes. En las películas orgánicas no lineales, la fuerte dispersión de índice no permite obtener longitudes de coherencia superiores a la decena de micras. En este caso se utilizan otras técnicas para mejorar la eficiencia de conversión, especialmente en propagación en guías de onda, por ejemplo la elaboración de electrodos en peine¹⁷, o la dispersión de modos¹⁸, etc.

El cálculo de la intensidad armónica consiste en resolver la primera ecuación de (A3.3). La expresión de la onda ligada, \mathbf{E}_1 , en función de la polarización no lineal, \mathbf{P}_{NL} , está dada por la relación¹⁹

$$\mathbf{E}_1 = \frac{1}{n_{\omega}^2 - n_{2\omega}^2} \left(\mathbf{P}_{NL} - \frac{\mathbf{k}_1(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{P}_{NL})}{k_1^2} \right). \quad (\text{A3.9})$$

La relación de \mathbf{E}_1 en función de \mathbf{E}_{ω} puede entonces deducirse de las ecuaciones (A3.6) y (A3.7). Por otro lado, dado que \mathbf{E}_2 satisface una ecuación de onda homogénea clásica, entonces puede calcularse aplicando a las ondas armónicas las ecuaciones de continuidad en la interfaz aire/medio-no-lineal (figura A3.2):

$$\begin{aligned} (E'_{2\omega})_t &= (E_1)_t + (E_2)_t, \\ (B'_{2\omega})_t &= (B_1)_t + (B_2)_t. \end{aligned} \quad (\text{A3.10})$$

La solución de este sistema consiste en eliminar la onda armónica reflejada y en deducir \mathbf{E}_2 en función de \mathbf{E}_1 . De la misma forma, la onda armónica transmitida en el substrato, $\mathbf{E}_{s2\omega}$, se calcula aplicando las condiciones de continuidad en la interfaz medio-no-lineal/substrato (figura A3.3):

$$\begin{aligned} (E_{s2\omega})_t &= (E_1)_t + (E_2)_t, \\ (B_{s2\omega})_t &= (B_1)_t + (B_2)_t. \end{aligned} \quad (\text{A3.11})$$

En este cálculo no se considera la onda ligada generada en la segunda interfaz por la reflexión de la onda fundamental. La solución consiste ahora en eliminar la onda $(\mathbf{E}'_2, \mathbf{B}'_2)$ para obtener una expresión de $\mathbf{E}_{s2\omega}$ en función de \mathbf{E}_1 , y por tanto de \mathbf{E}_{ω} . Hecho lo anterior, basta tomar en cuenta el coeficiente de transmisión substrato/aire, $(t_{2\omega})^{s/a}$, para dar una expresión de la intensidad de segundo armónico:

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2c} |(t_{2\omega})^{s/a} E_{s2\omega}|^2. \quad (\text{A3.12})$$

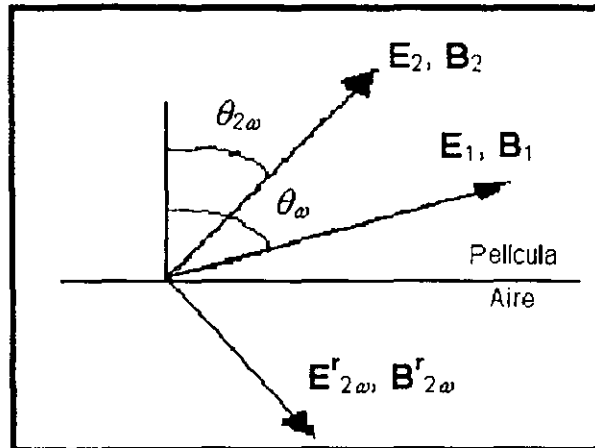


Figura A3.2. Campos armónicos en la interfaz aire/película-no lineal.

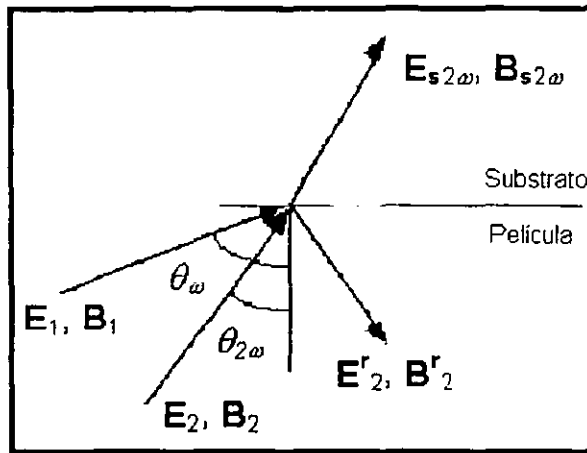


Figura A3.3. Campos armónicos en la interfaz película-no lineal/substrato.

Teniendo en cuenta todo el razonamiento anterior, así como las hipótesis dadas anteriormente, se puede establecer la siguiente expresión para la intensidad armónica²⁰:

$$I_{2\omega} = \frac{t_\omega T_{2\omega} d_{ef}^2 E_\omega^4 \sin^2 \Delta\varphi}{2c(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2}, \quad (\text{A3.13})$$

$$\Delta\varphi = \frac{e2\omega(n_\omega \cos\theta_\omega - n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega})}{c},$$

donde $\Delta\varphi$ es el desfase entre las ondas E_1 y E_2 en incidencia oblicua, t_ω es el coeficiente de transmisión de la onda fundamental en la interfaz aire/película, $T_{2\omega}$ es el pseudo-coeficiente de Fresnel en transmisión de la onda armónica resultante de las condiciones de continuidad en las diferentes interfaces, y d_{ef} es el coeficiente no lineal efectivo que se obtiene de la proyección de \mathbf{P}_{NL} sobre la dirección de E_2 , e_2 :

$$d_{ef} = \frac{\mathbf{P}_{NL} \cdot \mathbf{e}_2}{|\mathbf{E}_\omega|^2}. \quad (\text{A3.14})$$

De la ecuación (A3.13) puede remarcarse lo siguiente.

- $I_{2\omega}$ crece proporcionalmente con el cuadrado de la intensidad del fundamental I_ω^2 .
- La saturación de $I_{2\omega}$ aparece en el término $\frac{\sin^2 \Delta\varphi}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2}$.

- El hecho de que $\Delta\varphi$ dependa del ángulo de incidencia a través de la Ley de Snell en la interfaz aire/película, $\text{sen}\theta_0 = n_\omega \text{sen}\theta_\omega$, causa que, cuando se hace variar el ángulo de incidencia, aparezca un sistema de franjas llamado **franjas de Maker** (figura A3.4). La obtención experimental de este sistema de franjas para una muestra dada, permite determinar el coeficiente no lineal efectivo para una configuración de polarización de los campos armónicos específica, cuando los parámetros e , n_ω , $n_{2\omega}$ y $n_{s2\omega}$ (índice del sustrato a 2ω) son conocidos.

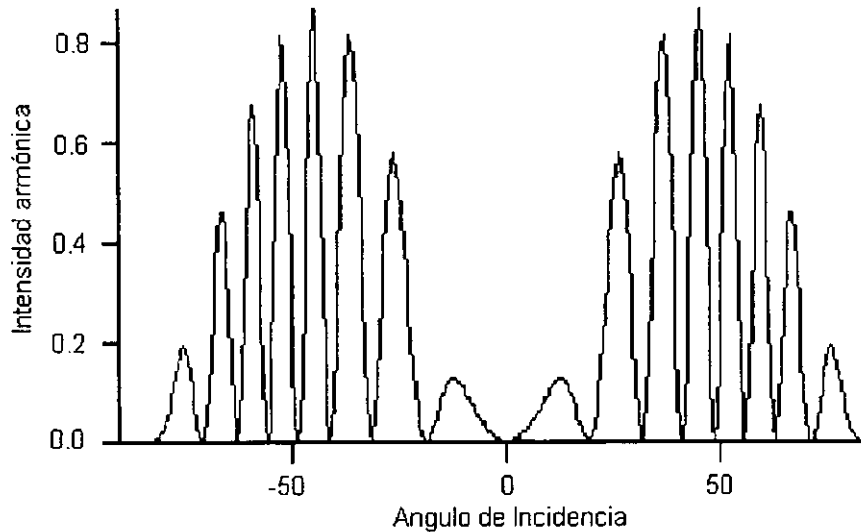


Figura A3.4. Franjas de Maker de un cristal de α -quartz en configuración p-p.

2. Modelo riguroso.

En el caso de películas delgadas con colorantes orgánicos que presentan absorción en el visible, la tercera hipótesis ya no es válida, sobre todo cuando la longitud de onda fundamental es de $1.06 \mu\text{m}$, como es el caso en este trabajo. Por otro lado la birrefringencia creada por la orientación de los cromóforos en la dirección del eje 3, vuelve inválida la cuarta hipótesis. Por tanto, es necesario hacer algunas correcciones al modelo anterior suponiendo, sin embargo, que las otras hipótesis siguen siendo válidas.

La anisotropía de la polarizabilidad microscópica, α , de los cromóforos orgánicos es la responsable de la birrefringencia inducida por la orientación de éstos paralelos al eje 3. Es necesario tomar en cuenta esta birrefringencia tanto para la onda fundamental como para la onda armónica. El índice para una onda polarizada **s** (TE o campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia) es el índice ordinario de la película:

$$n^s = n^o. \quad (\text{A3.15})$$

Para una onda polarizada **p**, el índice se escribe utilizando el elipsoide de índices:

$$n^p = n^o \sqrt{1 + \left(\frac{1}{(n^o)^2} - \frac{1}{(n^e)^2} \right)}. \quad (\text{A3.16})$$

Por tanto, según el caso, los índices n_ω y $n_{2\omega}$ deben ser reemplazados por $(n_\omega)^s$ y $(n_{2\omega})^s$, o por $(n_\omega)^p$ y $(n_{2\omega})^p$, respectivamente. La birrefringencia es el origen del fenómeno de doble refracción que implica que el vector de desplazamiento eléctrico no tiene la misma dirección que el campo eléctrico. Esto también puede verse de la ecuación (A3.2) sabiendo que los valores propios de $\epsilon_{2\omega}$ (tensor de rango 1) no tienen degeneración de

orden 3. La corrección también consiste en reemplazar los ángulos θ_i ($i=\omega, 2\omega, s$) por $\theta_r\gamma_i$, donde γ_i es el ángulo de doble refracción que satisface la siguiente relación:

$$\cos \gamma_i = \frac{n_i^o n_i^e}{n_i^p \sqrt{(n_i^o)^2 + (n_i^e)^2 - (n_i^p)^2}}. \quad (\text{A3.17})$$

Sin embargo, aún en el caso de fuerte birrefringencia, el error observado es menor al 10%¹³.

Por otro lado, para introducir la corrección relacionada a la absorción, basta con utilizar el índice de refracción complejo en las ecuaciones precedentes:

$$n = n' + in''. \quad (\text{A3.18})$$

A diferencia de la birrefringencia, la corrección introducida por la absorción del material sí es bastante importante¹³.

3. Medición de \mathbf{d} .

Dado que la ecuación (A3.9) es válida sin importar la polarización de los haces fundamental y armónico, entonces el cálculo de todos los coeficientes del tensor \mathbf{d} necesitaría, en principio, el estudio de 27 configuraciones diferentes de polarización de los haces. Sin embargo, la simetría de los materiales estudiados en este trabajo (e.g. la conjetura de Kleinman) reduce los elementos de este tensor a sólo tres elementos no nulos (cf. Anexo 2), por lo que bastará considerar sólo tres configuraciones de polarización para caracterizar al material no lineal. Dos de estas configuraciones son la configuración **p-p** y la configuración **s-p**, mostradas en las figuras A3.5 y A3.6, respectivamente.

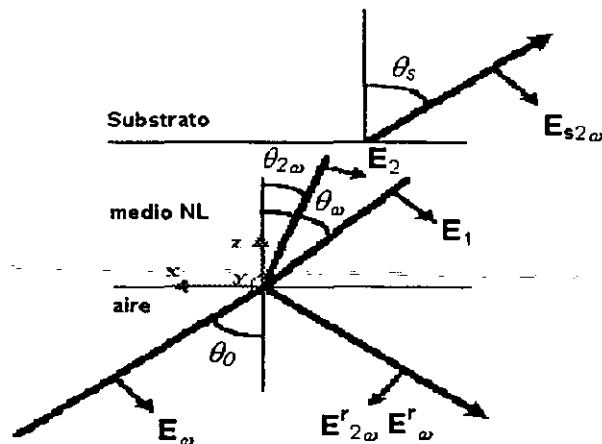


Figura A3.5. Configuración p-p.

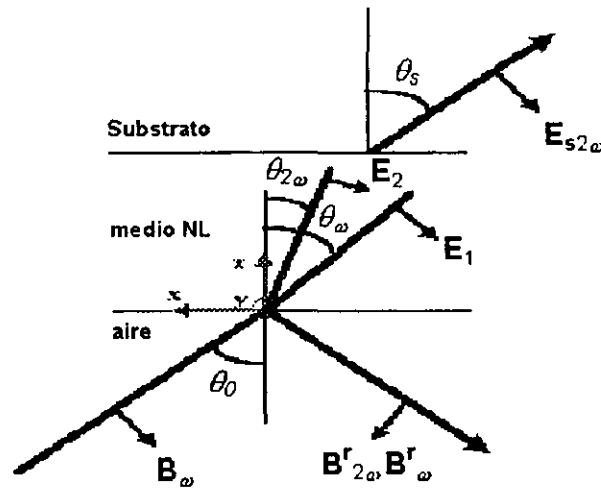


Figura A3.6. Configuración s-p.

Como la intensidad armónica depende del cuadrado de la intensidad fundamental, primero es necesario conocer ésta. Para hacerlo se utiliza un cristal de referencia, de forma que el valor de los coeficientes del tensor \mathbf{d} sea conocido y así se pueda obtener el valor de I_ω . El cristal más comúnmente usado es el cristal α -quartz, su tensor en el marco (1,2,3) de los ejes propios del cristal se escribe como:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A3.19})$$

En configuración **p-p**, y efectuando la rotación alrededor del eje óptico, lo que es igual a elegir (1,2,3)=(z,x,y) (que de hecho es la configuración usada en este trabajo), la polarización \mathbf{P}_{NL} puede ser escrita como:

$$\mathbf{P}_{NL} = 2 \begin{pmatrix} d_{11} \sin 2\theta_\omega \\ 0 \\ -d_{11} \cos 2\theta_\omega \end{pmatrix} E_\omega^2 \quad (\text{A3.20})$$

Entonces, el cálculo del coeficiente no lineal efectivo en configuración **p-p** da como resultado:

$$d_{ef} = 2d_{11} \sin(2\theta_\omega + \theta_{2\omega}) \quad (\text{A3.21})$$

Utilizando como parámetros $n_\omega=1.534$, $n_{2\omega}=1.547$, $e=0.970$ mm, $d_{11}=0.46$ pm/V se obtiene el valor de I_ω necesario para evaluar $I_{2\omega}$ para cualquier otro medio no lineal, en particular para las películas orientadas en este trabajo.

Como se mencionó anteriormente, para los materiales utilizados en este trabajo es necesario utilizar el modelo riguroso, dado que la longitud de onda del haz armónico está situada dentro de la banda de absorción de los colorantes utilizados, y que la orientación de los cromóforos en una dirección privilegiada (eje 3) es responsable de una fuerte birrefringencia (cf. Sección 6, Capítulo 1), que se ve incrementada aún más en la banda de absorción. Para resolver la ecuación de onda armónica (A3.3), tomando en cuenta los términos de corrección, sólo resta conocer la polarización no lineal del material en función de sus coeficientes no lineales. En el caso de las películas orgánicas orientadas según el eje 3, tomando en cuenta las simetrías estructurales, así como las simetrías de permutación, el tensor \mathbf{d} se escribe como:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A3.22})$$

lo que permite escribir a la polarización no lineal, en forma general, como:

$$P_{NL} = 2 \begin{pmatrix} 2d_{15}(E_{\omega})_x(E_{\omega})_z \\ 2d_{15}(E_{\omega})_y(E_{\omega})_z \\ d_{31}((E_{\omega})_x^2 + (E_{\omega})_y^2) + d_{33}(E_{\omega})_z^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A3.23})$$

Para medir los tres coeficientes d_{31} , d_{15} y d_{33} , es necesario elegir tres configuraciones adecuadas de polarización de los haces fundamental y armónico. Por ejemplo, si la onda fundamental se polariza **s**, entonces sólo la componente $(E_{\omega})_y$ es no nula (figura A3.6), y \mathbf{P}_{NL} se escribe como:

$$P_{NL} = 2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{31}(E_{\omega})_y^2 \end{pmatrix}, \quad (\text{A3.24})$$

y el coeficiente no lineal efectivo es

$$d_{ef} = 2d_{31} \sin \theta_{2\omega}. \quad (\text{A3.25})$$

En este caso la onda armónica está polarizada según el eje z, por lo que puede ser analizada con una polarización **p**. Por tanto, la polarización **s-p** permite medir el coeficiente d_{31} .

Ahora, para determinar de forma separada d_{15} , la expresión de \mathbf{P}_{NL} impone, por un lado, proyectar la onda armónica en el plano (x,y), esto es, con una polarización de análisis **s**, y por otro lado que la componente $(E_{\omega})_z$ sea no nula, esto último se logra con una polarización incidente intermedia entre **s** y **p**, y que será denotada por α . Por tanto, la polarización α -**s** permite medir el coeficiente d_{15} .

Por último, es necesario hallar una configuración que permita medir d_{33} . Pero como el eje z no es un eje accesible a los polarizadores, en principio parece imposible medir d_{33} de forma separada. Sin embargo, si primero se miden d_{31} y d_{15} , basta con seleccionar una polarización de la onda armónica con una proyección no nula sobre el eje z, con la única condición de que la componente $(E_{\omega})_z$ de la onda fundamental sea también no nula. De esta forma se puede utilizar la configuración **p-p** para medir d_{33} . El coeficiente efectivo está dado por

$$d_{ef} = 2 \left(2d_{15} \sin \theta_{\omega} \cos \theta_{\omega} \cos \theta_{2\omega} + d_{31} \sin \theta_{2\omega} \cos^2 \theta_{\omega} + d_{33} \sin^2 \theta_{\omega} \sin^2 \theta_{2\omega} \right) \quad (\text{A3.26})$$

De esta forma se puede establecer un algoritmo de medición de los coeficientes no lineales de los materiales estudiados en este trabajo.

1. Se mide I_{ω} con el cristal α -quartz en configuración **p-p**.
2. Se miden de manera separada d_{31} y d_{15} en la muestra en configuraciones **s-p** y **45°-s**, respectivamente.
3. Se mide d_{33} en la muestra en configuración **p-p** con la ayuda de los valores precedentes de d_{31} y d_{15} .

Para hacer el ajuste de las franjas de Maker sobre los coeficientes no lineales d_{31} , d_{15} y d_{33} del material es necesario conocer:

- Los índices real y extraordinario del material (partes real e imaginaria) en las longitudes de onda fundamental y armónica (medidos en elipsometría o con la ayuda de un ajuste del tipo Kramers-Kronig).
- El índice del sustrato en la longitud de onda armónica (Handbook).
- El espesor de la película (medido con un perfilómetro después del proceso de orientación).
- La absorción de la muestra en la longitud de onda armónica (espectro de absorción).

Este trabajo se enfocó, sobre todo, en la medición del coeficiente electro-óptico r_{33} . Por esta razón no se hizo hincapié en la medición sistemática de los coeficientes de d para todas las muestras, además de que en la literatura se halla reportado generalmente sólo uno de los dos, d_{33} o r_{33} , y de que hacerlo hubiese tomado más tiempo. Sin embargo, la aplicación del algoritmo anterior a una muestra de MM52/SiK=1/5 en las tres configuraciones, con los parámetros $(n_o)^\circ=1.592$, $(n_e)^\circ=1.653$, $(n_{2\omega})^\circ=1.565$, $(n_{2\omega})^\circ=1.572$, $n_0=1.56$, $n_{s2\omega}=1.519$, $e=700$ nm, $A_{2\omega}=1.3$, da por resultado $d_{31}=47$ pm/V, $d_{15}=44$ pm/V y $d_{33}=123$ pm/V. Puede notarse que, para esta muestra, la conjetura de Kleinman se cumple de manera aproximada, es decir, $d_{31} \approx d_{15} \approx d_{33}/3$.

Anexo 4. Medición del coeficiente electro-óptico.

Para medir el coeficiente electro-óptico, r_{33} , existen varias técnicas basadas en el principio de la elipsometría, esto es, la medición del índice de refracción del material. En este trabajo se utilizaron principalmente dos técnicas basadas en el análisis de la luz reflejada por la muestra y de la intensidad modulada por la aplicación de un campo eléctrico alterno sobre la muestra: la técnica de Teng^{21,22} y la técnica de reflexión simple¹². Los principios de ambas técnicas serán mostrados en este anexo, así como la conveniencia de usar una u otra.

1. Técnica Teng.

El principio de medida de los coeficientes electro-ópticos por el método Teng se apoya sobre la evaluación de la birrefringencia inducida sobre la película por la aplicación de un campo eléctrico. La película es ubicada entre dos polarizadores cruzados. A su vez la película se encuentra entre dos electrodos, uno semitransparente y otro altamente reflejante, respectivamente. El desfaseamiento relativo entre las componentes s y p de la

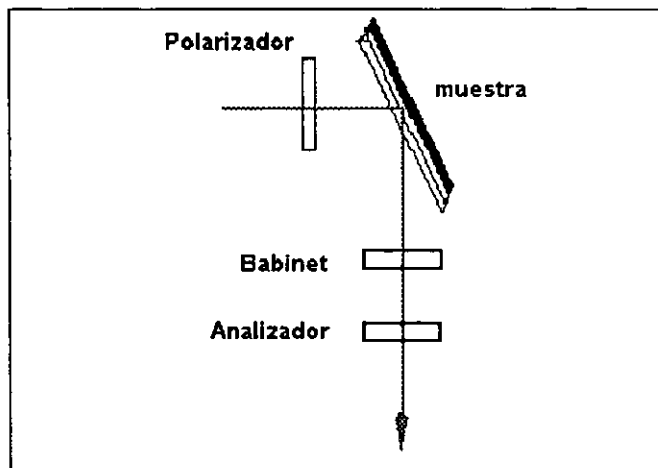


Figura A4.1. Esquema de principio de la técnica Teng.

onda incidente sobre la película puede ajustarse con ayuda de un compensador de fase Babinet-Soleil-Bravais (BSB) (figura A4.1). Por ejemplo, cuando este desfaseamiento es nulo modulo π , y el material es isotrópico ($r_{13}=r_{33}=0$), entonces la intensidad del haz reflejado es nula. Por tanto, toda birrefringencia electro-inducida causará una variación de la intensidad del haz reflejado cuya amplitud dependerá de la fase introducida por el compensador, permitiendo éste entonces la elección del punto de medida de la intensidad.

El principal problema que se encuentra al momento de medir la intensidad reflejada, es la existencia de haces parásitos reflejados sobre las diferentes interfaces de la muestra (figura A4.2). Experimentalmente es posible disminuir el efecto de estos haces parásitos aumentando artificialmente el espesor del sustrato, esto se hace pegando a la muestra una hoja de vidrio de espesor suficiente, es decir, alrededor de 2 mm. Sin embargo, debe tenerse en cuenta el efecto de estos haces, así como la absorción de cada una de las capas que componen la muestra (sustrato, ITO, película no lineal, electrodo reflejante). De manera semejante a lo hecho en el Anexo 3, a continuación se presentará primero un modelo simplificado para después introducir las correcciones necesarias al considerar los haces parásitos y la absorción de las diferentes capas.

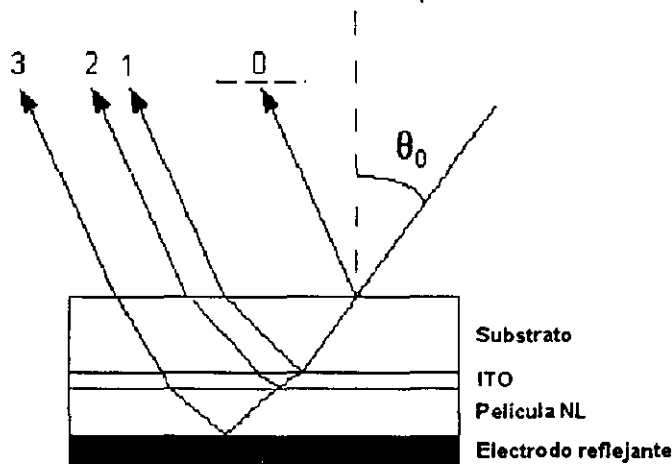


Figura A4.2. Haces reflejados sobre la muestra.

1.1. Modelo Simplificado.

En este modelo se suponen las siguientes hipótesis:

- La reflexión es total sobre el electrodo reflejante, es decir, $r=1$.
- La película no lineal es transparente.
- Se desprecian las reflexiones múltiples (ondas 0, 1 y 2).
- La muestra es un material uniaxial de eje 3.
- La muestra no presenta ningún efecto piezo-eléctrico ni electro-restrictivo.
- La concentración de moléculas no lineales es baja.

Cuando todas estas hipótesis se cumplen, la intensidad de la onda reflejada sobre la muestra se escribe como:

$$I = I_i \sin^2 \frac{\psi_{sp} + \phi_B}{2}, \quad (\text{A4.1})$$

donde ψ_{sp} y ϕ_B son los desfaseamientos entre las ondas s y p de la onda reflejada, debidos a la muestra y al compensador Babinet, respectivamente; I_i es la intensidad incidente

sobre la muestra. El análisis siguiente se basará sobre la consideración de los puntos A ($\psi_{sp} + \phi_B = \pi/2$), B ($\psi_{sp} + \phi_B = 3\pi/2$) y O ($\psi_{sp} + \phi_B = \pi$) marcados en la figura A4.3.

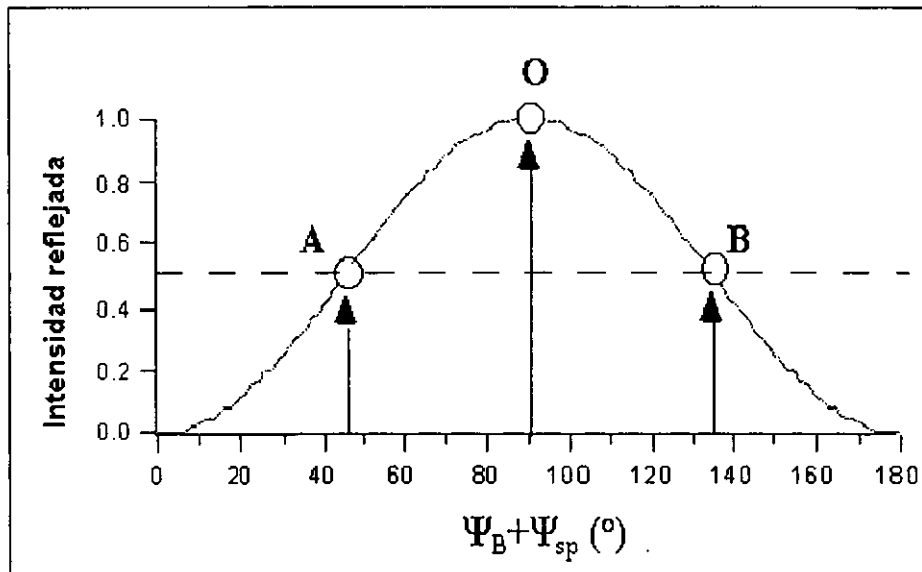


Figura A4.3. Representación gráfica de I con $I/I_0=1$.

En el caso de un material uniaxial de eje 3, el desfase ψ_{sp} puede escribirse como:

$$\psi_{sp} = \frac{4\pi e}{\lambda} \left((n_o^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2} - \frac{n_o}{n_e} (n_e^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2} \right), \quad (\text{A4.2})$$

donde e es el espesor de la película no lineal, λ es la longitud de onda del haz utilizado, n_o y n_e son los índices ordinario y extraordinario de la película que corresponden respectivamente a los ejes 1 y 3, por lo que se pueden escribir como $n_o = n_1$ y $n_e = n_3$. Por otro lado, si las variaciones de los índices, n_o y n_e , son pequeñas comparadas con el índice medio, n , de la película, entonces la modificación del desfase ψ_{sp} debido a la aplicación de un campo de modulación sobre la muestra (proveniente del generador de funciones) se escribe como:

$$\Delta \psi_{sp} = \frac{\partial \psi_{sp}}{\partial n_3} (\Delta n_3 - \Delta n_1), \quad (\text{A4.3})$$

y sacando la derivada se tiene que

$$\Delta \psi_{sp} = \frac{4\pi e \sin^2 \theta_0}{\lambda n (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} (\Delta n_3 - \Delta n_1). \quad (\text{A4.4})$$

Dado que la medida se efectúa sobre la variación de intensidad inducida por $\Delta \psi_{sp}$, entonces es necesario poner una en términos de la otra, esto se hace tomando la ecuación (A4.1), desarrollando en serie, considerando pequeña la variación de índices y normalizando con respecto a la intensidad en el punto O, I_0 :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \text{sen}(\psi_{sp} + \phi_B) \text{sen} \frac{\Delta \psi_{sp}}{2} \approx \frac{\Delta \psi_{sp}}{2} \text{sen}(\psi_{sp} + \phi_B), \quad (\text{A4.5})$$

De esta forma, tomando la medida de $\Delta I/I_0$ (intensidad modulada normalizada) en un punto particular, por ejemplo los puntos A y B de la figura A4.3, se puede calcular fácilmente el valor de $\Delta \psi_{sp}$ de las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}\frac{(\Delta I)_A}{I_0} &= \frac{\Delta \psi_{sp}}{2}, \\ \frac{(\Delta I)_B}{I_0} &= -\frac{\Delta \psi_{sp}}{2}.\end{aligned}\quad (\text{A4.6})$$

Esta ecuación es válida en el caso ideal de que la medida se haga bastante lejos de la banda de absorción del cromóforo, que la onda 0 pueda ser eliminada, que el electrodo reflejante sea bastante espeso (al menos de 0.1 micras), y que el índice de la película no lineal sea cercano al del electrodo transparente. Es claro que todas estas exigencias no se cumplen fácilmente en los materiales usados en este trabajo, sobre todo la última. Debido a esto, el análisis de las medidas $\Delta I/I_0$ necesita un modelo más completo que tome en cuenta el hecho de que todo lo anterior no siempre puede cumplirse. Este modelo más riguroso se presentará a continuación.

1.2. Modelo Riguroso²¹

En el cálculo de la reflectividad total de la muestra, en este modelo se toman en cuenta la existencia de las ondas 0, 1 y 2, así como la absorción y la birrefringencia de las películas de ITO, del polímero no lineal y del oro (electrodo reflejante). Sin embargo, siguen sin tomarse en cuenta efectos piezo-eléctricos o electro-restrictivos.

Si r^s y r^p son los coeficientes de reflexión de las ondas incidentes s y p , entonces la intensidad reflejada después del analizador puede escribirse como:

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{|r^s - r^p e^{i\phi_B}|^2}{4}.\quad (\text{A4.7})$$

Utilizando las ecuaciones de Fresnel en cada interfaz, así como la ecuación de Rouard para el cálculo de los coeficientes en un apilamiento de tres capas, se obtienen los diferentes coeficientes de reflexión del sistema:

$$\begin{aligned}k_{z,j}^s &= \frac{2\pi}{\lambda} [n_{j,o}^2 - \text{sen}^2 \theta_0], \\ k_{z,j}^p &= \frac{2\pi}{\lambda} \left[n_{j,o}^2 - \frac{n_{j,o}^2}{n_{j,e}^2} \text{sen}^2 \theta_0 \right], \\ \psi_j^{s,p} &= 2k_{z,j}^{s,p} e_j, \\ r_{j,j+1}^s &= \frac{k_{z,j}^s - k_{z,j+1}^s}{k_{z,j}^s + k_{z,j+1}^s}, \\ r_{j,j+1}^p &= \frac{\frac{k_{z,j}^s}{n_{j,e}^2} - \frac{k_{z,j+1}^s}{n_{j+1,e}^2}}{\frac{k_{z,j}^s}{n_{j,e}^2} + \frac{k_{z,j+1}^s}{n_{j+1,e}^2}}, \\ r_{j,j+2}^{s,p} &= \frac{r_{j,j+1}^{s,p} + r_{j+1,j+2}^{s,p} e^{-i\psi_j^{s,p}}}{1 + r_{j,j+1}^{s,p} r_{j+1,j+2}^{s,p} e^{-i\psi_j^{s,p}}},\end{aligned}\quad (\text{A4.8})$$

donde los índices de refracción se toman complejos para considerar los efectos de absorción y $j=0,1,2,3$. Esto significa que, al tomar en cuenta la absorción y la birrefringencia de la película no lineal, los índices se escriben como

$$\begin{aligned} n'_o &= n'_1 = n_1 + i\delta_1, \\ n'_e &= n'_3 = n_3 + i\delta_3. \end{aligned} \quad (\text{A4.9})$$

Tomando en cuenta lo anterior, en el cálculo riguroso de $\Delta I/I_o$ se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\Delta I}{I_o} = \frac{1}{|r^s|^2 + |r^p|^2} \left(\begin{aligned} &|r^s|^2 + |r^p|^2 - 2|r^s||r^p|\cos(\psi_{sp} + \phi_B) \\ &-|r'^s|^2 - |r'^p|^2 + 2|r'^s||r'^p|\cos(\psi'_{sp} + \phi_B) \end{aligned} \right), \quad (\text{A4.10})$$

donde $r^{s,p}$ y ψ'_{sp} se deducen de los índices de la película modificados por las variaciones electro-inducidas:

$$\begin{aligned} n'_o &= n'_1 = n_1 + \Delta n_1 + i(\delta_1 + \Delta\delta_1), \\ n'_e &= n'_3 = n_3 + \Delta n_3 + i(\delta_3 + \Delta\delta_3). \end{aligned} \quad (\text{A4.11})$$

De acuerdo a las dos fórmulas anteriores, la medida de $\Delta I/I_o$ en un sólo punto ($\psi_{sp} + \phi_B$), no permite la deducción de Δn_1 y $\Delta\delta_1$. Es necesario hacer dos medidas al menos. Pero en el caso de una película débilmente absorbente ($\Delta\delta_1 \ll \Delta n_1$), y despreciando las reflexiones múltiples, así como las pérdidas del electrodo reflejante, puede mostrarse, en un desarrollo a primer orden con respecto a las partes real e imaginaria de $\Delta\psi_{sp}$ (escribiendo $\Delta\psi_{sp} = \Delta\psi^r_{sp} - \Delta\psi^i_{sp}$), que:

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta I)_A}{I_o} &= \frac{\Delta\psi^r_{sp} + \Delta\psi^i_{sp}}{2}, \\ \frac{(\Delta I)_B}{I_o} &= -\frac{\Delta\psi^r_{sp} - \Delta\psi^i_{sp}}{2}, \\ \frac{(\Delta I)_O}{I_o} &= \frac{\Delta\psi^i_{sp}}{2}. \end{aligned} \quad (\text{A4.12})$$

En este caso es posible deducir $\Delta\psi^r_{sp}$ y $\Delta\psi^i_{sp}$ por la suma y la diferencia de las modulaciones relativas en A y B (o de manera redundante para $\Delta\psi^i_{sp}$, una medida en O):

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta I)_A}{I_o} + \frac{(\Delta I)_B}{I_o} &= \Delta\psi^i_{sp}, \\ \frac{(\Delta I)_A}{I_o} - \frac{(\Delta I)_B}{I_o} &= \Delta\psi^r_{sp}, \\ \frac{(\Delta I)_O}{I_o} &= \frac{\Delta\psi^i_{sp}}{2}. \end{aligned} \quad (\text{A4.13})$$

Todo esto muestra el interés de tomar los puntos A, B y O como puntos de medida de $\Delta I/I_o$. La figura A2.4 muestra la representación gráfica de la intensidad relativa en los puntos A, B y O en función del ángulo de incidencia, calculado a partir del modelo simplificado (ecuaciones A4.1-5), para una muestra de $MM52/SiK=1/5$. De esta figura puede observarse la simetría de las medidas en A y B y que la medida en O es todo el tiempo nula en dicho modelo. Para mostrar los efectos sobre $\Delta I/I_o$ de los tres principales fenómenos parásitos en el modelo riguroso (reflexiones múltiples especialmente en el caso de la inserción de películas "sello" entre el polímero y los electrodos o entre el ITO y el polímero, la absorción de las diferentes capas y la birrefringencia de la película no lineal) se tomarán también tales puntos de medida de la intensidad relativa. Las siguientes conclusiones sobre la influencia de estos fenómenos están basadas en el análisis de

simulaciones hechas con los parámetros correspondientes a una muestra MM52/SiK=1/5¹³.

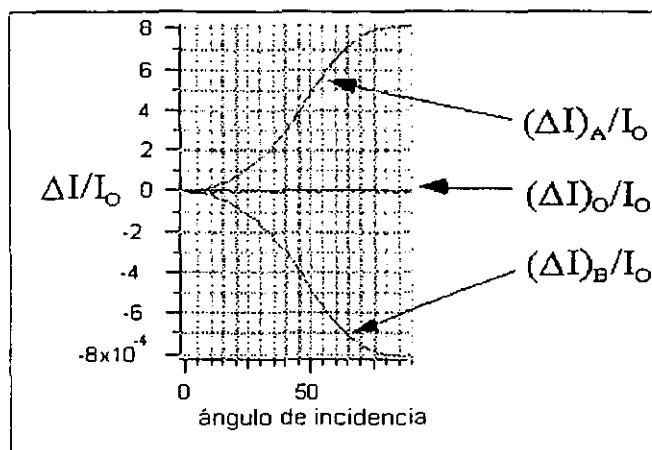


Figura A4.4. $\Delta I/I_0$ en función del ángulo de incidencia para una muestra de MM52/SiK=1/5.

Reflexiones múltiples.

De forma clara, las ondas reflejadas 1 y 2 deben su existencia al desacuerdo de índice que existe entre el substrato, la película de ITO y el polímero. Dado que el índice del ITO está próximo a 2 y que el del polímero está comprendido entre 1.5 y 1.7 en general (dependiendo del cromóforo utilizado y la longitud de onda de medida), la amplitud de la onda reflejada 3 se ve afectada por efectos de interferencia con las ondas 1 y 2, y dado que el espesor de la capa de ITO es mucho más pequeño que el del polímero (25 nm contra $\approx 1 \mu\text{m}$ de la película no lineal) la interferencia que predomina es la que se da entre las ondas 2 y 3. La introducción de estos efectos de interferencia en el cálculo de la intensidad relativa muestra la aparición de un efecto de interferencia destructiva sobre I_0 a 55° de incidencia, que repercute a su vez sobre la intensidad modulada $(\Delta I)_0$ en dicho ángulo. La simetría de las modulaciones en A y B se conserva pero se puede alcanzar un error de hasta el 20% al aplicar el modelo simplificado, sobre todo alrededor de 55° . Esto permite concluir sobre la conveniencia de hacer las medidas a ángulos pequeños ($<30^\circ$) para minimizar el error debido a las reflexiones múltiples.

Absorción.

Por otro lado, la influencia de la absorción sobre la reflectividad es enorme, sobre todo la de la película polimérica y la del electrodo reflejante. Es la parte más difícil de introducir en el tratamiento teórico de las curvas experimentales, puesto que el contraste de las interferencias entre los haces 1, 2 y 3 depende de la amplitud relativa de las tres ondas. En el caso de una absorción pequeña de todas las capas, la onda 3 tiene una amplitud mucho más fuerte que las ondas 1 y 2, y el contraste interferencial es muy débil (alrededor del 3%). Pero en el caso donde la absorción de la película no lineal permite reequilibrar la amplitud entre las ondas 2 y 3, el contraste interferencial puede distorsionar de forma importante las curvas de la intensidad reflejada y de las intensidades moduladas. A continuación se muestra el análisis de la influencia de la absorción de los diferentes medios. La influencia de la absorción en general sobre la intensidad modulada por la aplicación del campo alterno sobre la muestra, puede ser observada sobre la figura A4.5. Sin embargo, las variaciones inducidas por la absorción pueden causar aún mayores deformaciones de las curvas.

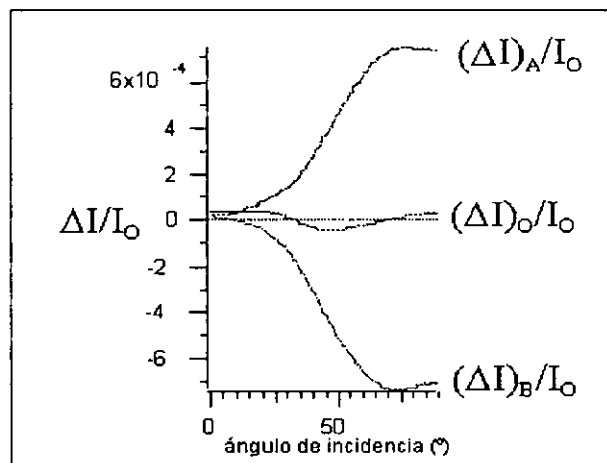


Figura A4.5. Influencia en general de la absorción sobre la reflectividad modulada de la muestra.

a) Absorción del ITO.

Debido al espesor tan pequeño del ITO, aun cuando presente una fuerte absorción la variación de I_0 es de sólo alrededor del 3% y modifica muy poco las curvas de modulación.

b) Absorción de la película no lineal.

Este es el caso más crítico. Cuando la película polimérica es fuertemente absorbente ($\alpha=1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, que para una película de 1200 nm de espesor corresponde a una absorbancia de 0.8, caso muy común en medidas hechas dentro de la banda de absorción del cromóforo) la distorsión de las curvas de modulación es espectacular, esto se explica debido al contraste interferencial presente de 80%, de hecho no se observa ya ninguna simetría entre las curvas A y B. En este caso, la medida a un ángulo fijo puede incluir errores enormes por lo que se impone la necesidad de un barrido angular.

En el caso de medidas en pie de banda, donde el coeficiente de absorción aún es importante (3000 cm^{-1}), la distorsión de las modulaciones es menor y se conserva una cierta simetría. Sin embargo, de todas formas es recomendable hacer un barrido angular.

Por último, en el caso donde la absorción de la película no lineal es muy débil ($\alpha=450 \text{ cm}^{-1}$, con un contraste interferencial de sólo 5%), el efecto de ésta es despreciable y sólo deben tomarse en cuenta los efectos debidos a las reflexiones múltiples pudiendo hacer las mediciones a un ángulo fijo.

c) Absorción del electrodo reflejante.

Este caso también puede afectar enormemente la forma de las curvas de modulación. La calidad, así como el espesor, del electrodo puede influir sobre el contraste interferencial. Para un electrodo delgado (5 nm) y parcialmente reflejante (reflectividad media de 35%) con un polímero transparente, la intensidad reflejada tiene un contraste de 30% y las modulaciones no son en absoluto simétricas. Por lo tanto, **en el caso de una medida hecha fuera de la banda de absorción del cromóforo, cualquier asimetría de las curvas A y B es debida a la calidad del electrodo reflejante, ya sea debido a la pureza del oro o a su espesor.**

Birrefringencia de la película no lineal.

La orientación de las moléculas según el eje 3 puede inducir birrefringencias que van desde 5×10^{-2} y hasta 10^{-1} . La distorsión de las curvas es pequeña. Este fenómeno puede considerarse como un efecto menor ya que el error cometido para medidas realizadas a ángulo fijo es de alrededor del 10%.

Películas "sello".

Estas películas de MTEOS se insertan entre la película no lineal y el electrodo, o entre el ITO y el polímero, para evitar cortocircuitos durante el proceso de orientación de las moléculas. El desacuerdo de índice, así como la eventual absorción de estas películas, entraña un riesgo de distorsión de las intensidades reflejada y modulada, al introducir, por ejemplo, haces parásitos suplementarios. En el caso de una película "sello" de $1 \mu\text{m}$ de espesor, insertada entre el ITO y el polímero, puede observarse la aparición de un segundo ángulo donde aparece interferencia destructiva (25°), además de aquel inducido por el polímero (55°). Este segundo efecto es debido a la interferencia destructiva entre el haz 3 y el haz reflejado por la película de MTEOS. También aparece una fuerte distorsión de las curvas de modulación, lo que vuelve la medida delicada. Sin embargo, resulta posible reducir a la mitad el espesor de la película "sello" sin provocar cortocircuitos durante el proceso de orientación. En este caso, tomando las medidas a un ángulo de 35° es posible adaptar el modelo simplificado para el cálculo de las variaciones de índice.

En conclusión, en el caso de una medida hecha fuera de la banda de absorción del cromóforo ($\lambda=831 \text{ nm}$ es suficiente para los cromóforos estudiados), el situarse a ángulos de incidencia pequeños, aunque se tenga una señal de modulación más débil, permite evitar la mayor parte de los problemas ligados a las reflexiones parásitas debidas a los desacuerdos de índice de las diferentes capas de la muestra, incluyendo a las películas "sello". El principal problema proviene de la calidad del electrodo reflejante, ya que el espesor inadecuado, o la poca pureza del material, provoca fuerte distorsión y pérdida de simetría de las curvas de modulación. Por tanto, es preferible depositar electrodos de al menos 50 nm de oro, de plata o de aluminio puro para evitar todo error de medida y poder aplicar el modelo simplificado sin problemas.

1.3. Aplicación al cálculo de los coeficientes electro-ópticos.

La medida de los coeficientes electro-ópticos de una película previamente orientada se deduce de las variaciones de índice dadas por:

$$\begin{aligned}\Delta n_1 &\approx \frac{1}{2} n^3 r_{13} E_{ap} = \frac{1}{2} n^3 r_{13} \frac{V}{e}, \\ \Delta n_3 &\approx \frac{1}{2} n^3 r_{33} E_{ap} = \frac{1}{2} n^3 r_{33} \frac{V}{e},\end{aligned}\tag{A4.14}$$

donde E_{ap} y V son el campo eléctrico y el voltaje aplicados a la muestra, respectivamente. De esta forma, la ecuación (A4.4) se convierte en:

$$\Delta \psi_{sp} = \frac{-2\pi n^2 \text{sen}^2 \theta_0}{\lambda (n^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{3/2}} (r_{33} - \bar{r}_{13}) V.\tag{A4.15}$$

En el caso donde las variaciones de índice son debidas a un efecto electro-óptico puramente electrónico, suponiendo que las simetrías de Kleinman son válidas (λ fuera de la banda de absorción), y que la concentración molecular es baja (de esta forma se desprecian las interacciones intermoleculares), entonces $r_{33}=3r_{13}$, y la ecuación anterior se convierte en:

$$\Delta\psi_{sp} = \frac{4\pi n^2 \sin^2 \theta_0}{3\lambda(n^2 - \sin^2 \theta_0)^{3/2}} r_{33} V = Ar_{33}. \quad (\text{A4.16})$$

Considerando el modelo simplificado, y tomando la ecuación (A4.6) se tiene que el valor del coeficiente electro-óptico r_{33} está dado por:

$$r_{33} = \frac{(\Delta I)_A - (\Delta I)_B}{I_0 A}. \quad (\text{A4.17})$$

Por tanto, el procedimiento experimental de medición de r_{33} consiste en la búsqueda de los puntos A, B y O sobre la intensidad reflejada de la muestra, y medir en cada uno de ellos la intensidad modulada, checando que, de acuerdo a la figura A4.4, la intensidad modulada en el punto O sea cero o cercana a cero. No debe olvidarse que $(\Delta I)_B$ siempre es negativa, pero el lock-in entrega sólo valores positivos, por lo que (A4.17) se convierte en una suma de los valores experimentales que siempre son positivos.

2. Técnica de Reflexión Simple¹².

2.1. Principio.

Aún cuando la Técnica Teng es muy simple, la necesidad de un compensador Soleil-Babinet la vuelve una técnica muy cara dado el costo del mismo (alrededor de 5000 USD). Debido a esto se buscó otra técnica igual de simple y que, además, no tuviera necesidad de este compensador. Esta técnica es la de Reflexión Simple desarrollada por Didier Riehl durante el trabajo de su tesis doctoral¹². Su principio de funcionamiento se basa en el uso de los haces parásitos que precisamente afectan a la Técnica Teng. En lugar de suprimir estos haces, se hace uso de ellos (sobre todo del haz 0) para medir las variaciones de índice (y eventualmente de absorción) electro-inducidas. Como se vió en la técnica Teng, el espesor del electrodo reflejante es mayor a 50 nm para disminuir el contraste interferencial entre los haces 1, 2 y 3. Sin embargo, durante un barrido angular (0-90°), las variaciones de desfase entre estos haces son pequeñas y sólo dan lugar a una o dos franjas de interferencia. Por el contrario, la interferencia entre los haces 0 y 3 da lugar a franjas de paso muy pequeño debido al gran espesor del substrato (1 mm). La simplicidad del método consiste en la posibilidad de considerar que para variaciones angulares pequeñas, los coeficientes de reflexión (r^s y r^p) del apilamiento de capas se mantienen constantes. De esta forma, bastará medir la reflectividad de la muestra en un pequeño barrido angular para cada una de las polarizaciones (s y p), para poder deducir las variaciones de índice (de espesor o de absorción) Δn_1 y Δn_3 . Sin embargo, al igual que para la técnica anterior, el contraste interferencial condiciona la amplitud de la reflectividad modulada por la aplicación sobre la muestra del campo alterno proveniente del generador de funciones. Para tener un contraste consecuente con esta técnica (suponiendo la película no absorbente), es necesario un electrodo más delgado. En la figura A4.6 se muestran las franjas de interferencia obtenidas para electrodos de oro de espesor decreciente (100-10 nm). De esta figura puede concluirse que es necesario reducir el espesor del electrodo para tener contrastes significativos. Para los objetivos de este trabajo se utilizaron electrodos de oro con espesores entre 10 y 25 nm.

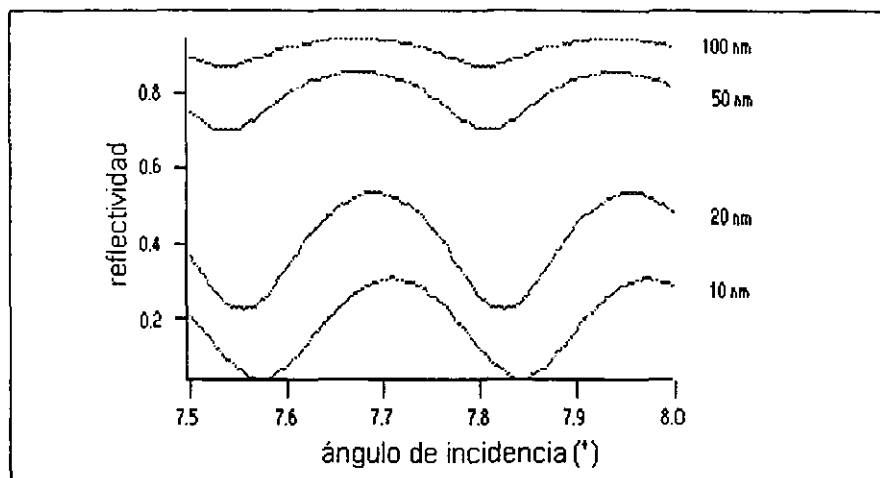


Figura A4.6. Influencia del espesor del electrodo de oro sobre el contraste de las franjas de interferencia entre las ondas 0 y 3. La reflectividad está dada en configuración s sin tomar en cuenta el espesor de la película-no-lineal.

Como se hizo tanto en el anexo 4, como para la técnica Teng, a continuación se presentarán los modelos simplificado y riguroso de esta técnica.

2.2. Modelo Simplificado.

Al igual que en la técnica Teng, en la Reflexión Simple no se consideran las reflexiones parásitas sobre las interfaces substrato/ITO e ITO/película-no-lineal, lo que resulta en el análisis únicamente de la interferencia entre las ondas 0 y 3. De igual forma no se consideran la absorción del polímero (y por tanto, tampoco la electro-absorción), ni eventuales efectos piezo-eléctricos. La medición se hace en polarización s midiendo sobre todo la intensidad modulada en los puntos A (interferencia destructiva entre 0 y 3), B, C (interferencia constructiva entre 0 y 3) y D de la curva de reflectividad de la figura A4.7. En esta figura se muestra también la modulación de la reflectividad en el caso de una variación de índice ordinaria de 3×10^{-4} . Puede observarse que la modulación en A y C es nula, mientras que es máxima en los puntos B y D. Esto corresponde al hecho de que la intensidad modulada está a primer orden en Δn_o , es decir, es proporcional a la derivada de la reflectividad.

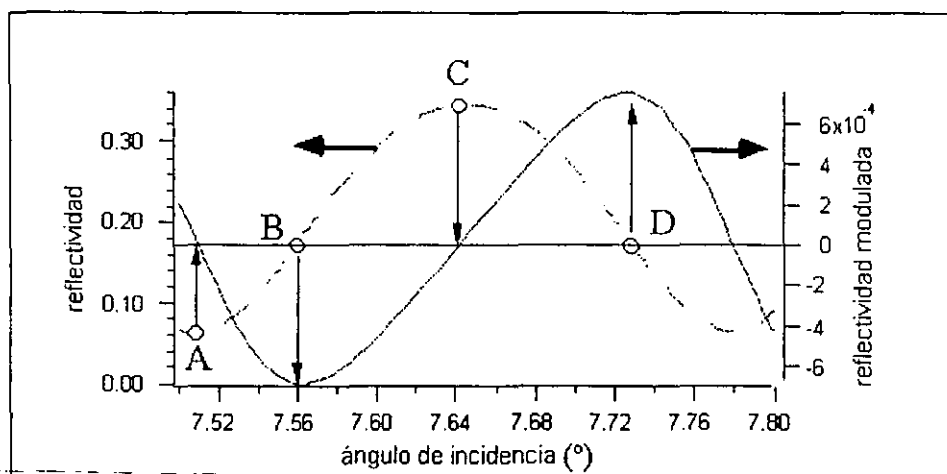


Figura A4.7. Modelo simplificado. Reflectividad teórica en polarización s de una muestra de MM52/SiK=1/7.

En el formalismo simplificado, en polarización **s**, el desfaseamiento entre las ondas 0 y 3 se escribe como:

$$\Delta\varphi_s = \frac{[(\Delta I)_B - (\Delta I)_D]}{I_C - I_A} \quad (\text{A4.18})$$

En el caso de variaciones de índice pequeñas se tiene también que:

$$\Delta\varphi_s = \frac{4\pi e}{\lambda} \frac{n\Delta n_o}{(n^2 - \text{sen}^2 \theta_i)^{3/2}} \quad (\text{A4.19})$$

De estas dos ecuaciones la variación de índice ordinario se escribe como:

$$\Delta n_o = \frac{\lambda}{4\pi e} \frac{(n^2 - \text{sen}^2 \theta_i)^{3/2}}{n} \frac{(\Delta I)_B - (\Delta I)_D}{I_C - I_A} \quad (\text{A4.20})$$

En el caso de una película débilmente absorbente, las partes real e imaginaria de la variación de índice ordinario se escriben como:

$$\begin{aligned} \Delta n_o^r &= \frac{\lambda}{4\pi e} \frac{(n^2 - \text{sen}^2 \theta_i)^{3/2}}{n} \frac{(\Delta I)_B - (\Delta I)_D}{I_C - I_A}, \\ \Delta n_o^i &= \frac{\lambda}{4\pi e} \frac{(n^2 - \text{sen}^2 \theta_i)^{3/2}}{n} \frac{(\Delta I)_A - (\Delta I)_C}{I_C - I_A}. \end{aligned} \quad (\text{A4.21})$$

De esta ecuación se tiene que las partes real e imaginaria del coeficiente electro-óptico se escriben como (considerando que $\Delta n_e = 3\Delta n_o$):

$$\begin{aligned} r_{33}^r &= \frac{2e}{n^3 V} \Delta n_o^r = \frac{6e}{n^3 V} \Delta n_o^r = \frac{3\lambda}{2} \frac{(n^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{3/2}}{\pi V n^4} \frac{(\Delta I)_B - (\Delta I)_D}{I_C - I_A}, \\ r_{33}^i &= \frac{2e}{n^3 V} \Delta n_o^i = \frac{6e}{n^3 V} \Delta n_o^i = \frac{3\lambda}{2} \frac{(n^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{3/2}}{\pi V n^4} \frac{(\Delta I)_A - (\Delta I)_C}{I_C - I_A}. \end{aligned} \quad (\text{A4.22})$$

2.3. Modelo Riguroso.

El modelo riguroso de establece a partir de las ecuaciones (A4.8) de la misma forma que para la técnica Teng. El objetivo es calcular el coeficiente de reflexión global del conjunto de capas para la polarización **s**, teniendo en cuenta cada una de las capas (substrato/ITO/película-no-lineal/oro). En este cálculo se utilizan las siguientes relaciones para las intensidades reflejada y modulada:

$$\begin{aligned} \frac{I_r}{I_i} &= |r^s|^2, \\ \frac{\Delta I_r}{I_i} &= |r^s|^2 - |r'^s|^2, \end{aligned} \quad (\text{A4.23})$$

donde I_r e I_i son las intensidades reflejada e incidente, respectivamente.

De igual forma que para la técnica Teng, se hará un análisis sumario de la influencia de los efectos parásitos (reflexiones múltiples, absorción) sobre las curvas de reflectividad. Como muestra la figura A4.6, la curva de reflectividad modulada tiene un valor medio nulo. Sin embargo, esta simetría se ve afectada experimentalmente por los efectos parásitos, afectando a su vez la validez de las ecuaciones (A4.20-22). Por otro lado, no se tomará en cuenta el error introducido por la birrefringencia dado que este es de alrededor del 1% y se pierde en la incertidumbre experimental. Al igual que para la técnica Teng las siguientes conclusiones están basadas en el análisis de simulaciones

hechas con los parámetros correspondientes a una muestra MM52/SiK=1/5¹³, el único cambio es el considerar un espesor de 10 nm para el electrodo de oro.

Reflexiones múltiples.

Es sobre todo la reflexión debida a la película de ITO la que debe tomarse en cuenta, ya que causa que la curva de reflectividad no tenga un valor medio nulo, además de provocar un corrimiento en las dos curvas que afecta la relación de derivada entre las intensidades modulada y reflejada. Esto causa una sobrestimación del 10% en el cálculo de la modulación de índice.

Absorción.

El error introducido por la absorción del ITO es insignificante, al igual que en la técnica Teng, es principalmente la absorción de la película no lineal la que influye sobre los espectros de reflectividad. Esta causa que ambas curvas presenten una forma más sinusoidal e introduce un desfaseamiento entre ellas, por lo que la señal modulada es no nula en los puntos A y C. En el caso de una película fuertemente absorbente ($\alpha=1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) se introduce una subestimación del 10% al aplicar el modelo simplificado, para una película más o menos absorbente ($\alpha=3000 \text{ cm}^{-1}$) la subestimación es de sólo 5%. En ambos casos se presenta una compensación de la sobrestimación introducida por la reflexión del ITO. Por otro lado, para un caso de electro-absorción pura ($\alpha=0 \text{ cm}^{-1}$), y sin considerar la reflexión del ITO, se presenta una oposición de fase en las dos curvas, aunque se sigue utilizando la ecuación (A2.21) para el cálculo de $\Delta n'_o$. Esta oposición disminuye ligeramente si se considera una película fuertemente absorbente y se toma en cuenta la reflexión del ITO, y el error introducido es del 10% si se aplica el modelo simplificado.

2.4. Medida de los coeficientes electro-ópticos.

La medida en polarización **s** permite deducir Δn_1 , mientras que la hecha en polarización **p** proporciona Δn_3 . Sin embargo, la influencia de Δn_3 se nota sólo a incidencias lejanas de la incidencia normal dado que interviene la proyección de la polarización sobre el eje 3. Pero en este caso, el paso de las franjas de interferencia se hace menor. De hecho, más allá de 30-40°, este paso es inferior a una décima de grado como se muestra en la figura A4.8. Debido a esto, la medida pierde mucha precisión puesto que el paso mínimo de desplazamiento de los motores es de 1/100. **La solución a este problema consiste en, ya sea utilizar un motor con una resolución angular más fina (1/1000 de grado), o en disminuir el espesor del sustrato. En este trabajo se escogió la segunda solución, por lo que el depósito de las películas no lineales se hizo sobre sustratos de ITO y vidrio más delgados (se utilizaron porta-objetos para microscopio de 0.4 mm de espesor sobre las que se depositó por evaporación una capa de 25 nm de ITO). Esto causó que el paso de las franjas se hiciera dos veces más grande, permitiendo medir 18 puntos por periodo angular a una incidencia de 40° contra 7 con un sustrato con mayor espesor.**

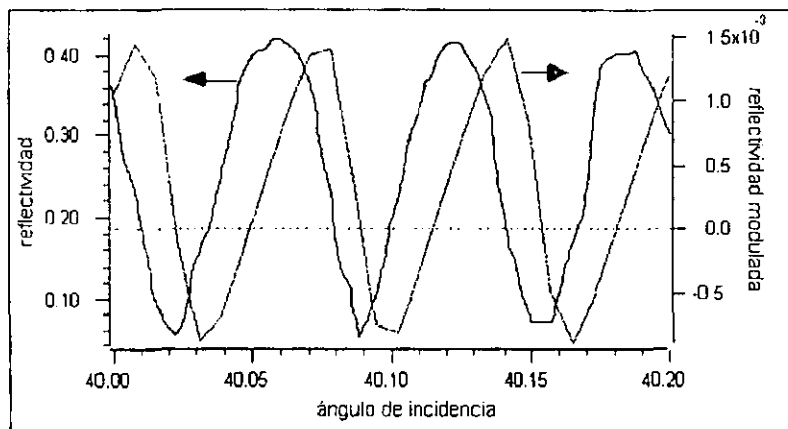


Figura A4.8. Reflectividad a una incidencia de 40° (polarización s) con un sustrato de 1 mm.

De esta forma se puede medir Δn_3 (conociendo de antemano Δn_1 midiendo en polarización s) con una medida en polarización p. El único problema que subsiste es que la intensidad del haz reflejado es menor con respecto a una medida en polarización s, esto causa que también la intensidad modulada sea menor.

De todo lo anterior se puede concluir que esta técnica tiene la ventaja de un montaje más simple, además de permitir una medida rápida de Δn_1 y Δn_3 cuando se tiene un sustrato delgado. Sin embargo, esta técnica es muy sensible a cualquier modificación de la naturaleza del sustrato (índice o espesor), lo que impide su uso en medidas in situ de los coeficientes electro-ópticos durante el proceso de orientación de las moléculas, dado que la dilatación térmica del sustrato repercute directamente sobre el paso de las franjas y afecta la medida. Principalmente por esta razón, esta técnica se utilizó sólo para medir los coeficientes electro-ópticos después del proceso de orientación, que se efectuó mediante la técnica Corona. Por el contrario, la técnica Teng se utilizó para medidas in situ de r_{33} durante el proceso de orientación, dado que además se utilizaron electrodos más gruesos en este caso.

2.5. Ejemplos de ajuste.

Las figuras A4.9 y A4.10 muestran el ajuste al modelo teórico de dos espectros experimentales correspondientes a muestras orientadas conteniendo

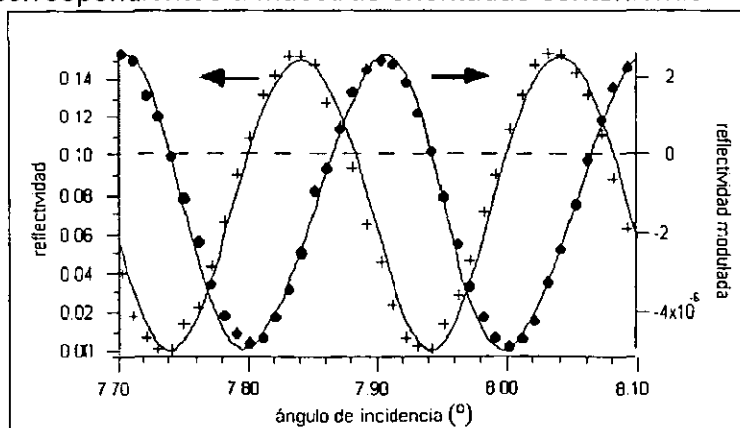


Figura A4.9. Ajuste de los espectros de reflectividad de una película de $\text{DANS/SiK}=1/2$ en polarización s.

cromóforos diferentes y espesores diferentes, tanto de la película no lineal como del electrodo de oro. Los espesores se midieron de manera independiente en un profilómetro. La muestra con DANS es de $6 \mu\text{m}$ con una absorbancia de 0.1, mientras que la muestra con MM52 tiene un espesor de $1.2 \mu\text{m}$ con una absorbancia de 5×10^{-3} . Para obtener un fuerte contraste de reflexión, en el caso de la muestra gruesa, se colocó un electrodo delgado, mientras que para la muestra delgada el electrodo fue casi 5 veces más grueso. Los ajustes de los espectros en polarización *s* permiten deducir Δn_o con las ecuaciones (A4.21), y de ahí r_{33} mediante la ecuación (A4.22). Para el DANS se obtuvo un valor de r_{33} de 8 pm/V a 633 nm y para el MM52 el valor fue de 21 pm/V a 831 nm . Por otro lado, las figuras A4.11 y A4.12 muestran el ajuste al modelo teórico de los espectros en polarizaciones *s* y *p* correspondientes a una muestra orientada de $\text{DR1/SiK}=1/5$ depositada sobre un substrato delgado de $0.4 \mu\text{m}$. Estos ajustes dan un valor para r_{13} de 3.7 pm/V y para r_{33} de 12 pm/V a 633 nm . Esto da una relación esperada de $r_{33} \approx 3r_{13}$.

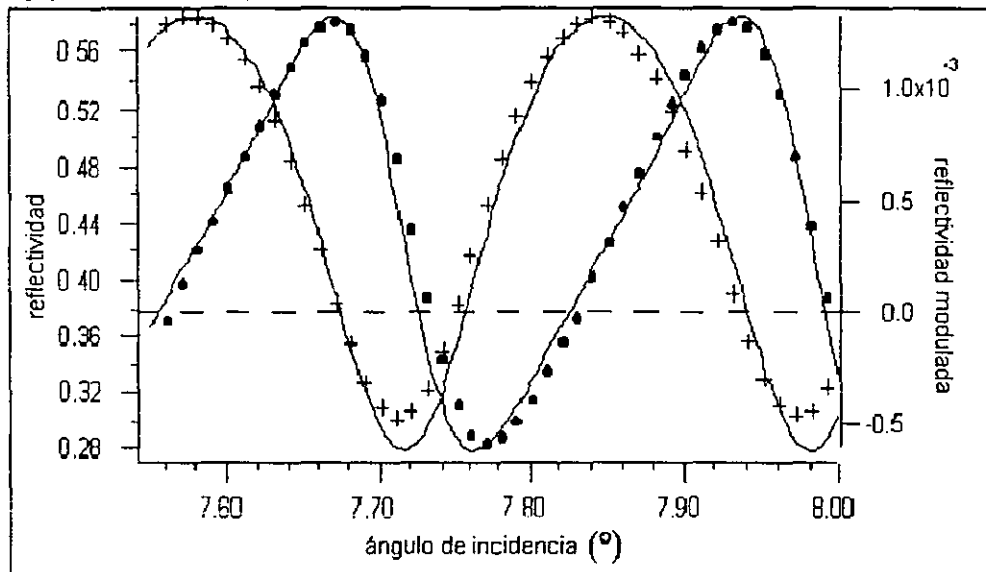


Figura A4.10. Ajuste de los espectros de reflectividad de una película de $\text{MM52/SiK}=1/5$ en polarización *s*.

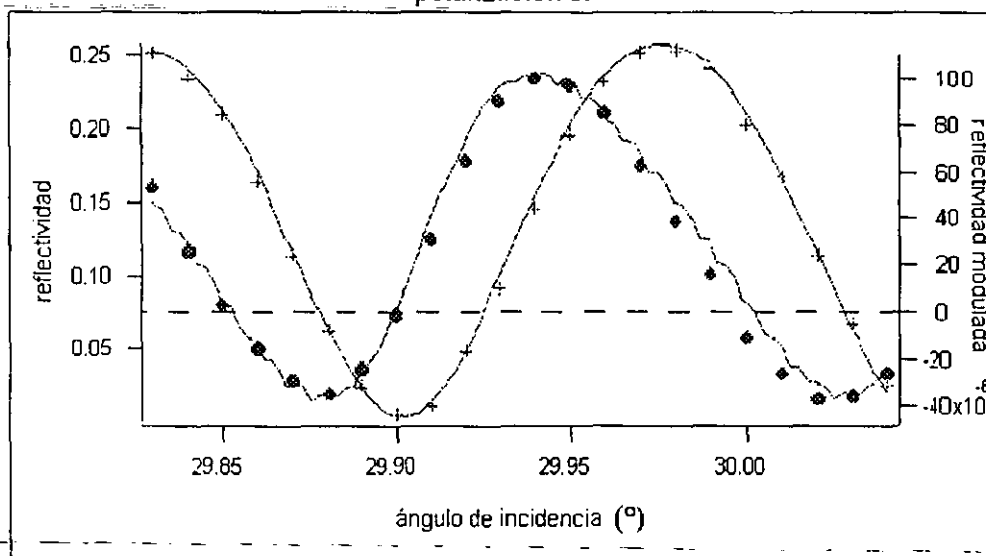


Figura A4.11. Ajuste de los espectros de reflectividad de una película de $\text{DR1/SiK}=1/5$ en polarización *s*.

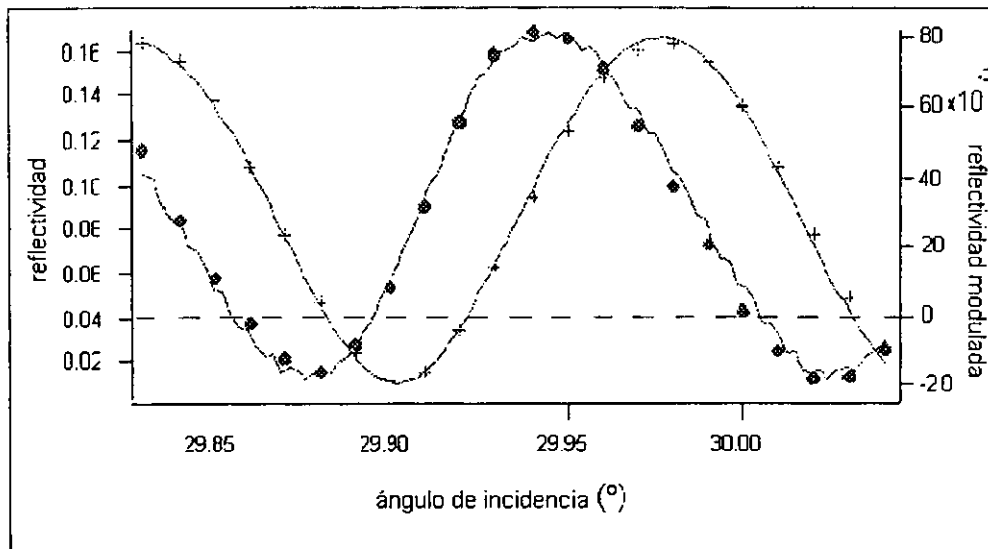


Figura A4.12. Ajuste de los espectros de reflectividad de una película de DR1/SiK=1/5 en polarización p.

Anexo 5. Artículo.

Este artículo está próximo a aparecer en la revista Optics Communications una vez que las correcciones sugeridas por el referee, ya introducidas en esta versión, sean revisadas por él.

¹ Y. R. Shen. "The principles of nonlinear optics". John Wiley & sons, New York, 1984.

² L. D. Landau, E. M. Lifshitz. "Electrodynamics in continuous media". Pergamon Press, New York, 1960, p. 252.

³ Luis de la Peña. "Introducción a la mecánica cuántica". Fondo de Cultura Económica, 1991.

⁴ R. K. Pathria. "Statistical Mechanics". Butterworth-Heinemann, 1996.

⁵ C. Kittel. "Introduction to solid state physics". Wiley, New York, 1976.

⁶ L. Onsager. J. A. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).

⁷ Y. Shuto, M. Amano, T. Kaino. SPIE 1560, 184 (1991).

⁸ J. Zyss. "Molecular nonlinear optics. Materials, physics and devices". Academic Press, inc., 1994.

⁹ P. N. Prasad, D. J. Williams. "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers". John Wiley & sons, New York, 1991.

¹⁰ J. Griffiths. "Colour and constitution of organic molecules". Academic Press Inc. 1976.

¹¹ J. A. Reyes-Esqueda. "Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante en las propiedades ópticas de monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y de geles de SiO₂ dopados con Rodamina B". Tesis de Licenciatura, UNAM, 1996.

¹² D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1996.

¹³ B. Darracq. "Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1999.

¹⁴ D. A. Kleinman. Phys. Rev. 126 (6), 1977 (1962).

¹⁵ R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, C. G. Willson. J. Opt. Soc. Am. B 7 (7), 1239 (1990).

¹⁶ M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes. J. Opt. Soc. Am. B 6 (4), 733 (1989).

¹⁷ D. B. Anderson, J. T. Boyd. Appl. Phys. Lett. 19 (8), 266 (1971).

¹⁸ B. F. Levine, C. G. Bethea, R. A. Logan. Appl. Phys. Lett. 26 (7), 375 (1975).

¹⁹ P. S. Pershan. Progress in Optics, vol. V, chap. II, Nonlinear Optics, ed. Wolf, 1965.

²⁰ J. Jerphagnon, S. K. Kurtz. J. Appl. Opt. 41 (4), 1667 (1970).

²¹ C. C. Teng, H. T. Man. Appl. Phys. Lett. 56, 1734 (1990).

²² Y. Lévy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P. A. Chollet, G. Gacret, F. Kajzar. Mol. Cryst. Sci. Technol.- Sec. B: Nonlinear Optics 4, 1 (1993).

Effect of chromophore-chromophore electrostatic interactions in the NLO response of functionalized organic-inorganic sol-gel materials.+

J. Reyes-Esqueda^{1,2}, B. Darracq¹, J. García-Macedo², M. Canva¹, M. Blanchard-Desce³, F. Chaput⁴, K. Lahlil⁴, J.P. Boilot⁴, A. Brun¹ and Y. Lévy¹

¹ Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique
Centre National de la Recherche Scientifique – CNRS UMR 8501
Université d'Orsay-Paris XI, BP 147, 91403 Orsay Cedex, France

² Departamento de Estado Sólido, Instituto de Física – UNAM, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán.
04510, México, D.F., México.

³ Département de Chimie
Centre National de la Recherche Scientifique – CNRS UMR 8640
Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

⁴ Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
Centre National de la Recherche Scientifique – CNRS UMR 7643
École Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

Abstract.

In the last years, important non-linear optical results on sol-gel and polymeric materials have been reported, with values comparable to those found in crystals. These new materials contain push-pull chromophores either incorporated as guest in a high T_g polymeric matrix (doped polymers) or grafted onto the polymeric matrix. These systems present several advantages, however they require significant improvement at the molecular level - by designing optimized chromophores with very large molecular figure of merit, specific to each application targeted. Besides, it was recently stated in polymers that the chromophore-chromophore electrostatic interactions, which are dependent of chromophore concentration, have a strong effect into their non-linear optical properties. This has not been explored at all in sol-gel systems. In this work, the sol-gel route was used to prepare *hybrid organic-inorganic thin films* with different NLO chromophores grafted into the skeleton matrix. Combining a molecular engineering strategy for getting a larger molecular figure of merit and by controlling the intermolecular dipole-dipole interactions through both: the tuning of the push-pull chromophore concentration and the control of TEOS (Tetraethoxysilane) concentration, we have obtained a r_{33} coefficient around 15 pm/V at 633 nm for the classical DR1 azo-chromophore and a r_{33} around 50 pm/V at 831 nm for a new optimized chromophore structure.

PACS: 42.65; 42.65K; 42.70N; 78.20J; 81.40T

Keywords: chromophore, sol-gel, doped polymer, electro-optic, absorption, integrated optics, ...

+: Work supported by DGAPA UNAM IN 103199, and CONACYT 34582-E.

1. Introduction.

Recently, studies of non-linear optical effects has been focused into the field of organic polymeric materials because of its large potential efficiencies, its high malleability (allowing to this kind of materials to adopt a very wide variety of shapes), and its very low cost of fabrication. All these advantages have caused a great development of both active and passive optic components in the field of optical data storage and telecommunications^{1,2,3,4,5,6}.

The main feature of these new kind of non-linear materials is the incorporation of organic active molecules into a passive polymeric matrix. This incorporation is normally made in two ways. In one of them, the organic molecule is incorporated as a guest in the polymer (doped polymer) with the resulting loading limitation and aggregation problems. In the other one, the molecule is grafted or covalently attached into the structural skeleton of the matrix (functionalized polymer). This second way allows increasing the molecular concentration.

The organic active molecules normally incorporated into a polymeric matrix to obtain second order non-linear responses are those called push-pull chromophores, because due to their shape they have the presence in each extreme of a donor and an acceptor groups, respectively. This class of molecules have a distinctive figure of merit given as $\mu\beta/MW$, where μ is the dipole moment, β is the first hyperpolarizability and MW the chromophore molecular weight. The external electric orientation of these molecules allows obtain a non-centrosymmetric material that can be useful for applications in integrated optics, such as optical modulation⁷. According to this, most of people have directed their efforts to improve the design of new chromophores with very high β -values in order to increase the materials nonlinear coefficient magnitude^{8,9}.

However, several authors have shown^{6,8-10} that the chromophore concentration in a polymer matrix plays a role extremely important in the magnitude of these non-linear properties. Dalton and co-workers explained how chromophore-chromophore electrostatic interactions limit the optical non-linear maximum value that it can be achieved in electric-field poling experiments. Using London theory¹¹ for modeling intermolecular interactions between spherical shaped chromophores, the poling-induced electro-optic (E.O.) coefficient can be calculated with good approximation and it is proportional to:

$$r_{33} \propto \left(\frac{\mu\beta}{MW} \right) [1 - L^2(W/kT)] E_p, \quad [1]$$

where E_p is the poling field, k is the Boltzmann constant, T is the poling temperature, L is the first order Langevin function ($L(x) = \coth(x) - 1/x$) and W is the potential energy of the chromophore dipolar moment that can be written as the sum of three terms, namely, the orientation force (interaction between permanent dipoles), the induction force (interaction between induced dipoles), and the dispersion force¹¹:

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

where R is the average distance between chromophores, α is the polarizability, and I is the ionization potential.

Although all this previous work supposes essentially spherical shaped particles, under some considerations it can be applied to Disperse Red 1 (DR1) as Dalton *et al.* show in their work⁸.

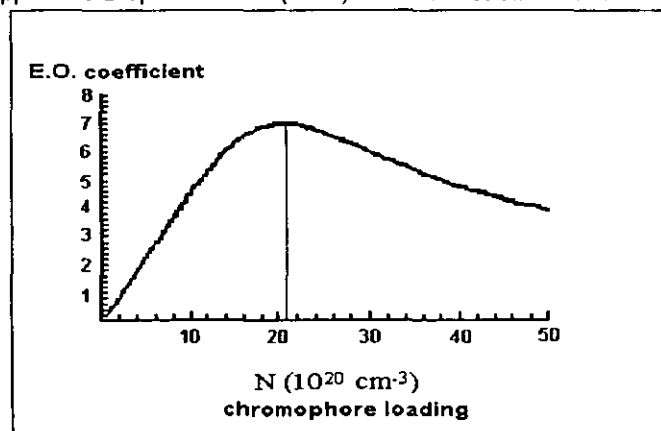


Figure 1. Theoretical variation of electro-optic coefficient relative to chromophore loading (number density).

The most important conclusion of taking into account the intermolecular interactions is the theoretical variation of the electro-optic coefficient relative to chromophore loading as it is illustrated in Figure 1. This

variation was experimentally corroborated in polymers by Dalton *et al.*⁸, and as it is shown in the figure, the competition between chromophore-electric field and chromophore-chromophore electrostatic interactions leads to a maximum in the graphs of the electro-optic coefficient versus chromophore number density.

By the other way, parallel to the polymer development, another chemical route has shown non-linear results as important as those obtained in polymers. This route is the sol-gel process that was mainly used at the beginning in laser applications research^{12,13} due to its very low fabrication temperature, which permit to introduce several organic compounds without decomposition^{14,15}.

As in polymers, non-linear optical (NLO) chromophores can be incorporated into the inorganic sol-gel matrix as a dopant or as side-chain units. This last way allowed to increase the molecular concentration and to enhance the temporal stability of the second-order optical non-linearities^{16,17,18}, but it also increased the aggregation problems. This fact means a limitation in the non-linear signal because of the intermolecular interactions introduced with the molecular aggregation.

For other purposes, like the development of photorefractive sol-gel materials, a charge-transporting unit had to be introduced as well. This unit was normally chosen to be the carbazole molecule (K) and it could also be attached to the sol-gel silicon skeleton. Collaterally, but as a very important consequence, the introduction of this Si-K unit meant the disappearance of aggregation problems, because the carbazole agents act as screeners for the electrostatic interaction between non-linear chromophores^{18,19} [Figure 2]. This fact allowed increase the NLO molecule concentration furthermore, avoiding aggregation effects. This can happen for any other kind of molecules inside the sol-gel matrix, for example this occurs for the crosslinking agent TEOS (tetraethoxysilane), as it will be shown in this work for the classical NLO chromophore DR1.

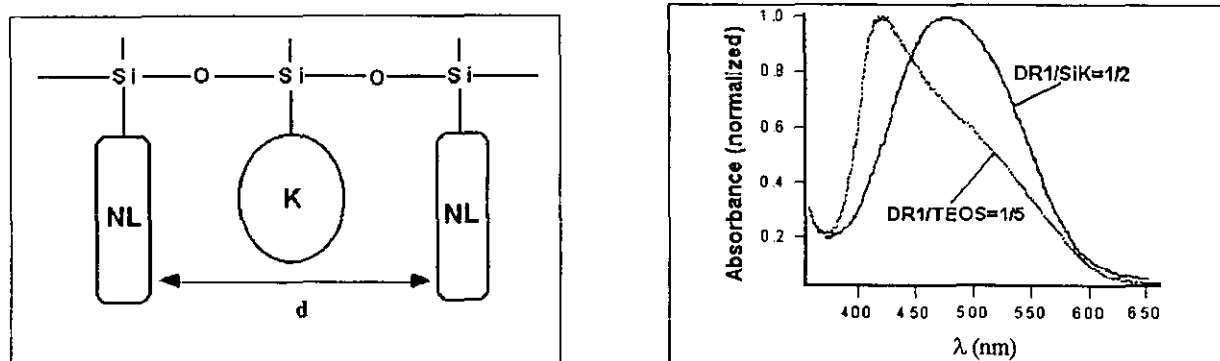


Figure 2. The carbazole units act as spacer between the NLO chromophore thus reducing their mutual interactions. Their effect on the absorption spectra is quite clear (see material preparation part for nomenclature).

In this work, the sol-gel method was used to prepare *hybrid organic-inorganic thin films* with different NLO chromophores grafted into the skeleton matrix. We will show how by combining a molecular engineering strategy in order to get larger molecular figures of merit, and controlling the intermolecular dipole-dipole interactions, we obtained a r_{33} coefficient around 15 pm/V at 633 nm with the classical DR1 azo-chromophore. The dipole-dipole interactions are controlled via both tuning the push-pull chromophore concentration (by incorporation of screening carbazole moieties in high concentration), and controlling the TEOS (Tetraethoxysilane) concentration. Similarly, we obtain a r_{33} around 50 pm/V at 831 nm (out of the main absorption) for a new optimized chromophore structure. For another new molecule with a large figure of merit, $\mu\beta$, and a high polarizability, α , we also show how the molecular interactions can inhibit completely the second order response of the correspondent functionalized sol-gel material.

2. Experimental.

The molecular engineering and the sample preparation have been previously reported^{18,20,21}. Two new push-pull chromophores, thereafter referred as MM42 and MM52, were prepared from its corresponding polyenal via a direct Konevenagel condensation, followed by acidic deprotection of the THP protecting group²⁰. The polyenals used in the synthesis were obtained from the generic protected aldehyde via a protocol based upon vinylic extensions²⁰. The crude compounds were purified by column chromatography on silica gel and characterized by NMR and mass spectroscopy. The molecular precursors were prepared by reacting carbazole-9-carbonyl chloride with 3-aminopropyltriethoxysilane, yielding the charge-transporter precursor SiK, and by reacting the chromophores bearing free hydroxyl groups with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane yielding the push-pull NLO precursors SiDR1, SiMM42 and SiMM52¹⁸. To prepare coating solutions, the modified silanes in this way were copolymerized with tetraethoxysilane (TEOS) used as crosslinking agent as follows: The hydrolysis of these groups was made by adding acidulated water (pH=1) to the solution using tetrahydrofuran

(THF) as a common solvent. The molar ratio for this is $(\text{SiDR1}+\text{SiK}+\text{TEOS}): \text{H}_2\text{O}:\text{THF}=1:28:47^{16}$. After 2 hrs of hydrolysis, a little amount of pyridine is incorporated in order to neutralize the acidity of the solution and then to promote the condensation reactions. The solution is filtered (45 μm) before depositing the samples by spin-coating¹⁶. The TEOS concentration was controlled with respect to the SiDR1+SiK concentration. In this case, this last was fixed in the ratio SiDR1:SiK=1:5 and the TEOS concentration was varied into the range $(\text{SiDR1}+\text{SiK}):\text{TEOS}=1:1, 3:1, 4:1, 6:1, 10:1$ and $\infty:1$ (this last means no pure TEOS at all). In the same way, the NLO chromophore concentration was modulated with respect to the SiK concentration. The relative composition to the TEOS agent was fixed as $(\text{SiNLO}+\text{SiK}):\text{TEOS}=6:1$, and the SiNLO:SiK compositions were 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:10 and 1:20 for DR1 and MM52 molecules, and 1:2, 1:10 and 1:20 for the MM42 one. Films of around 1 μm in thickness were made by spin-coating on several substrates. To study linear absorption, the films were deposited on glass substrates. To study Second Harmonic Generation (SHG) and to measure the electro-optic coefficient r_{33} , they were deposited on indium tin oxide (ITO)-covered glass substrates. After the preparation, the films were dried at 120 °C during 1 hr under vacuum, and then the solvent was evaporated by a thermal treatment at 120 °C during 15 hr. To measure the highest electro-optic coefficient an additional metallic electrode was deposited on the film sample side, immediately after the poling process.

The linear absorption was measured using an OMA spectrograph. The nonlinear optical properties were induced by the orientation of the NLO groups in the sol-gel film by a single-point Corona poling technique (needle-surface distance=12 mm, voltage=+6 kV, poling temperature=120 °C). The SHG signal was carried out with a diode-pumped Nd:YAG laser operating at 1064 nm. The relaxation behavior was studied by monitoring the decay of the SHG signal as a function of time, at 120 °C without applied field. The Pockels coefficient was measured by the simple reflection technique¹⁷ at 633 nm and 831 nm using a He-Ne laser and a diode laser, respectively. The absorption spectra for each NLO chromophore after thin film preparation are shown in figure 3. The microscopic features for these molecules are shown in table 1.

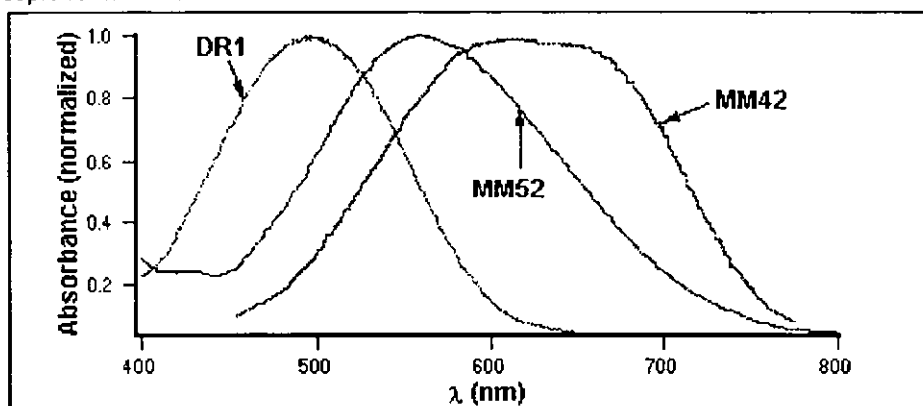


Figure 3. NLO chromophores (DR1, MM42 and MM52) doped sol-gel absorption spectra.

	$(0)^{[\text{EOAM}]}$ (10^{-24} esu)	$\beta(0)^{[\text{EFISH}]}$ (10^{-30} esu)	$\mu^*(\text{D})$
DR1	38	47	8.7
MM52	50	320	10
MM42	75	300	8.6

Table 1. Microscopic features of NLO molecules studied in a poor polar environment.

*- Calculated using Guggenheim²²-Debye²³ formula.

3. Results and discussion.

3.1. Linear Absorption.

The absorption spectra for the different TEOS concentrations showed that the amount of TEOS inside the films did not affect the DR1 concentration as long as the absorbance was the same for all the samples studied.

In the case of DR1 concentration, as this was increased, a blue shift of the maximum absorption was observed. This effect is shown in figure 4 for the DR1 normalized spectra. This shift can be attributed to dipole-dipole interactions leading to multimetric association of chromophores²⁴. One way to explain this shift is as follows: the light-induced dipolar field of every chromophore, at any given chromophore site (each one treated as a point dipole), points always parallel, but opposite to, the external field, correspondent to the illuminating circularly-polarized-light, that is parallel to the surface of the film. This means that the local field, at any chromophore site, is always smaller than the external field²⁵. As a consequence, the frequencies of the normal

modes of the system are always blue-shifted with respect to the resonance frequency of an isolated chromophore²⁵. The shift increases when the chromophore-concentration increases since the packing of the light-induced dipoles becomes more compact as the concentration becomes higher, then becoming smaller the local field. This minimum-energy packing is a kind of H-aggregation with parallel chains of induced-dipoles stacked one on top of the other (figure 5).

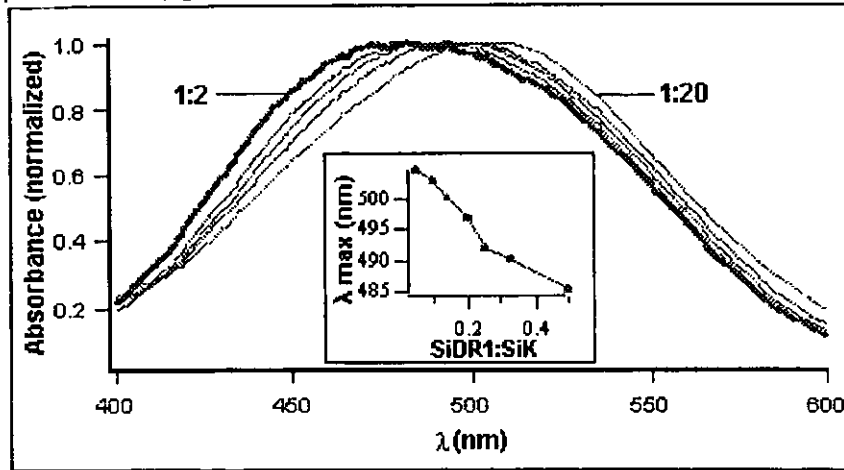


Figure 4. Blue shift of the maximum in the DR1 absorption spectra as the concentration was increased.

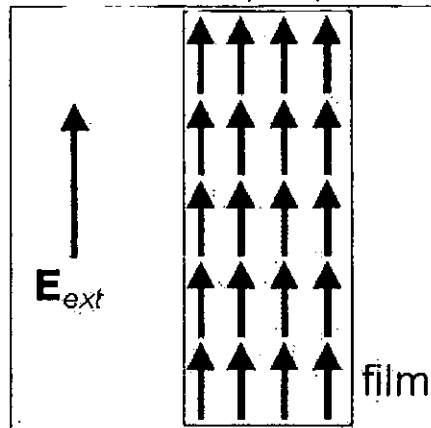


Figure 5. Transversal view of the packing of the light-induced dipoles into the sample for a external field parallel to the surface of the film.

In the case of MM42 molecule, the absorption shows a strong aggregation effect even for low concentrations, besides of the same blue shift as concentration increases. This behavior can be observed in figure 6 and it can be related to dipolar interactions and to the high polarizability observed in this molecule, as it will be explained below. Similar to DR1, the blue shift indicates how much the local field becomes smaller than the external one, when increasing concentration.

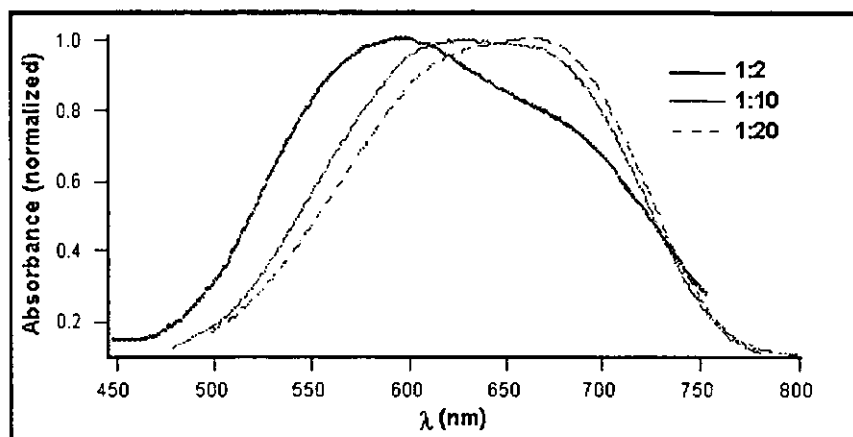


Figure 6. Absorption spectra for MM42 molecule.

3.2. Second Harmonic Generation.

3.2.1. Poling Process.

The stabilization time for the SH signal could not be related to the TEOS amount into the samples, besides the percentage of the SH signal decrement during the cooling process into the poling was constant (around 13%), meaning that NLO molecular relaxation was not affected by TEOS concentration. However, the SH maximum and final signals reached during poling indicates that too much TEOS (1:1 or 3:1) or no TEOS at all (∞ :1) affects the poling efficiency. This can be interpreted in terms of the intermolecular interactions because TEOS molecule is electrically neutral and it can screen the NLO molecular interactions, then when there is no TEOS at all, there is no way to screen them. In the same way, when there is too much TEOS, and the DR1 concentration remains the same, there is a very high molecular density into the film, and this fact inhibits the chromophore mobility induced during the poling. All this means that there is a suitable TEOS concentration for an optimal orientation.

By the other side, in Figure 7 a comparison among the poling dynamics of the different DR1 samples studied is shown. The 1:2 sample showed the highest SH signal at the beginning of the poling process, but after some minutes a clear decrement was observed. It can be attributed to the high chromophore concentration. Once the chromophore mobility is increased with temperature, and the external field is applied, there is an increment of chromophore-chromophore interactions to stabilize the system²⁶⁻²⁹, and this is the cause of the signal lost. Last statement was verified in the 1:3 and 1:4 sample poling dynamics (the last one is not shown in the figure), since the same effect was observed but at minor scale. Conversely, this effect is not observed into the 1:5, 1:10 and 1:20 dynamics at all. But it has to be stated that the time to achieve the same signal was longer, and in the case of the 1:20 sample, it was never reached. The poling time was around two and a half-hours for all the samples. Moreover, once the temperature was down, the signal losses for the 1:10 and 1:20 samples were dramatic.

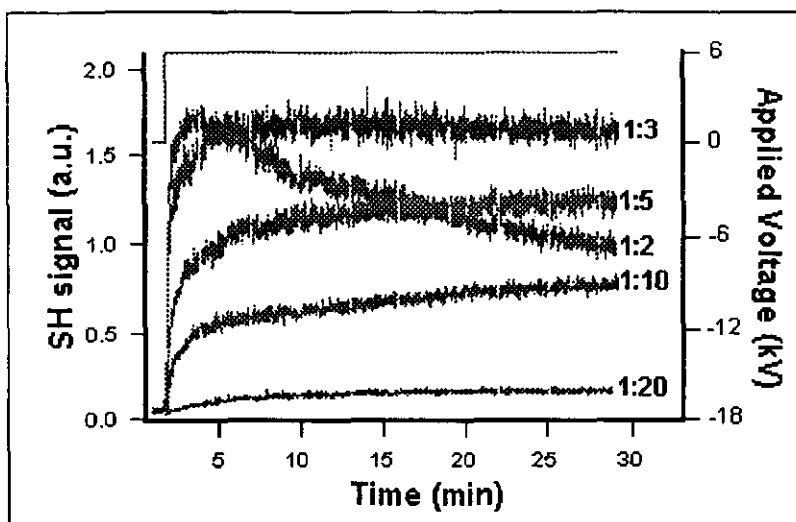


Figure 7. Comparison among the poling samples dynamics with different DR1 concentrations.

For the MM52 molecule the results found were similar, although the optimal concentration was different. For example, the effect observed for the DR1 1:2 concentration was already observed for the MM52 1:3 concentration, i.e., at lower chromophore concentration. This can be explained in terms of the microscopic characteristics for each molecule by looking at Table 1 where those values are shown. We can see that MM52 molecule has a χ^2 of around 8 times larger than that of DR1, then we can expect more pronounced molecular interactions at lower concentrations for the MM52 molecule.

For the MM42 molecule the results were extreme: the SH signal for the 1:2 concentration was zero, and for the 1:10 and 1:20 it was very small. This can be explained by dipolar interactions, that are very intense in this case. By looking at table 1, we can see that MM42 microscopic parameters are almost the same than those for MM52, however, the polarizability is 1.5 bigger, and it is two times that of DR1. By taking the theoretical model for the non-linearity given above, it can be observed in figure 8 how the polarizability increment induces the decrement of the non-linearity (reached through the poling process) because of stronger molecular interactions. When the polarizability is four times that of DR1, the dispersion force dominates the orientation and the induction forces.

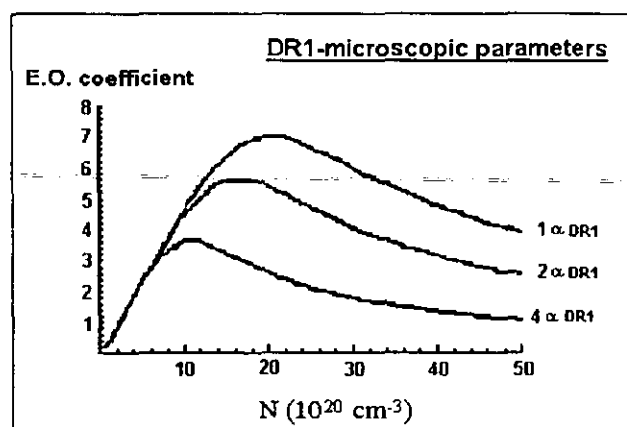


Figure 8. Polarizability influence on the non-linearity (E.O. coefficient) of the system.

3.2.2. Relaxation Process.

To test the effect of chromophore-chromophore interactions at higher concentrations we had to study the relaxation process. This meant to turn off the external field at 120 °C. The results obtained with variation of TEOS concentration were surprising. As it can be remarked in figure 9, the fastest thermal relaxation was observed for the (SiDR1+SiK):TEOS=1:1 concentration, i.e. for the sample where the crosslinking agent concentration was the highest. Similarly, in the same figure it can be noted that the highest percentage of SH signal relaxation after 1-week was presented by the highest TEOS concentration: 1:1. In the reverse way, this percentage was zero for the samples where there was not pure TEOS at all (∞ :1). This behavior is opposite to

the expected for the crosslinking agent: we supposed at the beginning that by increasing the TEOS amount into the material, thermal and temporal relaxations would be smaller inside it. Besides, it has to be taken into account the previous poling result stating that it is necessary an optimum TEOS concentration in order to screen the NLO molecular interactions. All this together allows to state that for this kind of materials, a TEOS concentration around (SiDR1+SiK):TEOS=6:1 is the most suitable for an optimal poling, and for obtaining the highest electro-optic coefficient.

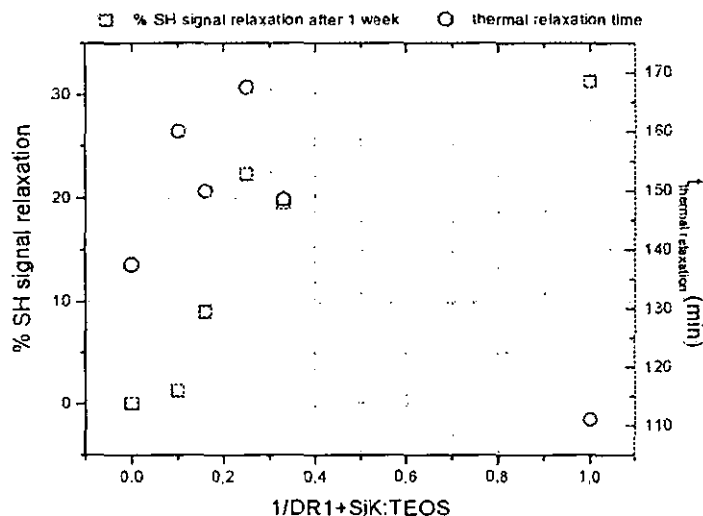


Figure 9. Thermal relaxation time and SH percent relaxation as function of TEOS concentration.

In the case of DR1 molecule, as it was expected, the higher the concentration the faster the signal decreases because of the dipole pairing that destroys the non-centersymmetry previously induced with the poling. This is shown in figure 10.

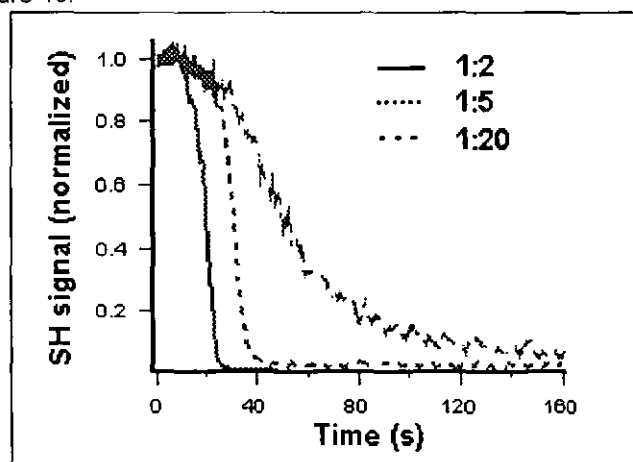


Figure 10. SHG signal relaxation when the poling field is turned off.

3.3. Electro-optic Coefficient.

To finish with the dipolar interactions effect into the non-linear properties of this kind of materials, the curves for Pockels coefficient against concentration obtained for the DR1 molecule at 633 and 831 nm are shown in figure 11. It is clear that the shape of them is the same as the theoretical one and that obtained experimentally for Harper and collaborators in polymers⁸. Similar to their work, in the sol-gel matrix an optimal NLO molecular concentration can be found depending of what wavelength is used, although in this case the poling dynamic has to be taken into account to choose it. The highest coefficients found with this poling dynamic (6 kV at 120 °C around two and a half-hours) were found to be 13.4 pm/V at 633 nm for the DR1 1:2 concentration and 6 pm/V at 831 nm for the DR1 1:3 concentration.

In the case of the MM52 molecule, after analyzing its poling dynamics for all the concentrations studied, we decided to measure the Pockels coefficient for the 1:5 concentration finding an r_{33} coefficient of 48 pm/V at 831 nm. This coefficient is the highest reported in sol-gel materials. But, for the MM42, due to its poor induced

orientation, the measured coefficients were very small: 0, 2.5 and 0.5 pm/V at 831 nm for the MM42 1:2, 1:10 and 1:20 concentrations, respectively.

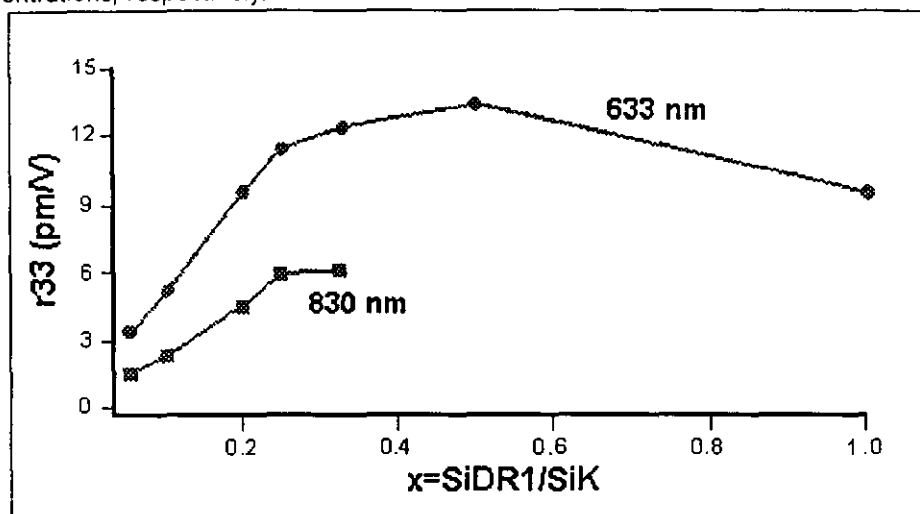


Figure 11. Pockels coefficient against concentration for the DR1 molecule at 633 (•) and 831 (◻) nm.

4. Conclusions.

As it was shown in this work, when using a sol-gel matrix with a NLO functionalized chromophore, SiK units with carbazole groups at high concentration are very useful to avoid dipolar chromophore interactions and consequent aggregation problems. A suitable crosslinking agent (TEOS) concentration can be found in order to screen the molecular interactions and also to avoid, as much as possible, the orientational relaxation. Surprisingly, this TEOS concentration has to be low. As a general result, it is possible to control chromophore loading with respect to SiK units by fixing the TEOS concentration. The results obtained are similar to those found in polymeric materials, particularly the shape of the electro-optic coefficient curve vs. concentration is the same as that found for Harper *et al.* An important result is that an optimal chromophore concentration can be found for each used wavelength, after taking into account the poling process and the specifically targeted figure of merit. In this sense, another important result is that the figure of merit has to include the polarizability since as higher it is, the smaller is the non-linearity obtained, as it has been shown in this work for a new molecule with a polarizability two times that of classical DR1. To get this we propose to improve not only the hyperpolarizability $\chi^{(2)}$ of the molecule but also the parameter $\chi^{(3)}$, which is given for the ratio of the terms related with the orientation and the induction forces. Finally, a very high r_{33} coefficient of 48 pm/V at 831 nm has been found for a molecule with a $\chi^{(2)}$ eight times larger than that of DR1, suitable for electro-optics based applications.

Acknowledgements

We acknowledge illuminating discussions with Cecilia Noguez.

References:

- ¹ B.L. Volodin, Sandalphon, K. Meerholz, B. Kippelen, N.V. Kukhtarev, N. Peyghambarian, "Highly efficient photorefractive polymers for dynamic holography", *Opt. Eng.* **34** (8), 2213-2223 (1995).
- ² B.L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, B. Javidi, N. Peyghambarian, "A polymeric optical pattern-recognition system for security verification", *Nature* **383**, 58- (1996).
- ³ P.M. Lunquist, C. Poga, R.G. DeVoe, Y. Jia, W.E. Moerner, M.P. Bernal, H. Coufal, R.K. Grygier, J.A. Hoffnagle, C.M. Jefferson, R.M. Macfarlane, R.M. Shelby and G.T. Sincerbox, "Holographic digital data storage in a photorefractive polymer", *Opt. Lett.* **21** (12), 890- (1996).
- ⁴ D. Chen, H.R. Fetterman, H. Chen, W.H. Steier, L.R. Dalton, W. Wang and Y. Shi, "Demonstration of 110GHz electro-optic polymer modulator", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3335- (1997).
- ⁵ L.R. Dalton, "Can drive voltage of less than one volt be systematically achieved for polymeric electro-optic devices?", "Organic thin film for photonic applications symposium, Sept. 1999, Santa Clara, FB1-1.

- ⁶ Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. Betchel, L. Dalton, B. Robinson and W. Steier, *Low (sub 1 Volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape*, *Science* **288**, 119-122 (2000).
- ⁷ W. Wang, Y. Shi, D. J. Olson, W. Lin, J. H. Bechtle. "Push-pull poled polymer Mach-Zender modulators with a single microstrip line electrode". *IEEE Phot. Tech. Lett.* **11**, 51-53 (1999).
- ⁸ A.W. Harper, S.Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier and B.H. Robinson, "Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of chromophore-chromophore electrostatic interactions", *J. Opt. Soc. Am. B.* **15**, 329-337 (1998).
- ⁹ L. Ventelon, M. Mladenova, V. Alain, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahlil, J-P. Boilot, B. Darracq, J. Reyes-Esqueda and Y. Lévy, "Toward stable materials for electro-optic modulation and photorefractive applications: the hybrid organic-inorganic approach", *SPIE Proceed.* **3623**, 184-193 (1999).
- ¹⁰ M. Amano, T. Kaino, F. Yamamoto and T. Takeuchi, "Second order nonlinear optical properties of polymers containing mesogenic side chains", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **182A**, 81-90 (1990).
- ¹¹ F. London, "The general theory of molecular forces", *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8-26 (1937).
- ¹² R. Givshi, G. Ruland and P.N. Prasad, "New laser medium: dye-doped sol-gel fiber", *Opt. Comm.* **126**, 66-72 (1996).
- ¹³ A. Costela, I. García-Moreno, H. Tian, J. Su, K. Chen, F. Amat-Guerri, M. Carrascoso, J. Barroso, R. Sastre, "Internal photostabilization of polymeric solid-state dye lasers based on trichromophoric rhodamine 6G molecules", *Chem. Phys. Lett.* **227**, 392-398 (1997).
- ¹⁴ J.I. Zink and B.S. Dunn, "Photonics materials by the sol-gel process", *J. Ceramic Soc. Japan* **99** (10), 878-893 (1991).
- ¹⁵ B. Dunn, F. Nishida, R. Toda, J.I. Zink, T.H. Allik, S. Chandra and J.A. Hutchinson, "Advances in dye-doped sol-gel lasers". *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* **329**, 267-277 (1994).
- ¹⁶ F. Chaput, D. Riehl, J-P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy and A. Brun, "New nonlinear sol-gel films exhibiting photorefractivity", *Chem. Mater.* **8**, 312-314 (1996).
- ¹⁷ D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Ph. D. Thesis, Université Paris XI. (1996).
- ¹⁸ B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J-P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy and A. Brun, "Stable photorefractive memory effect in sol-gel materials", *Appl. Phys. Lett.* **70** (3), 292-294 (1997).
- ¹⁹ B. Darracq, "Étude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques", Ph. D. Thesis, Université Paris XI (1999).
- ²⁰ M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedworth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus and R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **3**, 1091 (1997).
- ²¹ L. Duhamel, J. Guillemont, Y. Le Gallic, G. Ple, J.M. Poirier, Y. Ramondec and P. Chabardes, *Tetrahedron Lett.* **31**, 3129-pp (1990).
- ²² E.A. Guggenheim. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 714 (1949).
- ²³ P. Debye. "Polar molecules". Dover Pub. (1929).
- ²⁴ M. Kasha. "Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates". *Radiation Research.* **20**, 55 (1963).
- ²⁵ C. Noguez, R. Barrera. "Disorder effects on the effective dielectric response of a linear chain of polarizable spheres". *Physica A* **211**, 399-410 (1994).

Bibliografía.

- [Aguilar] M. Aguilar, M. Carrascosa, F. Agulló-López. *Adv. Mater.* 9 (5), 423 (1997).
- [Alain] V. Alain, S. Rédoglia, M. Blanchard-Desce, S. Lebus, K. Lukaszuk, R. Wortmann, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter. *Chemical Physics* 245, 51-71 (1999).
- [Anderson] D. B. Anderson, J. T. Boyd. *Appl. Phys. Lett.* 19 (8), 266 (1971).
- [Anderson] D. Z. Anderson. *Science* 227, 530 (1997).
- [Aramaki] S. Aramaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1A), L47 (1995).
- [Askin] A. Askin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, K. Nassau. *Appl. Phys. Lett.* 9, 72 (1966).
- [Avnir] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld. *J. Phys. Chem.* 88, 5956 (1984).
- [Bentivegna] F. Bentivegna. "L'effet Kerr optique dans des gels inorganiques dopés, source d'une effet mémoire tout-optique". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1995.
- [Blanchard-Desce] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann. *Chem. Eur. J.* 3, 1091 (1997).
- [Blum] R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, M. Eich. *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1), 318 (1998).
- [Boyd] G. T. Boyd, C. v. Francis, J. E. Trend, D. A. Ender. *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (4), 887 (1991).
- [Boyd] R. W. Boyd. "Nonlinear optics". Academic Press, 1992.
- [Brasselet] S. Brasselet, J. Zyss. *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* 5 (4), 671 (1996).
- [Brasselet] S. Brasselet. "Processus multipolaires en optique non-linéaire dans les milieux moléculaires". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1997.
- [Brasselet] S. Brasselet, J. Zyss. *Opt. Lett.* 22 (19), 1464 (1998).
- [Brealey] G. J. Brealey, M. Kasha. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4462 (1955).
- [Brinker] C. J. Brinker, G. W. Scherer. "Sol-Gel Science. The physics and chemistry of Sol-Gel processing". Academic Press Inc. 1990.
- [Brown] D. Brown, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromol.* 28, 6116 (1995).
- [Brunel] M. Brunel. "Etude des matériaux solides sol-gel présentant la propriété de transmission saturable". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1996.

[Campagne] B. Campagne. "Non linéarités optiques dans les matériaux xérogels polymères dopés. Application à la protection passive de senseurs contre les impulsions laser". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1999.

[Canva] M. Canva, M. Jäger, G. Stegeman. *Polymer News* 23, 78 (1998).

[Cazenobe] I. Cazenobe. "Elaboration et optimisation de nouveaux polymères electro-optiques: caractérisation, stabilisation, contrôle de l'anisotropie". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.

[Chaput] F. Chaput, D. Riehl, Y. Lévy, J-P. Boilot. *Chem. Mat.* 5, 589 (1993).

[Chaput] F. Chaput, D. Riehl, J-P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy, A. Brun. *Chem. Mat.* 8, 312 (1996).

[Charra] F. Charra, F. Kajzar, J. M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart. *Opt. Lett.* 18 (12), 941 (1993).

[Choi] D. H. Choi, J. H. Park, T. H. Rhee, N. Kim, S. D. Lee. *Chem. Mater.* 10, 705 (1998).

[Dalton] L. R. Dalton. Organic Thin Film for Photonic Applications Symposium. Sept. 1999, Santa Clara, FB1-1.

[Darracq] B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J-P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy, A. Brun. *Appl. Phys. Lett.* 70 (3), 292 (1997).

[Darracq] B. Darracq. "Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel: déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques". Tesis Doctoral, Universidad de París-Sur, 1999.

[Debye] P. Debye. "Polar Molecules". Dover Pub., 1929.

[Debye] P. Debye. *Phys. Z.* 36, 100 (1935).

[Delaire] J. A. Delaire, Y. Atassi, I. Maltey, K. Natakani. *Pure Appl. Opt.* 5, 529 (1996).

[Donval] A. Donval. "Conception et réalisation de composants électro-optiques polymères insensibles à la polarisation". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.

[Ducharme] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner. *Phys. Rev. Lett.* 66, 1846 (1991).

[Duhamel] L. Duhamel, J. Guillemont, Y. Le Gallic, G. Ple, J. M. Poirier, Y. Ramondec, P. Chabardes. *Tetrahedron Lett.* 31, 3219 (1990).

[Etilé] A. C. Etilé. "Etude des potentialités de divers mécanismes d'orientation tout optique en milieu polymère". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1999.

[Farges] J. P. Farges. "Organic conductors". Dekker, EUA, 1ª edición, 1994.

[Feinberg] J. Feinberg, D. Heiman, A. R. Tanguay Jr., R. W. Hellwarth. J. Appl. Phys. 51 (3), 1297 (1980).

[Fiorini] C. Fiorini. "Propriétés optiques non-linéaires du second ordre induites par voie optique dans les milieux moléculaires". Tesis Doctoral, Universidad de París-XI Orsay, 1995.

[Franco] A. Franco. Tesis de Licenciatura en curso, Instituto de Física, UNAM.

[Gerschel] A. Gerschel. "Liaisons intermoléculaires". Savoirs actuels, CNRS, 1995.

[Griffiths] J. Griffiths. "Colour and constitution of organic molecules". Academic Press Inc. 1976.

[Grunnet-Jepsen] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thomson, W. E. Moerner. Opt. Comm. 145, 145 (1998).

[Grunnet-Jepsen] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thomson, R. J. Twieg, W. E. Moerner. J. Opt. Soc. Am. 15 (2), 901 (1998).

[Guan] H. W. Guan, C. H. Wang. J. Chem. Phys. 98 (4), 3463 (1993).

[Gudden] B. Gudden, R. Pohl. Physik Z. 23, 417 (1922).

[Guggenheim] E. A. Guggenheim. Trans. Far. Soc. 45, 714 (1949).

[Hall] E. H. Hall. Am. J. Math. 2, 287 (1879).

[Harper] A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson. J. Opt. Soc. Am. B 15 (1), 329 (1998).

[Hill] R. A. Hill, A. Knoesen, M. A. Mortazavi. Appl. Phys. Lett. 65 (14), 1733 (1994).

[Huignard] J. P. Huignard, A. Marrakchi. Opt. Comm. 38 (4), 249 (1981).

[Jerphagnon] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz. J. Appl. Opt. 41 (4), 1667 (1970).

[Kajzar] F. Kajzar, P. A. Chollet, I. Ledoux, J. Le Moigne, A. Lorin, G. Gadret. "Organic thin films for quadratic optics". Kluwer Academic Publishers, ed. Messier, 1991.

[Kakimoto] M. Kakimoto, H. Kashiwara, T. Kashiwagi, T. Takiguchi, J. Ohshita, M. Ishikawa. Macromolecules 30, 7816 (1997).

- [Kaatz]** P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stähelin, M. Ahlheim, F. Lehr. *Macromol.* 29 (5), 1666 (1996).
- [Kao]** C. C. Kao, I. Chen. *J. Appl. Phys.* 44 (6), 2708 (1973).
- [Kasha]** M. Kasha, *Radiation Research* 20, 55 (1963).
- [Katz]** H. E. Katz, M. L. Schilling, G. E. Washington. *J. Opt. Soc. Am. B* 7, 309 (1990).
- [Kim]** J. J. Kim, E. H. Lee. *Mol. Cryst. Liq.* 227, 71 (1993).
- [Kippelen]** B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias, H. K. Hall Jr. *Phys. Rev. B* 48 (15), 10710 (1993).
- [Kirkwood]** J. G. Kirkwood. *J. Chem. Phys.* 1, 597 (1933).
- [Kittel]** C. Kittel. "Introduction to solid state physics". Wiley, New York, 1976.
- [Kleinman]** D. A. Kleinman. *Phys. Rev.* 126 (6), 1977 (1962).
- [Kukhtarev]** N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii. *Ferroelectrics* 22, 949 (1979).
- [Kukhtarev]** N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii. *Ferroelectrics* 22, 962 (1979).
- [Kuzyk]** M. G. Kuzyk, K. D. Singer, H. E. Zahn, L. A. King. *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (4), 742 (1989).
- [Lalama]** S. J. Lalama, A. F. Garito. *Phys. Rev. A* 20 (3), 1179 (1979).
- [Landau]** L. D. Landau, E. M. Lifshitz. "Electrodynamics in continuous media". Pergamon Press, New York, 1960, p. 252.
- [Leermakers]** P. A. Leermakers, H. T. Thomas, L. D. Weis, F. C. James. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5075 (1966).
- [Lenz]** H. Lenz. *Ann. Physik* 77, 449 (1925).
- [Levi]** O. Levi, G. Perepelitsa, D. Davidov, A. J. Agranat, I. Benjamin, S. Shalom, R. Neumann, Y. Avny. *Phys. Rev. B* 57 (20), 57 (1998).
- [Levine]** B. F. Levine, C. G. Bethea, R. A. Logan. *Appl. Phys. Lett.* 26 (7), 375 (1975).
- [Lévy]** Y. Lévy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P. A. Chollet, G. Gacret, F. Kajzar. *Mol. Cryst. Sci. Technol.-Sec. B: Nonlinear Optics* 4, 1 (1993).

- [**Liphardt**] M. Liphardt, A. Goonesekera, B. E. Jones, S. Ducharme, J. M. Takacs, L. Zhang. *Science* 263, 367 (1994).
- [**Liptay**] W. Liptay. En "Excited States", vol. 1. E. C. Lim, Academic Press: New York, London, 1974.
- [**London**] F. London. *Trans. Faraday Soc.* 33, 8 (1937).
- [**Lundquist**] P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M. P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox. *Opt. Lett.* 21 (12), 890 (1996).
- [**Marc**] N. Marc, J. Y. Moisan, N. Wolffer, B. Andre, R. Lever. *Phil. Mag. B* 74 (1), 81 (1996).
- [**Mortazavi**] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes. *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (4), 733 (1989).
- [**Mukanata**] K. Munakata, K. Harada, M. Itoh, S. Umegaki, T. Yatagai. *Optics Communications* 191 (1-2), 15 (2001).
- [**Noguez**] C. Noguez, R. G. Barrera. *Physica A* 211, 399 (1994).
- [**Onsager**] L. Onsager. *J. A. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
- [**Oudar**] J. L. Oudar. *J. Chem. Phys.* 67 (2), 446 (1977).
- [**Page**] R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, C. G. Willson. *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (7), 1239 (1990).
- [**Partanen**] J. P. Partanen, J. M. C. Jonathan, R. W. Hellwarth. *Appl. Phys. Lett.* 57 (23), 2404 (1990).
- [**Pathria**] R. K. Pathria. "Statistical Mechanics". Butterworth-Heinemann, 1996.
- [**Peña**] Luis de la Peña. "Introducción a la mecánica cuántica". Fondo de Cultura Económica, 1991.
- [**Pershan**] P. S. Pershan. *Progress in Optics*, vol. V, chap. II, Nonlinear Optics, ed. Wolf, 1965.
- [**Piekara**] A. P. Piekara. *Proc. Roy. Soc. A* 172, 360 (1939).
- [**Pope**] E. J. A. Pope, M. Asami, J. D. Mac Kenzie. *Mat. Res. Bul.* 4, 1018 (1989).

[Prasad] P. N. Prasad, D. J. Williams. "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers". John Wiley & sons, New York, 1991.

[Ramírez] J. C. Ramírez San Juan. "Fotoconductividad en cristales de $\text{KnbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ y en geles de SiO_2 :clorofila". Tesis de Licenciatura, UNAM, 1998.

[Rentería] V. M. Rentería, A. Campero, J. García M. J. Of Sol-Gel Sc. & Techno. 13, 663 (1998).

[Rentería] V. M. Rentería. Tesis Doctoral en curso, UAM-I.

[Reyes-Esqueda] J. A. Reyes-Esqueda. "Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante en las propiedades ópticas de monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y de geles de SiO_2 dopados con Rodamina B". Tesis de Licenciatura, UNAM, 1996.

[Reyes-Esqueda] J. Reyes-Esqueda, J. García-Macedo. "Photodegradation mechanisms of Rhodamine B encapsulated into a sol-gel matrix". En preparación para J. of Sol-Gel Sc. & Tech.

[Reyes-Esqueda] J. Reyes-Esqueda, B. Darracq, M. Canva, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, A. Brun, Y. Lévy. SPIE Proceed. (2000).

[Riehl] D. Riehl. "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-Sur, 1996.

[Robinson] B. H. Robinson, L. R. Dalton, A. W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Anisfeld, S. Garner, A. Chen, W. H. Steier, S. Houbrecht, A. Persoons, I. Ledoux, J. Zyss, A. K. Y. Jen. Chem. Phys. 245, 35 (1999).

[Schildkraut] J. S. Schildkraut, A. V. Buettner. J. Appl. Phys. 72 (5), 1888 (1992).

[Schildkraut] J. S. Schildkraut, Y. Cui. J. Appl. Phys. 72 (11), 5055 (1992).

[Sekkat] Z. Sekkat. "Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photoisomérisation de dérivées de l'azobenzene dans des films de polymères". Tesis Doctoral, Universidad de Paris-XI Orsay, 1995.

[Share] B. N. Share, S. S. Mitra, G. Lengyel. J. Chem. Phys. 47, 5173 (1967).

[Shen] Y. R. Shen. "The principles of nonlinear optics". John Wiley & sons, New York, 1984.

[Shuto] Y. Shuto, M. Amano, T. Kaino. SPIE Proceed. 1560, 184 (1991).

[Singer] K. D. Singer, L. A. King. J. Appl. Phys. 70 (6), 3251 (1996).

- [**Smith**] W. Smith. *Nature* 7, 303 (1873).
- [**Sorek**] Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein, S. Ruschin. *Appl. Phys. Lett.* 66 (10), 1169 (1995).
- [**Sprave**] M. Sprave, R. Blum, M. Eich. *Appl. Phys. Lett.* 69 (20), 2962 (1996).
- [**Stäelin**] M. Stäelin, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, C. A. Walsh. *Appl. Phys. Lett.* 61 (14), 1626 (1992).
- [**Sung**] P. H. Sung, T. F. Hsu, Y. H. Ding, A. Y. Wu. *Chem. Mater.* 10, 1642 (1998).
- [**Sutter**] K. Sutter, P. Günter. *J. Opt. Soc. Am.* 7 (12), 2274 (1990).
- [**Takimoto**] A. Takimoto, H. Wakemoto, H. Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 971 (1993).
- [**Tang**] H. Tang, J. M. Taboada, G. Cao, L. Li, R. T. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 70 (5), 538 (1997).
- [**Teng**] C. C. Teng, H. T. Man. *Appl. Phys. Lett.* 56, 1734 (1990).
- [**Toussaere**] E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, C. Sanchez. *Nonlinear Optics* 1, 349 (1991).
- [**Valverde**] G. Valverde. Tesis Doctoral en curso, Instituto de Física, UNAM.
- [**Ventelon**] L. Ventelon, M. Mladenova, V. Alain, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahlil, J-P. Boilot, B. Darracq, J. Reyes-Esqueda, Y. Lévy. "Toward stable materials for electro-optic modulation and photorefractive applications: the hybrid organic-inorganic approach". *SPIE Proceed.* 3623, 184 (1999).
- [**Wang**] C. H. Wang. *J. Chem. Phys.* 98 (4), 3457 (1993).
- [**Wang**] C. H. Wang, S. H. Gu, H. W. Guan. *J. Chem. Phys.* 99 (7), 5597 (1993).
- [**Watanabe**] T. Watanabe, S. Miyata. *SPIE* 1147, 101 (1989).
- [**Wedel**] A. Wedel, R. Danz, W. Künstler, K. Tauer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 222, 79 (1992).
- [**Wu**] J. W. Wu, J. F. Valley, M. Stiller, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, R. Lytel. *SPIE* 1560, 196 (1991).
- [**Wu**] J. W. Wu. *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1), 142 (1991).
- [**Zyss**] J. Zyss. "Molecular nonlinear optics. Materials, physics and devices". Academic Press, inc., 1994.