



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

00362
7

MODELOS DE TRANSPORTE Y PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES EN PELICULAS DE SiO₂:DR1

Dirección General de Bibliotecas
Se difundir en formato electrónico e impreso
dentro de mi trabajo recepcionado
NOMBRE: Alfredo Franco

Pérez
FECHA: 14 - Marzo - 2003
Cd. Pérez

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)
P R E S E N T A :
FIS. ALFREDO FRANCO PEREZ

ASESOR: DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MEXICO D.F.



posgrado en ciencias físicas
u n a m

2003

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**El presente trabajo fue elaborado en el laboratorio de
Fotónica de Geles del Instituto de Física de la U.N.A.M.**

**Para realizar este trabajo el autor recibió apoyo económico
de CONACyT mediante una beca crédito para estudios de
maestría.**

2

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**Agradezco a mis sinodales las sugerencias brindadas para
una buena culminación de la tesis.**

**Dr. Jorge Alfonso García Macedo
Dr. Rufino Díaz Uribe
Dr. Rubén Ramos García
Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca
Dr. Rubén Gerardo Barrera Pérez.**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Reconozco el empeño con el que
realizan sus actividades dentro del posgrado en ciencias físicas.

Dr. Jorge García Macuelo
Dr. Chrysomalis Chrysomalakas
Srta. Yanalté Herrera

Mis compañeros de cubículo

Jorge Reyes, Federico González,
Guadalupe Valverde

Mis compañeros de clases

Alejandro Reyes, Libertad Barrón,
Jorge Félix, Julián Galván.

Agradezco a quienes

han dejado en mí

mucho más de lo que

en una hoja se pueda escribir.

Edgar
Benjamín
Efrén
Adriánita
Tío Ernesto
Tía Pilar
Lore
Ana Sofía
Tío Batu
Mingus
Gerardo
Tío Toro
Tía Ana
Beñito
Mamá
Abuelito
Luis
Tía Hilda
Tío Conrado
Tío Carlos
Tía Lucía
Tío Gabriel
Isra
Tío Moisés
Tía Mercedes
Tío Bernardo
Tío Berny
Adrián
Monte
Tía Nere
Tía Celín
Tía Estela
Tío PFI
Tío Salvador
Eloyito
Emilio
Beto
Tío Filo
Filiberto
Tío Mauricio
Tía Norma
Tío Carlos
Tío Paty
Adrián
Jesús
Lizeth
Ricky

S

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dedicado a quienes son conmigo uno solo.

t
i
ana s o f r i a t
a t o f e l i u s
n r i b e l i t a t
a a b u e l i t a t
b t o r i a t
e h o o a
t i t o o a
t i t g m o i
g o n z a l e a t r o n z o m o i
t i a c e s t e l a z g a b y
l i a o

... para llegar a Roma
lo que importa es caminar,
a Roma por todas partes,
por todas partes se va.

Todos cuentan la historia por las guerras,
en las viejas ciudades.

Y por más que preguntas nadie sabe
describir la morada
donde amasaba pan el panadero
y su mujer hilaba.

MODELOS DE TRANSPORTE Y
PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES
EN PELÍCULAS DE SiO₂:DR1

Alfredo Franco Pérez

2003

TFCIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

Se analizan los resultados experimentales reportados para películas sol-gel de SiO_2 contaminadas con moléculas orgánicas de DR1. Las películas son de dos tipos diferentes, a saber, un tipo de película presenta una disposición amorfa de la matriz de SiO_2 , mientras que el otro tipo de película presenta una disposición estructurada, que forma planos paralelos, de la matriz de SiO_2 .

Los resultados experimentales considerados consisten en la absorción óptica y la fotoconductividad de las muestras para distintos tiempos de polarización eléctrica. La polarización eléctrica en las muestras se llevó a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico corona.

Tales resultados se analizan, se modelan físicamente y se comparan entre sí. Los modelos físicos propuestos describen el comportamiento fotoconductor y de absorción óptica tanto en las películas amorfas como en las películas estructuradas, como función del tiempo de polarización por efecto corona.

Los modelos muestran una disminución en la absorción óptica ante incrementos en el tiempo de polarización y una fotoconductividad que, como función del tiempo de polarización, presenta un valor máximo.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES	7
2.1. MATERIALES SOL-GEL	7
2.2. MOLÉCULAS PUSH-PULL	9
2.3. TÉCNICA CORONA	14
2.4. ABSORCIÓN ÓPTICA	15
2.5. FOTOCONDUCTIVIDAD	17
2.6. ÓPTICA NO LINEAL	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1. MODELO PARA LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS BAJO UN CAMPO ELÉCTRICO CONSTANTE.	22
3.2. MODELO PARA LA ABSORCIÓN ÓPTICA.	24
3.3. MODELO PARA LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.	30
3.3.1. MODELO PARA LA SEPARACIÓN ENTRE MOLÉCULAS	34
3.3.2. MODELO PARA LA FUERZA	36
3.4. MODELO PARA LA FOTOCONDUCTIVIDAD.	43
3.5. AJUSTE A LOS DATOS EXPERIMENTALES	43
3.5.1. ABSORCIÓN ÓPTICA	44
3.5.2. FOTOCONDUCTIVIDAD	44
3.6. DISCUSIÓN	48
3.6.1. ABSORCIÓN ÓPTICA	49
3.6.2. FOTOCONDUCTIVIDAD	52
4. CONCLUSIONES	55

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice de tablas

1. Parámetros particulares del DR1 [1], [2], [3], [4].(Una línea horizontal en la tabla indica que no se encontraron reportados esos valores. Para la hiperpolarizabilidad y el momento dipolar del *DR1 trans* existen reportados dos valores distintos en distintas referencias). 13
2. Tabla con los parámetros que se emplearon para realizar el ajuste a los datos experimentales de absorción óptica. 41
3. Tabla con los parámetros que se emplearon para realizar el ajuste a los datos experimentales de conductividad. 48

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales sol-gel contaminados con colorantes orgánicos constituyen un conjunto de nuevos materiales en el campo de la óptica no lineal[1],[2]. Los materiales sol-gel incrementan la estabilidad de las moléculas orgánicas que contienen y son de fácil y económica elaboración[5], [6]. Además, existen moléculas orgánicas con una alta hiperpolarizabilidad, lo cual los vuelve ideales para aplicaciones ópticas no lineales[1],[3],[7],[8]. Para optimizar los procesos no lineales es necesario determinar, entre otros aspectos, la anisotropía del material, su fotosensibilidad y su fotoconductividad, para ello pueden emplearse las técnicas de absorción óptica y de fotoconductividad como función del tiempo que se le aplica al material un campo eléctrico tipo corona. Existen resultados experimentales de generación de segundo armónico, absorción óptica y fotoconductividad en películas de geles de $\text{SiO}_2\text{:DR1}$ en los que se reporta una alta eficiencia óptica no lineal que va a la par de la anisotropía lograda en el material por efecto corona y determinada por absorción óptica[1],[9]. Existen, además, resultados experimentales de absorción óptica y fotoconductividad en películas de geles con estructura laminar (debido a que en su preparación se empleó el surfactante SDS) de $\text{SiO}_2\text{:DR1}$, y con una misma concentración de DR1, en los que se reporta una mayor anisotropía que la lograda en geles amorfos[10],[11], por lo que es de esperarse que su eficiencia en la generación de segundo armónico sea mayor que en los geles amorfos ya reportados.

En cuanto a la fotoconductividad, los geles estructurados presentan una mayor respuesta conductiva y fotoconductiva que los geles amorfos[10],[11], lo cual los vuelve mejores candidatos para la aplicación del efecto fotorrefractivo en procesos como pudiera ser el grabado holográfico[12].

Sin embargo, el comportamiento cualitativo como función del tiempo de polarización en ambos tipos de materiales (amorfos y estructurados) es muy similar, lo cual hace pensar que existe un proceso físico dominante, más allá del material de que se trate. Los resultados de absorción óptica exhiben una disminución conforme el tiempo de polarización aumenta, y los resultados de fotoconductividad presentan un valor máximo para un determinado tiempo de polarización. La comprensión física y cuantitativa de este tipo de resultados debe brindar un panorama más claro en la búsqueda de materiales con excelentes propiedades ópticas no lineales.

Aparentemente no existe reporte alguno que describa con modelos físicos

a los resultados mencionados para estos materiales, a pesar de su importancia en el entendimiento, optimización y elaboración de nuevos materiales para la fotónica. Sin embargo, esta ausencia de modelos físicos no es de extrañar, ya que un material sol-gel contaminado con moléculas orgánicas es un sistema sumamente complejo.

La complejidad de estos materiales radica en la aparente falta de control en su elaboración (en comparación a la elaboración de cristales), pues dicha elaboración se lleva a cabo a temperatura ambiente y sin una atmósfera especial, dando lugar a un material que consiste de una red polimérica inorgánica en tres dimensiones que atrapa a las moléculas orgánicas sin que formen parte estructural de la matriz. La red polimérica da lugar a un material amorfo, salvo cuando el empleo de surfactantes le obliga a seguir una cierta estructura[13]. Los colorantes orgánicos son moléculas relativamente grandes, cuya descripción física a detalle no es directa, y su ubicación dentro del material es aleatoria pero homogénea. Además, en los materiales quedan atrapados algunos residuos de las reacciones químicas que dan lugar al material, como son agua, alcohol y tetraetilortosilicato (TEOS) [14]. Todo lo anterior lo vuelve un sistema difícil de describir, sin embargo, experimentalmente se obtienen resultados con un comportamiento bien determinado y reproducible, lo cual indica que deben existir procesos físicos dominantes y susceptibles a ser modelados.

De allí la importancia de contar con un modelo que rescate la parte básica de la física inherente a los procesos de absorción óptica y fotoconductividad como función del tiempo de polarización en estos materiales. Por lo tanto en esta tesis propongo un modelo físico que describe a los resultados experimentales (absorción óptica y fotoconductividad como función del tiempo de polarización) de películas sol-gel amorfas y laminares de $\text{SiO}_2\text{:DR1}$. El modelo logra un buen ajuste de los datos experimentales, lo cual indica que es muy probable que los procesos físicos importantes que ocurren en el material están siendo bien considerados. Así que esta tesis brinda una primera visión de los procesos físicos más dominantes que se encuentran involucrados en las propiedades ópticas y de transporte de estos materiales, y repercutirá en la elaboración de mejores materiales sol-gel contaminados con colorantes orgánicos, así como en su futuro seguimiento experimental.

2. ANTECEDENTES

El modelo físico que se propone en esta tesis está basado en algunos aspectos importantes relacionados con películas preparadas mediante el método sol-gel y contaminadas con colorantes orgánicos. Dichos aspectos se refieren a la preparación, obtención y estructura de los materiales sol-gel, a las propiedades ópticas y estructurales de las moléculas orgánicas, en particular de las moléculas push-pull, al empleo de la técnica de polarización eléctrica conocida como técnica corona, a la técnica de absorción óptica y a la técnica de fotoconductividad, así como a la ubicación de estos materiales en el contexto de la óptica no lineal.

2.1. MATERIALES SOL-GEL

Sol-gel es un método que permite la preparación de vidrios, por ejemplo SiO_2 , a temperatura ambiente.

El proceso sol-gel consiste básicamente en la elaboración de una solución que al gelar da lugar a una red polimérica inorgánica que deja huecos conocidos como poros, en los que quedan atrapadas las moléculas orgánicas contaminantes [2]. Posteriormente se seca el material a temperatura ambiente, con lo que se elimina a la mayoría de los residuos resultantes de las reacciones químicas (e.g. H_2O y alcohol etílico), y finalmente el material se densifica hasta que adquiere sus dimensiones definitivas [14].

La solución inicial se prepara con las sustancias TEOS (tetraetilortosilicato), H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (alcohol etílico) y HF (ácido fluorhídrico). El TEOS es un precursor organometálico que da lugar al Si en la red polimérica y junto con el H_2O da lugar a una red inorgánica de SiO_2 . El alcohol etílico sirve de disolvente, mientras que el HF es un catalizador [15].

A la solución líquida se agregan las moléculas orgánicas que contaminan el material con las que se quiere contaminar al material. Además, gracias a esta fase líquida, el proceso sol-gel presenta una cualidad, a saber, puede obtenerse materiales en forma de películas con una alta homogeneidad de sus componentes [15].

Las moléculas orgánicas contaminantes no sufren cambios en su estructura, dado que la preparación se realiza a temperatura ambiente y a que se encuentran atrapadas homogéneamente en el material sin formar parte estructural de la matriz inorgánica. Incluso la estabilidad óptica de los colorantes orgánicos aumenta al estar contenidos en un material inorgánico

preparado mediante este método [5], [6], lo cual ubica a los materiales sol-gel en una posición privilegiada con respecto a otros nuevos materiales ópticos (e.g. cristales, polímeros y cristales líquidos)[16].

Existen varios métodos para la preparación de películas. Las películas a las que se hace referencia en esta tesis fueron preparadas mediante inmersión (dip coating), que consiste en extraer de la solución inicial un sustrato, con velocidad constante (para dichas películas el sustrato fue un portaobjetos de vidrio). La velocidad de extracción determina el grosor de la película, que para las películas relacionadas con la presente tesis es de aproximadamente 3000 Å [10], [11].

La red polimérica no necesariamente presenta una estructura amorfa, el empleo de surfactantes puede darle una estructura cristalina sin necesidad de efectuarles tratamientos térmicos [17]. Los surfactantes, al ser moléculas orgánicas con una región hidrofílica y otra región hidrofóbica, se organizan de manera tal que la red polimérica (SiO_2) queda al rededor de la región hidrofóbica, mientras que el resto de componentes del material queda contenido en la región hidrofílica. Así que la red polimérica adquiere la geometría marcada por la organización del surfactante, y por ende, los poros en dichas regiones adquieren tal geometría. Aún así, existen poros amorfos distribuidos a lo largo de la red polimérica que se dispone al rededor del surfactante. La geometría con la que se organizan los surfactantes depende de su concentración en el material así como de su parámetro de empaquetamiento [13], [18], [19], provocando distintos tipos de cristalización por parte del material. Existen reportes del mejoramiento en propiedades ópticas y de transporte en materiales sol-gel estructurados con respecto a los materiales sol-gel amorfos [20], por lo que su estudio comparativo resulta de interés. Algunas películas referidas en esta tesis son amorfas, mientras que otras películas referidas en esta misma tesis fueron preparadas con el surfactante conocido como SDS (dodecil sulfato de sodio), el cual les brindó una estructura tipo laminar¹. Un esquema ilustrativo de una red polimérica amorfa y una con estructura laminar aparece en la figura 1.

Una película de SiO_2 sin contaminar, cristalina o no, es transparente a la luz visible, y sólo presenta absorción óptica en la región ultravioleta del espectro electromagnético, por ello es ideal como un huésped de moléculas con propiedades ópticas en la región visible del espectro, como lo es la molécula

¹Para revisar los espectros de rayos X de estos materiales es conveniente consultar la referencia [13].

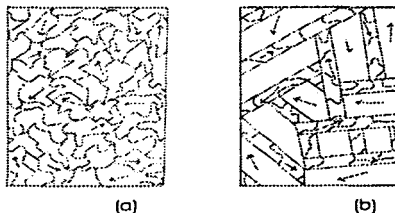


Figura 1: Dibujo esquemático de (a) un gel sin SDS y (b) un gel con SDS. Las flechas indican la presencia de moléculas orgánicas en los poros. (Estos esquemas son meramente ilustrativos, no están hechos a escala).

DR1 (dispersed red one) [1], [2], [3], [9]. Además de la molécula DR1 existen otras muy empleadas como contaminantes de materiales sol-gel, como son los colorantes láser, colorantes para grabado holográfico, para rectificación electrónica y para transporte de carga, entre otros [1], [2], [6], [21], [22], [23], [24]. Las películas que se mencionan en la sección de resultados contienen como contaminantes DR1 y SiK (carbazol) - un buen transportador de carga eléctrica - . Y si la película está estructurada contiene además, SDS [10], [11].

2.2. MOLÉCULAS PUSH-PULL

Las moléculas orgánicas han tomado importancia como contaminantes de materiales, ya que al material lo proveen de propiedades ópticas y electrónicas interesantes. Su obtención e incorporación es bastante más económica de lo que corresponde a otro tipo de contaminantes (e.g. iones en semiconductores cristalinos), y la eficiencia en sus respuestas optoelectrónicas llegan a ser comparables con las de algunos cristales [2], [12], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31].

Las moléculas orgánicas más empleadas en propiedades ópticas y de transporte son aquellas que en su estructura presentan un sistema de enlaces dobles conjugados, es decir, que cada átomo del sistema conjugado presenta

un enlace sencillo con otro átomo y a la vez un enlace doble con un átomo distinto del anterior. Este sistema de enlaces conjugados provee a la molécula de una estructura rígida, de manera que sus átomos se ubican en un solo plano. Los electrones involucrados en los enlaces que se ubican en el plano se conocen como electrones σ , mientras que los electrones cuyo enlace está fuera del plano se conocen como electrones π . Estos electrones π tienen la peculiaridad de encontrarse deslocalizados a lo largo de toda la molécula, ya que se enlazan con los electrones de los átomos vecinos y su energía de enlace es pequeña [32], [33], [31].

Dada la estructura rígida y la presencia de electrones deslocalizados en estas moléculas, suele considerarse un modelo semiclásico para describir sus propiedades ópticas y electrónicas más notables. El modelo consiste en considerar un pozo de potencial infinito en el que se encuentran los electrones libres. La longitud del pozo corresponde a la longitud del sistema de enlaces dobles conjugados de la molécula, y se consideran a los niveles energéticos permisibles a los electrones como los niveles de las moléculas. Así que la absorción y emisión de luz en el visible quedan descritas por el cambio de los electrones entre los niveles energéticos, y el ancho de energías prohibidas a los electrones queda determinado por la longitud de la molécula. Este modelo describe adecuadamente a la mayoría de las moléculas que presentan un sistema de enlaces dobles conjugados, y mediante perturbaciones que se le hacen al potencial, a partir del tipo de molécula de que se trate, la correspondencia entre el modelo y los valores experimentales se vuelve todavía mejor, [32].

La molécula que se estudia en esta tesis es el DR1 (Dispersed Red 1), cuya fórmula estructural aparece en la figura 2. Nótese que posee un sistema de enlaces dobles conjugados en su región central, que está formado por un par de anillos bencénicos y un grupo azo ($-N=N-$). En este sistema conjugado la molécula debe presentar una estructura planar y una nube electrónica a lo largo de todo el plano, pero fuera de éste (como se puede ver en la figura 3). Así que este sistema debe ser el responsable de las propiedades ópticas del DR1 [28], [32], [35]. El grupo azo presenta dos configuraciones estables posibles, conocidas como *trans* y *cis*. La diferencia entre las dos configuraciones es puramente geométrica, es decir, que se trata de los mismos átomos (isómeros) pero con ubicaciones espaciales distintas. Para llevar a una molécula de su estado *trans* a su estado *cis* y viceversa, hay que brindarle energía, que en particular puede tratarse de energía luminosa, y si es así se dice que la molécula fotoisomeriza. (Ver figura 4)[1],[28]. En particular, la

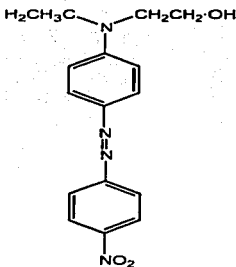


Figura 2: *Fórmula estructural de la molécula DR1*

molécula DR1 es una molécula que presenta fotoisomerización, así que puede tener dos configuraciones posibles, según sea la configuración del grupo azo.

En los extremos del sistema de enlaces dobles conjugados de la molécula de DR1, aparece otro grupo de átomos. En uno de los extremos aparece un grupo "donador" ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) de electrones, mientras que en el otro extremo aparece un grupo "aceptor" (NO_2) de electrones. Las moléculas con este tipo de configuración *aceptor-enlaces dobles conjugados-donador* se conocen como moléculas de empuje-jalón (push-pull) [7], [8], [36], [37].

Las moléculas push-pull presentan un alto momento dipolar a lo largo de su eje principal, debido a la presencia de grupos donador y aceptor, tal dipolo va del grupo donador al grupo aceptor. Además, a mayor longitud del sistema de enlaces dobles conjugados es mayor el momento dipolar de las moléculas, sin embargo, para dos distribuciones geométricas distintas de los enlaces dobles conjugados, el momento dipolar de la molécula es distinto. Así que la molécula de DR1 tiene un momento dipolar distinto para cada configuración *cis* o *trans* [3], [37], [38].

Las moléculas push-pull son muy empleadas en óptica no lineal pues presentan altas hiperpolarizabilidades y no poseen centrosimetría, debido a la presencia de un grupo donador y un grupo aceptor en extremos opuestos, lo cual las vuelve ideales como contaminantes en materiales con aplicaciones de



Figura 3: Diagrama de la disposición geométrica de los átomos que conforman la molécula de DR1. La parte sombreada indica la nube electrónica correspondiente a los electrones π .

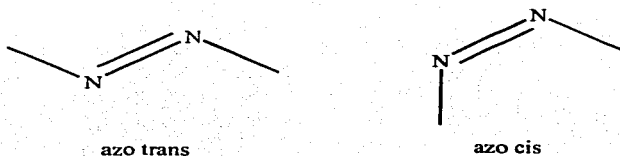


Figura 4: Isómeros del grupo azo.

	α ($\times 10^{-24}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)	μ (D)	Largo (nm)	Ancho (nm)	Espesor (nm)
DR1 cis	—	—	—	0.7	—	—
DR1 trans	38	.47 125	8.7 9.6	1.5	0.5	0.2

Tabla 1: Parámetros particulares del DR1 [1], [2], [3], [4]. (Una línea horizontal en la tabla indica que no se encontraron reportados esos valores. Para la hiperpolarizabilidad y el momento dipolar del *DR1 trans* existen reportados dos valores distintos en distintas referencias).

generación de segundo armónico [37], [39], [40].

En resumen, la molécula de DR1 es un contaminante ideal de películas sol-gel para aplicaciones en óptica no lineal, ya que se trata de un colorante orgánico tipo push-pull. Algunas de sus propiedades (polarizabilidad α , hiperpolarizabilidad β , momento dipolar² μ , y dimensiones geométricas) quedan expuestas en la tabla 1 [1], [2], [3], [4].

²Algunas equivalencias entre las unidades de momento dipolar son

$$1 \text{ D} = 1 \times 10^{-18} \text{ esu cm} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

2.3. TÉCNICA CORONA

Los materiales contaminados con DR1 son buenos materiales para aplicaciones en óptica no lineal.

Para la generación de segundo armónico es preciso que los materiales no presenten centrosimetría, ésto es, que no presenten simetría ante inversión. sin embargo, la preparación de las películas sol-gel no ordena a las moléculas orgánicas en una dirección preferencial, por lo que es necesario ordenarlas por otra vía una vez que el material está formado.

La manera en que suelen orientarse a las moléculas push-pull en las películas es por medio de la técnica de polarización por efecto corona. Esta técnica consiste en aplicar un campo eléctrico intenso perpendicular a la superficie de la película, de tal manera que las moléculas tiendan a alinear su momento dipolar con el campo aplicado, y en consecuencia el material pierde su centrosimetría [1], [27], [34], [35], [41], [42], [43].

Las muestras a las que se refiere esta tesis fueron polarizadas por efecto corona usando el dispositivo esquematizado en la figura 5. Dicho dispositivo consta de una punta metálica ubicada en dirección perpendicular a una placa también metálica ubicada a 1 cm de la punta; entre ambas existe una diferencia de potencial de aproximadamente 6 kV. La placa está unida a una resistencia calefactora con la que se le aumenta la temperatura a 120 °C, con la finalidad de aumentar la movilidad de las moléculas en la película (no se exceden los 120 °C para evitar dañar a las moléculas orgánicas) [1]. El procedimiento que se siguió en la polarización de las películas, consistió en ubicar a la película sobre la platina, elevarle la temperatura a la platina hasta 120 °C, aplicar el campo eléctrico durante un determinado tiempo t y posteriormente, sin quitar el campo, llevar a la muestra a temperatura ambiente en 30 minutos, para finalmente quitar el campo corona [10], [11]. El campo aplicado, la temperatura y los tiempos que se emplearon corresponden a los valores óptimos para la generación de segundo armónico en muestras amorfás, obtenidas en un estudio previo [1].

La aplicación del campo corona puede llevarse a cabo mediante distintos arreglos experimentales, sin embargo, para una misma diferencia de potencial entre los electrodos, la disposición de punta-placa resulta ser la más eficiente en la orientación de las moléculas. Dicha eficiencia tiene su origen en que el campo eléctrico aplicado es inversamente proporcional al radio de curvatura de la punta, el cual es mucho menor para una punta que para cualquier otra geometría que se elija para el electrodo [44].

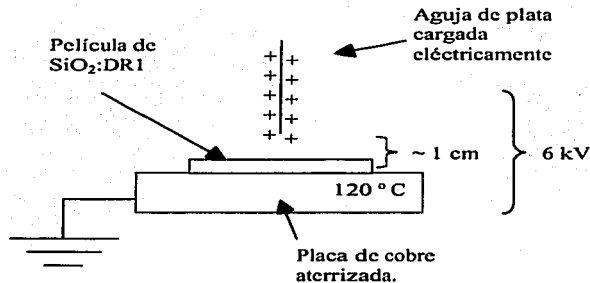


Figura 5: Esquema del dispositivo con el que se polarizan las películas de SiO₂:DR1

Cabe señalar que el campo aplicado sobre la película es prácticamente perpendicular a su superficie, pues al estar apoyada sobre una placa metálica, se encuentra sobre una superficie equipotencial que debe ser ortogonal al campo eléctrico.

2.4. ABSORCIÓN ÓPTICA

Mediante la absorción óptica es posible determinar qué tan ordenadas están las moléculas de DR1 en la película de gel [45]. Para hacer cuantitativa esta medición se emplea el parámetro de orden definido como

$$\rho = 1 - \frac{\alpha(t)}{\alpha_0} \quad (1)$$

en donde $\alpha(t)$ es la absorbancia a un tiempo de polarización por efecto corona t y α_0 es la absorbancia inicial del material (en el que no se espera orden alguno de las moléculas en el material). Tal parámetro de orden suele identificarse con el parámetro de orden microscópico, dado por

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

en donde θ es el ángulo que forma el dipolo de la molécula con la dirección del campo corona, y el promedio se realiza sobre todas las proyecciones del dipolo en el eje definido por el campo corona. Ambos parámetros de orden toman el valor de cero cuando no existe anisotropía en el material y el valor de uno cuando se tiene un completo alineamiento de las moléculas a un ángulo $\theta = 0$ [1], [35], [4].

La medición experimental que se hace sobre las películas es macroscópica, es decir, se mide la absorbancia de todo el material. Para medir la absorbancia de las películas se empleó un espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array, el cual compara la intensidad de luz (no polarizada) que incide ortogonal a la superficie del material I_0 , con la luz que ha pasado a través de éste en la misma dirección que el haz incidente I [10], [11]. De manera tal que el resultado que el espectrofotómetro proporciona por este medio es el logaritmo en base diez del cociente de intensidades, es decir, se obtiene la densidad óptica (O.D.) del material.

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3)$$

La densidad óptica depende del grosor de las muestras, así que para obtener un parámetro propio del material, sin importar su geometría, se considera su absorbancia α , la cual viene dada por la ley de Beer [46]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4)$$

donde x es la longitud que la luz recorre en el material, por lo que α queda explícitamente determinada por la expresión:

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10} e} \quad (5)$$

con d el grosor de la muestra.

Pero, como puede verse de las expresiones (1) y (5), para calcular el parámetro de orden no es relevante conocer el valor de d . Sin embargo, sí hay que tener presente que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de moléculas contaminantes en el material.

Es de hacer notar que la polarización del material se debe exclusivamente a la aplicación del campo corona, y no al campo eléctrico de la luz con que

se ilumina al material. Y que el análisis de la absorción óptica se realiza para luz no polarizada y sin considerar pérdidas por reflexión en las interfaces.

2.5. FOTOCONDUCTIVIDAD

Por medio de la técnica de fotoconductividad estacionaria se mide la conductividad oscura y bajo iluminación de las películas. Las muestras se mantienen en un vacío de 10^{-3} Torr y son iluminadas con un láser He-Ne de 633 nm. Sobre la superficie de las muestras se pintan electrodos de plata, dispuestos de manera paralela. Para distintas diferencias de potencial entre los electrodos se mide la corriente eléctrica. Así que puede realizarse una gráfica de densidad de corriente eléctrica (oscura o iluminada) vs. campo eléctrico aplicado sobre la superficie de la película. De dicha gráfica puede obtenerse el valor de la conductividad y de la fotoconductividad del material [10], [11], [28].

La importancia de esta técnica radica en que es posible determinar propiedades microscópicas de las muestras a partir de la medición de la fotoconductividad [47], [48].

$$J = \frac{e\phi I_0}{h\nu} \alpha I + \left(en\mu + \frac{e\phi I_0 \tau}{h\nu} \alpha I \right) E \quad (6)$$

De la ecuación (6) pueden determinarse los parámetros microscópicos ϕI_0 y $\phi I_0 \tau$, donde ϕ es la eficiencia cuántica de fotogeneración de portadores de carga, I_0 es la longitud de camino libre medio que recorren los portadores de carga, μ es la movilidad de los portadores de carga y τ el tiempo de vida media de los portadores. Los demás parámetros de la ecuación (6) se refieren a la densidad de corriente (J), la energía de los fotones incidentes en el material ($h\nu$), la carga eléctrica de los portadores (e), la absorbancia de las muestras (α), la concentración de portadores de carga en la oscuridad (n), la intensidad de iluminación (I), y el campo eléctrico aplicado (E).

En la ecuación (6) el término que no está multiplicado por E es el término fotovoltaico, que indica la diferencia de potencial que se genera en el material por el simple hecho de permanecer bajo iluminación, mientras que el término multiplicado por E consta de dos términos, a saber: la conductividad oscura ($en\mu$), que no depende de la intensidad de iluminación y la fotoconductividad, que sí depende de la intensidad de iluminación, así como de la absorbancia del material.

En relación a las aplicaciones en óptica no lineal de estos materiales, es importante que las películas presenten buena fotoconductividad, de allí la importancia del estudio fotoconductor de las muestras como función del tiempo de polarización por efecto corona [26], [49].

2.6. ÓPTICA NO LINEAL

La importancia de realizar un estudio de la absorción óptica y de la fotoconductividad en películas de $\text{SiO}_2\text{:DR1}$, preparadas mediante el método sol-gel, como función del tiempo de polarización por efecto corona, radica en las aplicaciones que este tipo de materiales presentan en el campo de la óptica no lineal. Mientras mayor es el tiempo de polarización se espera una mayor anisotropía en el material, con lo que se incrementan notablemente sus propiedades ópticas no lineales. La absorción óptica cuantifica la anisotropía del material y se relaciona directamente con la generación de segundo armónico en las muestras, mientras que la fotoconductividad cuantifica la fotosensibilidad y fotoconductividad del material, que tienen relación estrecha con el efecto fotorrefractivo [33], [38], [42], [50].

Las muestras amorfas ya han sido estudiadas experimentalmente con la técnica de generación de segundo armónico, sin embargo, las muestras estructuradas no han sido estudiadas aún [1], [10], [11]. Las muestras estructuradas sí se han estudiado mediante absorción óptica y fotoconductividad, técnicas con las que se obtuvieron resultados que indican una mayor anisotropía y fotoconductividad que en las muestras amorfas, por lo que se espera que tengan una mayor generación de segundo armónico [38].

La generación de segundo armónico se debe, macroscópicamente, a la presencia de un valor grande de la susceptibilidad eléctrica de segundo orden $\chi_{ij}^{(2)}$.

$$P_i(t)_{\text{macroscópico}} = P_j^{(0)}(t) + \chi_{ij}^{(1)} E_j(t) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t) E_k(t) + \dots \quad (7)$$

donde P es la polarización del material, χ es la susceptibilidad eléctrica y E el campo eléctrico aplicado sobre el material. Según la ecuación (7), el término cuadrático da lugar a una polarización rectificadora que varía con el doble de frecuencia de la onda incidente, si el campo eléctrico cambia armónicamente con el tiempo, como ocurre con una onda luminosa [34], [35].

Desde el punto de vista microscópico, para obtener una alta $\chi^{(2)}$ en los materiales, es necesario que los cromóforos presenten una alta hiperpola-

rizabilidad β y tengan un cierto ordenamiento, es decir, estén orientados anisotrópicamente en el material.

$$P_i(t)_{\text{microscópico}} = \mu_i + \alpha_{iJ} E_J(t) + \beta_{iJK} E_J(t) E_K(t) + \dots \quad (8)$$

La ecuación (8) indica el análogo microscópico de la polarización no lineal, donde α es la polarizabilidad de la molécula orgánica y β es su hiperpolarizabilidad [26], [35]. Los valores de α y β que presenta la molécula de DR1 aparecen en la tabla 1.

Experimentalmente lo que se mide es el término de mayor magnitud en $\chi_{ijk}^{(2)}$, que es χ_{333} [1], [35]. Este término macroscópico se relaciona de manera directamente proporcional con las propiedades microscópicas de hiperpolarizabilidad y ordenamiento, como se muestra en la ecuación (9) [35].

La relación que existe entre la ecuación de polarización macroscópica 7 y la ecuación de polarizabilidad microscópica 8 está dada por la suma de las polarizabilidades de cada una de las moléculas que forman al material y por la consideración de correcciones debidas al campo eléctrico local [1], [35]. En particular, las susceptibilidad de segundo orden $\chi_{ijk}^{(2)}$, que es un parámetro macroscópico del material, se relaciona de manera directamente proporcional con las propiedades microscópicas de hiperpolarizabilidad y orientación de cada una de las moléculas; por ejemplo $\chi_{333}^{(2)}$ puede escribirse como en la ecuación (9) [35].

$$\chi_{333}^{(2)} \sim \beta_{zzz} \times \left(\frac{1}{5} + \frac{4}{7} S \right) \quad (9)$$

En la ecuación (9) S corresponde al parámetro de orden expresado en la ecuación (2).

Así que con la medición de la absorción óptica como función del tiempo de polarización se mide, de manera indirecta, la susceptibilidad eléctrica de segundo orden en las muestras como función el ordenamiento de sus moléculas. Por lo tanto, mientras mayor sea el parámetro de orden se espera sea mayor la intensidad de generación de segundo armónico también [33], [4], [4-1].

En cuanto al efecto fotorrefractivo, éste consiste básicamente en una redistribución de cargas fotogeneradas bajo una iluminación no uniforme que conduce a un campo interno, el cual modula el índice de refracción. Para que un material sea fotorrefractivo debe presentar fotosensibilidad para generar portadores de carga, fotoconductividad para la redistribución de las cargas y

el índice de refracción debe tener una dependencia con el campo eléctrico [8], [12]. El cambio en el índice de refracción, en el caso de efecto electroóptico, queda dado por:

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n^3rE \quad (10)$$

donde Δn es el cambio en el índice de refracción, r se conoce como el coeficiente electroóptico y E es el campo eléctrico. El coeficiente electroóptico es directamente proporcional a la susceptibilidad eléctrica de segundo orden, así que S también es un indicativo de la presencia de efecto electroóptico en las muestras [12], [27], [35].

Por lo que para el caso en que se tengan altos valores de fotoconductividad y del parámetro de orden, se debe tener un material que presente un alto efecto fotorrefractivo.

En el caso de las películas estudiadas por [1], [10] y [11] una buena fotosensibilidad está dada por la molécula de DR1, una buena fotoconductividad se debe a la molécula SiK, y la dependencia del índice de refracción con el campo eléctrico interno depende de la orientación del DR1.

Los resultados experimentales que existen para las muestras estructuradas, de fotoconductividad, absorción óptica y polarización fueron estudiadas bajo las mismas condiciones optimizadas con que fueron obtenidos los resultados existentes para las amorfás, es decir, en ambos casos se usó la misma magnitud de campo corona, la misma concentración relativa de DR1:SiK, la misma disposición geométrica de los elementos de la técnica corona y el mismo tiempo de enfriamiento durante la técnica corona [1], [10], [11].

Conocer nuevos materiales y los mecanismos físicos involucrados en sus propiedades ópticas no lineales es de suma importancia científica y tecnológica. Pues con ello se tiene un mejor entendimiento de los materiales y por lo tanto un mejor control para aplicaciones en óptica no lineal, como pueden ser almacenamiento de información, grabado holográfico, generación de segundo armónico y elaboración de guías ópticas.[16], [25], [26], [41], [50], [51], [52].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta un estudio comparativo de los resultados que existen en fotoconductividad y absorción óptica en muestras amorfas y estructuradas. Y se expone un modelo físico que describe a la fotoconductividad y a la absorción óptica como función del tiempo de polarización, el cual no existe reportado, al respecto sólo existen ajustes empíricos a datos experimentales o modelos que no dependen del tiempo de polarización sino de la intensidad del campo corona [12], [35], [42], [53], [54], [55].

Como fue mencionado anteriormente, las películas sol-gel de $\text{SiO}_2:\text{DR1}$ están compuestas de una red polimérica inorgánica y amorfa de dióxido de silicio. Esta red polimérica forma poros en los que se ubican las moléculas contaminantes de DR1, sin que éstas formen parte estructural del material, es decir, que las moléculas orgánicas no están ancladas y poseen una cierta movilidad dentro de los poros. En general, dichos poros no presentan una geometría específica y se distribuyen aleatoriamente en todo el material. Sólomente cuando se emplean surfactantes, la red polimérica, y con ella los poros, se distribuyen de manera ordenada en el material, dando lugar a la aparición de poros con una geometría bien definida.

Así que la aplicación de un campo eléctrico intenso, tipo campo corona, sobre el material provoca un ordenamiento de las moléculas con un alto momento dipolar, como es el caso del DR1, pero no un desplazamiento de las mismas. Las moléculas de DR1 en las películas rotan ante un campo eléctrico externo, mas no se desplazan, pues están restringidas a permanecer dentro de los poros.

Los cambios que se presentan en la absorción óptica y en la fotoconductividad de películas de $\text{SiO}_2:\text{DR1}$ debidos a la aplicación de un campo eléctrico externo intenso no están bien descritos hasta el momento, pero sí está claro que son consecuencia del ordenamiento de las moléculas orgánicas de las películas.

En las siguientes secciones presento un modelo físico que describe el comportamiento de las moléculas de DR1 en el material cuando se les aplica un campo eléctrico externo, y sus consecuencias en la absorción óptica y la fotoconductividad; así como una comparación de dicho modelo con resultados experimentales correspondientes a películas amorfas y estructuradas con una misma concentración de DR1.

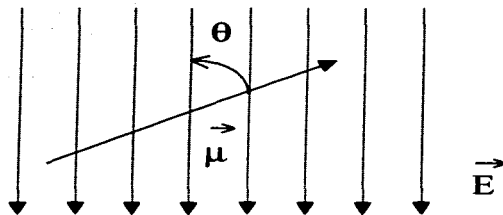


Figura 6: Esquema de la disposición del dipolo con respecto al campo eléctrico.

3.1. MODELO PARA LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS BAJO UN CAMPO ELÉCTRICO CONSTANTE.

La molécula de DR1 tiene un fuerte momento dipolar³ a lo largo su eje principal, por lo que su comportamiento bajo un campo corona debe ser semejante al de un dipolo inmerso en un campo eléctrico constante.

Considérese el caso de un dipolo inmerso en un campo eléctrico constante \vec{E} . Al tiempo $t = 0$ el dipolo se encuentra con una orientación inicial dada por el ángulo θ_0 que forma con el eje determinado por el campo eléctrico, para tiempos posteriores el dipolo oscila alrededor del eje del campo (ver figura 6). Si el ángulo inicial θ_0 es pequeño (menor a $\frac{\pi}{10}$ radianes) la oscilación es armónica, si no es el caso, de todas maneras el dipolo oscila alrededor del mismo eje. De manera más general, el sistema puede presentar fricción, es decir, que el dipolo oscila amortiguadamente. En este caso si el ángulo inicial no es pequeño, el amortiguamiento logra que en un tiempo corto la oscilación se mantenga en ángulos pequeños, y su descripción entonces es bastante bien descrita por una oscilación armónica. Por otro lado, si el amortiguamiento es muy grande el dipolo se frena y no oscila.

La dinámica de un dipolo en un campo eléctrico constante queda con-

³El momento dipolar de la molécula DR1 es de 8.7 D, mientras que el momento dipolar de una molécula de agua H_2O es de 1.8 D.

tenida en la ecuación diferencial que corresponde a un oscilador armónico amortiguado:

$$\ddot{\theta} + 2\gamma \dot{\theta} + \omega_0^2 \theta = 0 \quad (11)$$

con $\gamma = \frac{b}{2I}$ y $\omega_0 = \sqrt{\frac{\mu E}{I}}$, donde θ es el ángulo que forma el eje del dipolo con el campo eléctrico, μ es la magnitud del momento dipolar, I es el momento de inercia del dipolo, E es la magnitud del campo eléctrico y b es el coeficiente de fricción del sistema (que en el caso de las películas sol-gel representa a la interacción que existe entre la molécula de DR1 y las demás moléculas del sistema, que pueden ser, por ejemplo, moléculas de agua, alcohol u otras moléculas de DR1).

La dependencia del ángulo θ con respecto al tiempo que el dipolo está bajo la acción del campo está dada por la solución a la ecuación (11), cuya expresión general es:

$$\theta(t) = \frac{1}{2} \left[\theta_0 + \frac{\dot{\theta}_0 + \gamma \theta_0}{\Omega} \right] e^{-(\gamma - \Omega)t} + \frac{1}{2} \left[\theta_0 - \frac{\dot{\theta}_0 + \gamma \theta_0}{\Omega} \right] e^{-(\gamma + \Omega)t} \quad (12)$$

con θ_0 y $\dot{\theta}_0$ el ángulo y la velocidad angular inicial respectivamente, y $\Omega \equiv \sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2}$.

La ecuación (12) indica que el ángulo θ disminuye exponencialmente conforme el tiempo de polarización aumenta, siempre y cuando $\gamma > \Omega$, es decir, mientras el sistema se encuentre sobreamortiguado.

Las moléculas de DR1 requieren de un campo eléctrico alto y de un tiempo del orden de horas para alinearse con el campo eléctrico, lo cual indica que se trata de un sistema sobreamortiguado, y la ecuación (12) debe describir la orientación de las moléculas de DR1.

Las películas contienen muchas moléculas de DR1 (del orden de 10^{20}), y cada una debe estar bien descrita por la ecuación (12), por lo que basta considerar una molécula que tenga las condiciones iniciales de ángulo y velocidad angular promedio del sistema, es decir, que represente al resto de moléculas orgánicas del material.

La velocidad angular promedio⁴ del sistema es cero, pues las moléculas

⁴Se menciona constantemente el promedio, sobre todas las moléculas, de las propiedades del material; sin embargo, en las ecuaciones no aparece escrito explícitamente el promedio, pues se considera como aproximación que el comportamiento de una sola molécula es representativo del comportamiento de todas las demás moléculas del material.

tienen un movimiento angular totalmente azaroso antes de que se sometan a un campo eléctrico externo, así que $\dot{\theta}_0 = 0$ en la ecuación (12). Nótese que en tal ecuación a $t = 0$ el ángulo es el ángulo inicial θ_0 , y para tiempos mayores el término que más influye es el que lleva en la exponencial el término $\gamma - \Omega$, así que en una primera aproximación al sistema de N dipolos la expresión que contiene la mayor parte de la física del problema y que dicta la dinámica que siguen los dipolos inmersos en el material queda dada por la ecuación:

$$\theta(t) \approx \theta_0 e^{-Bt} \quad (13)$$

con $B = \gamma - \Omega$ una constante característica del material y $\theta_0 \in (0, \pi)$.

La ecuación (13) indica que si no se ha polarizado la muestra, el ángulo de los dipolos es el mismo que su ángulo inicial, pero conforme aumenta el tiempo de polarización el ángulo tiende a cero, ésto es, el dipolo tiende a alinearse con el campo eléctrico externo (ver figura 6).

Falta determinar la orientación inicial del dipolo, dada por el ángulo θ_0 . Tal condición inicial se determina a partir de considerar la absorción óptica en el material que contiene moléculas orgánicas, que es el tema de la siguiente sección.

3.2. MODELO PARA LA ABSORCIÓN ÓPTICA.

Como ya se dijo en la sección 2.2, las moléculas orgánicas que poseen enlaces dobles conjugados, como es el caso de la molécula de DR1, presentan enlaces rígidos entre sus átomos, brindándole una estructura plana a la molécula. Los electrones que participan en tales enlaces se conocen como electrones σ . En este tipo de moléculas existen otro tipo de electrones, llamados π , cuya principal característica es que se encuentran deslocalizados a lo largo de la molécula. Estos electrones π se ubican fuera del plano determinado por los átomos de la molécula, pero distribuidos a lo largo de toda la molécula, y son responsables de la absorción óptica de la molécula en la región visible del espectro electromagnético.

Si la película que contiene al DR1 no ha sido polarizada es de esperarse que el material no presente una absorbancia máxima ni mínima, ya que las moléculas de DR1 no estarán todas orientadas en una dirección preferencial en la cual los electrones π expongan la mayor o menor área posible a la luz visible incidente en el material.

La dirección en la que se orientan las moléculas con el campo eléctrico

externo es la misma dirección en la que se ilumina el material para medirle su absorbancia. Tal dirección es perpendicular a la superficie principal de la película. Así que el ángulo θ promedio de las moléculas antes de ser polarizadas es ó $\theta = \frac{\pi}{4}$ ó $\theta = \frac{3\pi}{4}$ (en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ los electrones π exponen un área⁵ mínima a la luz, y en $\theta = \frac{\pi}{2}$ y $\theta = \frac{3\pi}{2}$ los electrones π exponen un área máxima a la luz, figura 7).

Igualmente, la orientación inicial promedio del plano molecular alrededor del eje de la molécula debe ser tal que no exponga ni la máxima ni la mínima área de electrones π , así que el ángulo β que representa esta orientación puede tener cuatro posibles valores (ver figura 7), a saber $\beta = \frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}$. Sin embargo este ángulo β no sufre cambios con la aplicación de un campo externo pues el momento dipolar⁶ del DR1 sigue al eje de la molécula, y toda la orientación queda en términos del ángulo θ , como se propuso en la ecuación (13).

Los cambios en la orientación de la molécula debidos a la aplicación de un campo eléctrico externo provocan pues, cambios en el área de electrones π expuesta a la radiación electromagnética. Esta área expuesta es directamente proporcional al seno del ángulo θ , es decir, es la proyección del área total del plano molecular sobre la superficie de la película, de manera tal que cuando $\theta = 0$ el área proyectada es cero y cuando $\theta = \frac{\pi}{2}$ el área proyectada es la máxima permitida por el valor del ángulo β .

A su vez, el área total proyectada sobre la superficie de la película es directamente proporcional a la sección eficaz Σ que presentan las moléculas orgánicas a la radiación electromagnética incidente. Pero al ser la absorbancia total del material directamente proporcional al número de moléculas orgánicas y a la sección eficaz de éstas, entonces la absorbancia total de la película debe ser directamente proporcional al número de moléculas orgánicas y al seno del ángulo θ .

$$\alpha \sim N\Sigma \sim NA \sim N \sin \theta \quad (14)$$

con α la absorbancia (coeficiente de absorción) de la película, Σ la sección eficaz de cada molécula, A el área cubierta por electrones π que se exponen a la luz y N el número total de moléculas orgánicas.

⁵Abusando del lenguaje, indico como *área de los electrones π* a la región física que éstos ocupan.

⁶En los modelos considero exclusivamente al momento dipolar del DR1. La contribución que pudieran tener otros momentos multipolares de orden superior no se contemplan en este trabajo.

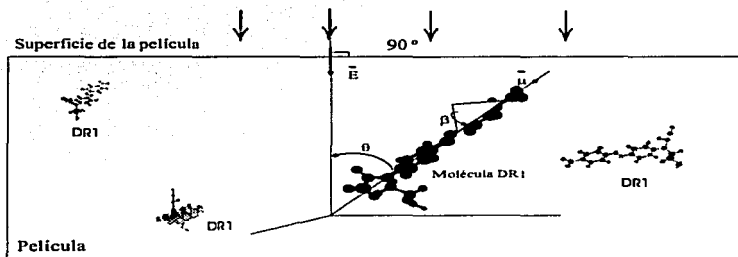


Figura 7: La figura muestra una vista lateral de la película. En la película hay algunas moléculas DR1. Se considera una molécula en particular para indicar el sistema de referencia y los ángulos considerados, en relación con la dirección de su momento dipolar. Nótese que el campo corona es perpendicular a la superficie de la película. Por claridad aquí no aparecen los electrones deslocalizados, pero en su estado básico se ubican por encima y por debajo de todo el plano de la molécula.

La relación más sencilla que se puede proponer explícitamente entre la absorbancia y el seno del ángulo que hace el eje de la molécula con el campo es una relación lineal del tipo:

$$\alpha(t) = \alpha_0 \sin(\theta(t)) + \alpha_1 \quad (15)$$

con $\alpha_0 + \alpha_1$ la absorbancia máxima del material y α_1 la absorbancia a la que tiende el material cuando los tiempos de polarización son largos (en comparación al parámetro B de la ecuación (13)). α_0 y α_1 son absorbancias que ya llevan implícito al número de moléculas de DR1 del sistema. El parámetro α_1 es un término representativo de la absorción remanente de las moléculas, ya sea por que no todas logran orientarse o por el hecho de que aún estando totalmente orientadas todas las moléculas, los electrones π , aunque con una sección eficaz mucho menor, siguen expuestos a la luz (la ecuación (15) es la relación más sencilla para un sistema compuesto de muchas moléculas que se orientan, así que α_0 y α_1 deben entenderse como parámetros representativos de un conjunto de moléculas). Ver figura 8. La ecuación (15) relaciona ya directamente a la absorbancia de la película con el tiempo de polarización del material empleando un campo eléctrico externo (en particular un campo corona), que son los parámetros que se miden durante la obtención de datos experimentales.

Experimentalmente los resultados se reportan en términos del parámetro de orden lineal, pues este parámetro sirve de indicador del ordenamiento de las moléculas orgánicas en las películas, a partir de la medición de la absorción óptica en el material. Usando las ecuaciones (1) y (15) el parámetro de orden lineal puede reescribirse en función del tiempo de polarización como:

$$\rho(t) = 1 - \frac{\alpha(t)}{\alpha|_{t=0}} \quad (16)$$

Nótese que experimentalmente no es necesario conocer el grosor de las películas, pues la absorbancia es inversamente proporcional a dicho grosor, y el parámetro de orden involucra un cociente entre absorbancias de una misma muestra. A fin de cuentas el parámetro de orden puede escribirse en términos de densidades ópticas, que es lo que se obtiene directamente en los espectrofotómetros.

Considerando las orientaciones iniciales de las moléculas orgánicas en el material $\theta_0 = \frac{\pi}{4}$ y $\theta_0 = \frac{3\pi}{4}$, la expresión explícita de la ecuación (16) queda como a continuación:

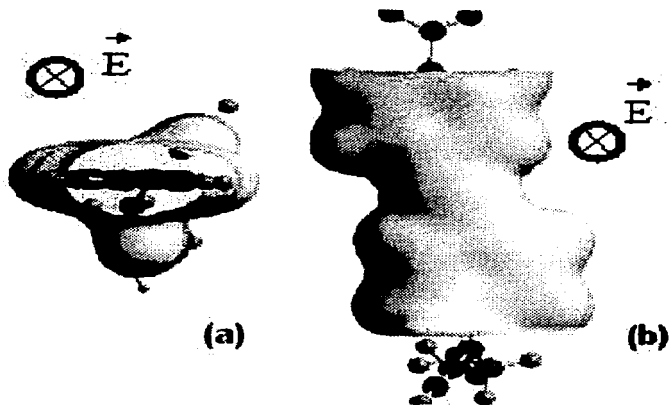


Figura 8: En la parte (a) se muestra la distribución de los electrones deslocalizados en una molécula de DR1, cuando esta molécula está totalmente alineada al campo corona. El área expuesta en este caso es mínima. En la parte (b) se muestra la distribución de los electrones deslocalizados cuando la molécula está perpendicular al campo corona. El área expuesta en este caso es máxima. En la figura \vec{E} representa al campo corona, no al campo eléctrico de la luz (la iluminación fue realizada con luz no polarizada).

$$\rho(t) = 1 - \frac{\frac{\alpha_0}{2} \left[\sin\left(\frac{\pi}{4} e^{-Dt}\right) + \sin\left(\frac{3\pi}{4} e^{-Dt}\right) \right] + \alpha_1}{\frac{\alpha_0}{2} \left[\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) + \sin\left(\frac{3\pi}{4}\right) \right] + \alpha_1} \quad (17)$$

el término de 1/2 que aparece es debido a la normalización de la absorbancia, aunque para el parámetro de orden resulta irrelevante, pues en la comparación de la absorbancia inicial con la absorbancia al tiempo t los factores comunes se eliminan.

El comportamiento de la ecuación (17) aparece graficado en la figura 9. Es de notarse que cuando $t \rightarrow \infty$, el parámetro de orden tiende a un valor asintótico que no necesariamente es 1, sino que está dado por:

$$\rho(t)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow 1 - \frac{\alpha_1}{\frac{\alpha_0}{2} \left[\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) + \sin\left(\frac{3\pi}{4}\right) \right] + \alpha_1} \quad (18)$$

En la ecuación (18) el valor 1 puede obtenerse sólo cuando la absorbancia final del material es 0, lo cual no puede ocurrir por medio exclusivo de la orientación de las moléculas, ya que aun estando totalmente orientadas paralelas al campo corona, los electrones π se mantienen expuestos (aunque exhibiendo un área mínima) a la luz que incide en la misma dirección en la que se aplica el campo corona (ver figura 8). El parámetro α_1 contiene pues, la información de la mínima absorción óptica que puede lograrse en el material.

También es de notarse que en la figura 9 aparece un valor mínimo para el parámetro de orden, y que ese valor mínimo es, además, negativo. Este valor mínimo tiene su origen en las moléculas que inicialmente se encuentran orientadas a un ángulo mayor a $\frac{\pi}{2}$ con respecto al campo corona (estadísticamente la mitad de las moléculas orgánicas del material cumplen con esta condición). Las moléculas con $\theta_0 \in \left(\frac{\pi}{2}, \pi\right)$ se orientan tendiendo a llegar a $\theta = 0$, pero al pasar por $\theta = \frac{\pi}{2}$ el área que exhiben sus electrones π es máxima, así que en vez de disminuir su contribución a la absorción óptica, contribuyen a aumentar la absorbancia del material; es decir, que el área de los electrones deslocalizados en la que la luz puede ser absorbida aumenta hasta que el eje principal de las moléculas llega al ángulo $\frac{\pi}{2}$, a partir de entonces tal área, en todas las moléculas del material, disminuye de magnitud hasta su mínimo en $\theta = 0$.

En términos del parámetro de orden, éste disminuye conforme el área proyectada por los electrones π en la dirección del campo corona aumenta, y aumenta para cuando el área disminuye.

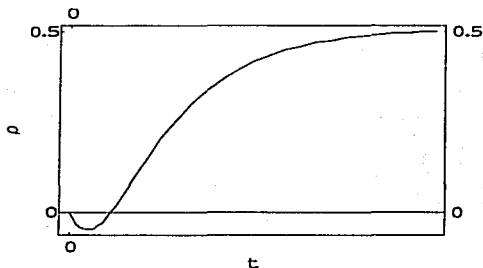


Figura 9: Gráfica de parámetro de orden vs. tiempo de polarización. El valor asintótico en esta gráfica en particular es 0.5, pero puede tomar cualquier valor en el intervalo de 0 y 1. Ver ecuación 17.

El valor negativo del mínimo en el parámetro de orden proviene de que las moléculas con ángulo mayor a $\frac{\pi}{2}$ tienen, a un mismo tiempo de polarización, velocidad angular mayor que las demás moléculas. Es decir, que la contribución a aumentar la absorbanza de las películas por parte de las moléculas con un ángulo inicial mayor a $\frac{\pi}{2}$ es mayor que la contribución a disminuir la absorbanza, por parte de las moléculas con un ángulo inicial menor a $\frac{\pi}{2}$. A partir del tiempo al que todas las moléculas poseen un ángulo inferior a $\frac{\pi}{2}$ la absorbanza del material disminuye, y en consecuencia el parámetro de orden adquiere valores positivos.

3.3. MODELO PARA LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

La orientación de las moléculas en el material no sólo provoca cambios en sus propiedades ópticas, sino también en sus propiedades electrónicas. Las diversas orientaciones que adquieren las moléculas orgánicas para distintos tiempos de polarización dan lugar a cambios en la conductividad eléctrica

de la película. En particular se obtiene una conductividad máxima para un cierto tiempo de polarización, cualquier otro tiempo de polarización da lugar a una orientación de las moléculas tal que la conductividad eléctrica adquiere un valor menor.

La conductividad de un material está determinada, por el número de portadores de carga que posee y por la movilidad de los mismos en el material. Esto significa que para un mismo campo eléctrico aplicado sobre la superficie de un material, se registra una densidad de corriente que es directamente proporcional a la concentración de portadores de carga y a su movilidad. En forma de ecuación tenemos la ley de Ohm:

$$\vec{J} = en\mu\vec{E} \quad (19)$$

con \vec{J} la densidad de corriente, \vec{E} el campo eléctrico aplicado paralelo a la superficie de la película, n la concentración de portadores de carga, μ la movilidad de los portadores de carga, y e la carga eléctrica de los portadores.

En la ecuación (19) el producto de parámetros $en\mu$ es lo que se conoce como conductividad eléctrica σ . La conductividad eléctrica modifica su valor si se modifica cualquiera de los parámetros que la componen, lo cual ocurre al orientar las moléculas orgánicas en un material sol gel del tipo $\text{SiO}_2\text{:DR1}$.

Para una única concentración de moléculas orgánicas contaminando al material es de esperarse que la concentración de portadores de carga para distintos tiempos de polarización sea prácticamente constante, pues el efecto principal del campo corona sobre el material consiste en la orientación del eje principal de las moléculas orgánicas. Así que los cambios en la conductividad para una única concentración de cromóforos se deben o a cambios en la magnitud de la carga eléctrica que llevan los portadores de carga o a cambios en la movilidad de éstos.

Si se determina la manera en que cambia la movilidad como función del tiempo de polarización, y los procesos que dan lugar a los cambios en la movilidad, es posible inferir si la carga efectiva de los portadores cambia, ya que la movilidad puede expresarse como

$$\mu = \frac{e^* \tau}{m^*} \quad (20)$$

con e^* la carga efectiva de los portadores, m^* la masa efectiva de los portadores de carga y τ el tiempo entre colisiones de los portadores.

Como una primera aproximación puede considerarse una movilidad que comprenda a la masa y a la carga efectiva de los portadores, y que la carga

eléctrica que aparece en la ecuación (19) sea simplemente la carga eléctrica fundamental. De esta manera, hasta con determinar los cambios en la movilidad para encontrar la manera en que la conductividad del material se modifica ante la orientación de las moléculas orgánicas.

La determinación de la movilidad puede lograrse a partir de la relación propuesta a continuación:

$$\mu \propto (W)^{-1} \quad (21)$$

con W el trabajo que debe realizarse por portador de carga para que se desplace la unidad de longitud en la dirección del campo eléctrico aplicado (no el campo corona sino el campo de la ecuación (19)) en la unidad de tiempo. De manera que si la movilidad del portador es baja, se requerirá de mucha energía para desplazarlo en el material. Es decir, que para producir la misma densidad de corriente que produce un material con portadores de mayor movilidad, el trabajo a realizar sobre los portadores de carga es mayor, y por lo mismo el campo eléctrico de la ecuación (19) también debe ser mayor.

La conductividad de todo el material queda entonces expresada, en términos de la relación (21), como se muestra en la siguiente relación:

$$\sigma \sim \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad (22)$$

donde la suma se realiza sobre todas las moléculas orgánicas del material. Para incluir la geometría del material a distintos tiempos de polarización, el trabajo que aparece en esta ecuación está relacionado con la longitud que debe recorrer un electrón π , desde la parte donadora de una molécula hasta la parte aceptora de la molécula orgánica más cercana.

En la ecuación (22) se está considerando que al ser los electrones π los portadores de carga con mayor movilidad en el material, son éstos los responsables principales de la conducción eléctrica en las películas. Además se considera una conducción eléctrica dada por saltos de los portadores entre las moléculas orgánicas.

Las moléculas de DR1, como muchas otras moléculas orgánicas, presentan en sus extremos grupos aceptores o donadores de electrones π , ésto significa que los portadores de carga sólo pueden ingresar o salir de la estructura de una molécula por una región geométrica bien determinada en ésta. Así que la longitud de los saltos de portadores están relacionados con la orientación de los extremos de las moléculas, en donde se encuentran sus partes donadoras oceptoras.

La relación (22) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\sigma \sim \frac{n}{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{d}_i} \quad (23)$$

donde a diferencia de la relación (22) el trabajo está escrito explícitamente como el producto de la fuerza \vec{F} que se debe ejercer sobre un portador de carga para llevarlo de la parte donadora de una molécula hasta la parte aceptora de otra, ambas partes están relacionadas por el vector de posición \vec{d} , y el producto del vector fuerza con el vector distancia es llevado a cabo y después sumado para todas las moléculas del material.

Nótese que el vector \vec{d} debe ser una función del tiempo de polarización, pues para distintos tiempos de polarización las moléculas se mantienen en una posición fija (en un poro) y su orientación es la que cambia. Al cambiar la orientación la separación entre partes donadoras yceptoras también se modifica.

Sólo se está considerando la distancia de separación entre moléculas y no la distancia que recorre el electrón π en ellas, pues allí se encuentra deslocalizado y el trabajo que se requiere para llevarlo de un extremo a otro de una molécula es mucho menor que el trabajo para llevarlo de una molécula a otra.

Para simplificar la relación (23) se considera que la fuerza ejercida sobre el portador de carga va colineal al vector distancia que separa las partes donadoras yceptoras; y la suma se reduce a sólo un término, que considera una interacción promedio de todas las moléculas del material. Esto significa que sólo se considera el salto de portadores entre dos moléculas cuya orientación relativa es representativa de las orientaciones de todas las moléculas de la película. De esta manera queda:

$$\sigma \sim \frac{n}{Fd} + \sigma' \quad (24)$$

con σ' un término constante que representa los efectos en la conductividad debidos al resto del material.

Ahora bien, los materiales sol-gel contaminados con colorantes orgánicos presentan una concentración muy baja de las moléculas del colorante, lo cual hace difícil que una molécula tenga a una distancia mínima a más de una molécula vecina. Es decir, que el portador de carga que sale de una molécula debe seguir un único camino mínimo que lo lleva a la siguiente molécula más cercana, por lo cual es razonable pensar que la conductividad del material

está determinada por el salto entre parejas de moléculas y no entre un número mayor.

En la expresión (24) n y σ' son parámetros constantes, pero la distancia d y la fuerza F no lo son necesariamente, y tienen una dependencia con la orientación de los cromóforos. Al determinar tal dependencia se determina automáticamente la dependencia de la conductividad con el tiempo de polarización.

3.3.1. MODELO PARA LA SEPARACIÓN ENTRE MOLÉCULAS

Para determinar la distancia d de separación entre las partes donadora y aceptora de dos moléculas vecinas, considérese la posición central del poro ocupado por cada una y supóngase que las moléculas giran en torno a dicha posición cuando el material es polarizado (ver figura 10). Los centros respectivos tienen coordenadas arbitrarias (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) en el sistema de referencia señalado en la figura 10. Y la parte aceptora forma un ángulo θ respecto al eje z (este ángulo tiende a cero para tiempos grandes de polarización en el caso en que cada molécula, por separado, sólo presenta interacción con el campo corona), y un ángulo ϕ respecto al eje x , el cual no cambia por efecto de la aplicación del campo corona.⁷

Así que la posición de la parte aceptora de una de las moléculas queda descrita por el vector \vec{r}_a de la siguiente manera:

$$\vec{r}_a = \left(x_1 + \frac{l}{2} \sin \theta_1 \cos \phi_1, y_1 + \frac{l}{2} \sin \theta_1 \sin \phi_1, z_1 + \frac{l}{2} \cos \theta_1 \right) \quad (25)$$

con l la longitud de una molécula a lo largo de su eje principal. Por su parte, la región donadora está descrita por el vector \vec{r}_d :

$$\vec{r}_d = \left(x_2 + \frac{l}{2} \sin (\theta_2 + \pi) \cos (\phi_2 + \pi), y_2 + \frac{l}{2} \sin (\theta_2 + \pi) \sin (\phi_2 + \pi), z_2 + \frac{l}{2} \cos (\theta_2 + \pi) \right) \quad (26)$$

en la que la presencia de π da lugar a la descripción de la posición de la parte donadora, pues los ángulos θ y ϕ están referidos a la región aceptora

⁷La figura 10 sólo esquematiza la geometría del problema, por ello aparecen tanto el campo corona como el campo con el que se mide fotoconductividad, sin embargo, esto no significa que se apliquen al mismo tiempo. Primero se aplica el campo corona durante un tiempo determinado y posteriormente, ya sin campo corona, se mide la fotoconductividad.

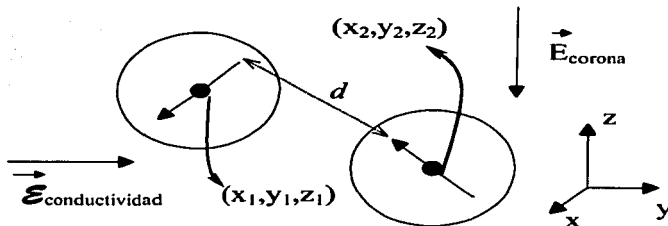


Figura 10: Esquema de la disposición de dos moléculas vecinas. La distancia entre la parte donadora y aceptora de las moléculas depende de la orientación de las moléculas. El campo corona se aplica a lo largo del eje z . La conductividad se mide a lo largo del eje y .

de la molécula (la molécula DR1 es prácticamente plana y rígida, por lo que si la parte aceptora está descrita por un ángulo θ , la parte donadora debe describirse por un ángulo $\theta + \pi$).

Y finalmente la distancia d queda determinada por la magnitud del vector resultante de restar los vectores \vec{r}_d^1 y \vec{r}_d^2 :

$$d = |\vec{r}_d^1 - \vec{r}_d^2| \quad (27)$$

Nótese que la distancia d es una función del tiempo de polarización, ya que tanto \vec{r}_d^1 como \vec{r}_d^2 dependen del ángulo θ , y éste, a su vez, depende de manera exponencial con el tiempo de polarización. Lo cual tiene como consecuencia que la conductividad del material es también función del tiempo de polarización; cuando la distancia d sea mínima el valor de la conductividad adquirirá un valor máximo y cuando la distancia d sea máxima la conductividad será mínima (ver figura 11).

La gráfica (a) de la figura 11 exhibe el comportamiento más general de la distancia entre las partes donadora y aceptora de las moléculas como función del tiempo de polarización. Inicialmente, a $t = 0$, la distancia tiene un valor determinado que cambia conforme el tiempo de polarización aumenta. El cambio es tal que la distancia adquiere un valor mínimo en un tiempo

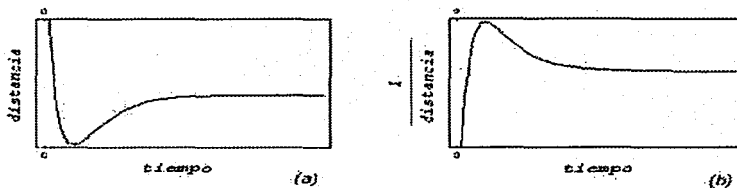


Figura 11: (a) Gráfica típica de distancia vs. tiempo. (b) Gráfica típica de $1/\text{distancia}$ vs. tiempo. La escala de estas gráficas es arbitraria, sólo muestran el comportamiento global de la ecuación (27).

finito, y tiende a un valor asintótico para tiempos de polarización grandes en comparación al tiempo en el que se logra el mínimo. Esta gráfica ejemplifica los distintos valores que puede tomar la distancia aún para distintas condiciones iniciales de orientación. El cambio en las condiciones iniciales se refleja en un corrimiento del origen de la gráfica, por ejemplo, pueden tenerse condiciones iniciales en las que no se alcance un mínimo y el comportamiento de la gráfica sea solamente creciente y asintótico.

La gráfica (b) de la misma figura muestra el inverso de la distancia como función del tiempo de polarización, con la finalidad de conocer la manera en que los cambios en la distancia d influyen en la conductividad del material. La conductividad, al ser inversamente proporcional a d , debe presentar un máximo al tiempo en el que la distancia tiene un mínimo.

La figura 12 esquematiza el comportamiento de la distancia como función del tiempo de orientación, en la figura se distingue que las moléculas tienden a una orientación final (paralela al campo corona) que determina el valor asintótico de la distancia a tiempos grandes.

3.3.2. MODELO PARA LA FUERZA

Ahora bien, la fuerza F que aparece en la ecuación (24) se refiere a la fuerza total necesaria que se debe ejercer para llevar un portador de carga de una molécula a otra.

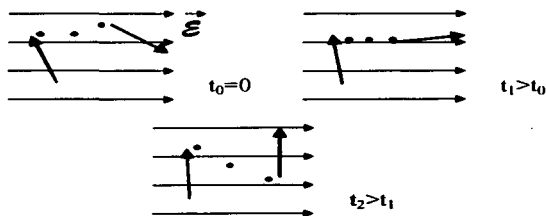


Figura 12: Se muestra un esquema con una secuencia de orientaciones moleculares para distintos tiempos de polarización. Los puntos entre las moléculas indican el posible recorrido que seguiría un electrón para saltar de una molécula a otra. Nótese que la longitud del recorrido es mínimo para la segunda figura de la secuencia. (El campo eléctrico de esta figura no es el campo corona, sino el empleado en fotoconductividad).

Por el hecho de que el portador de carga se encuentra inmerso en un medio y no está en el vacío, debe ejercerse una fuerza F_0 constante sobre el portador para que logre avanzar en una determinada dirección. Sin embargo, la orientación de las moléculas modifica la fuerza total F ; si bien hay una fuerza F_0 que siempre debe ejercerse para desplazar a un portador, existe un proceso físico, que depende de la estructura y geometría de las moléculas orgánicas, por el cual la fuerza total F se vuelve dependiente del tiempo de polarización. Así que la fuerza total debe poder expresarse como sigue:

$$F = F_0 + F_1(t) \quad (28)$$

donde $F_1(t)$ es una fuerza dependiente del tiempo.

La forma explícita de $F_1(t)$ la determinan las moléculas orgánicas. Estas moléculas poseen a los núcleos atómicos que están unidos por enlaces dobles conjugados, en un mismo plano geométrico, y dicho plano está rodeados por una nube de electrones π , de hecho los electrones π rodean a toda la molécula, salvo en sus extremos, pues las partes aceptora y donadora no poseen enlaces dobles conjugados. Una versión simplificada de la geometría

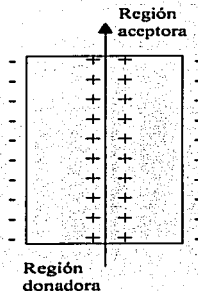


Figura 13: Esquema ilustrativo de la distribución de carga eléctrica en una molécula tipo push-pull.

de las moléculas puede pensarse como un cilindro sin tapas, con la superficie cargada negativamente, esto significa que el campo electrostático que generan las cargas eléctricas positivas del plano molecular queda apantallado por la nube de electrones π que lo rodean (ver figura 13).

De manera que en el material, para llevar a un electrón, de una cierta posición hasta una molécula orgánica, siguiendo una trayectoria (en las vecindades de la molécula) aproximadamente paralela al campo eléctrico externo, debe aplicársele una fuerza F_0 más una fuerza que dependa de la orientación de la molécula. Si la molécula se encuentra perpendicular al campo eléctrico externo (campo para medir conductividad, no el campo corona) el apantallamiento de los electrones π sobre las cargas positivas es máximo y tendrá que aplicársele una fuerza F_1 mayor al electrón que si la molécula estuviera alineada con el campo, teniendo libre la parte aceptora para recibirlo. Pero si la molécula está alineada con el campo, de manera que la parte más cercana al electrón es la región donadora, la fuerza F_1 que se aplique sobre el electrón deberá ser mayor, incluso que la que se ha de aplicar para cuando el apantallamiento de los electrones π es máxima.

Resumiendo, un electrón ingresa más fácilmente en una molécula *push-pull* por la región aceptora que por la región donadora. Si la trayectoria del electrón no es paralela al eje de la molécula intervienen, además, los electrones π ejerciendo una fuerza de repulsión sobre el electrón que se acerca a ellos.

Así que si la molécula está totalmente alineada al campo corona, el apantallamiento es máximo, pues el eje de la molécula se encuentra perpendicular al campo eléctrico externo. Para que la molécula quede totalmente alineada sólo pudo haber girado en una dirección, de manera que hubo un tiempo al cual estuvo o totalmente paralela o totalmente antiparalela al campo eléctrico externo, es decir, hubo un tiempo al cual el portador de carga percibió una máxima fuerza de atracción o una máxima fuerza de repulsión.

Considérese, sin pérdida de generalidad, que cuando la fuerza de atracción sobre el portador de carga es máxima, la fuerza F sea igual a F_0 , y para cualquier otra orientación, la fuerza para llevar al portador de carga hasta la parte aceptora será mayor. Sea F_1 la fuerza de repulsión que ejercen los electrones π sobre el portador de carga cuando la molécula se encuentra en dirección perpendicular al campo eléctrico externo. Entonces una buena propuesta para la proyección de la fuerza que ejercen los electrones π sobre el portador de carga a lo largo del campo externo, puede estar dada por $F_1 (1 + \sin \theta(t))$, si la molécula está paralela al campo; y por $F_1 (1 + \sin(\theta(t) + \pi))$, cuando la molécula está alineada en posición antiparalela (ver figura 14).

Ahora bien, el mismo proceso que ocurre para la llegada de un portador a una molécula *push-pull* debe ocurrir para que escape un electrón π de la molécula. Así que considerando parejas de moléculas, en el proceso de conducción eléctrica, una de éstas debe ceder un portador de carga y la otra debe recibirlo. Por lo tanto, la fuerza total F queda expresada como función del tiempo de polarización de la manera siguiente:

$$F(t) = F_0 + F_1 (2 - \sin(\theta_1 e^{-\alpha}) + \sin(\theta_2 e^{-\alpha})) \quad (29)$$

en donde se consideran dos términos dependientes del tiempo, uno correspondiente a un alineamiento paralelo de la molécula y otro correspondiente a un alineamiento antiparalelo (estadísticamente es poco probable que las parejas de moléculas estén alineadas en una misma dirección); θ_1 y θ_2 son los ángulos de orientación iniciales de cada una de las moléculas (no necesariamente deben coincidir con el de la ecuación (13), ya que en este caso se trata de orientaciones relativas entre las moléculas de una pareja representativa de todas las moléculas del material), y la parte exponencial corresponde a la

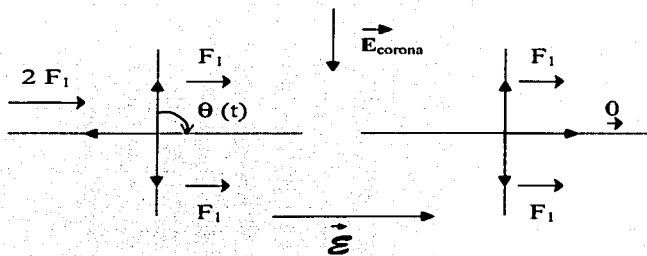


Figura 14: Esquema ilustrativo de la proyección de la fuerza de repulsión que ejercen los electrones π sobre otro electrón que llegue a la molécula.

orientación de las moléculas por efecto corona (ver ecuación (13)), sólo que ahora la constante que indica la velocidad de ordenamiento c es distinta a la constante B , pues c representa una interacción por parejas de moléculas.

Una gráfica que muestra el comportamiento general de la ecuación (29) aparece en la figura 15. En la figura (a) puede distinguirse la existencia de una fuerza mínima para un tiempo dado, pero para cuando el tiempo de polarización crece la fuerza F tiende a un valor asintótico.

En la figura (b) de la figura 15 se grafica el inverso de la fuerza F , lo cual es proporcional a la conductividad. Nótese, que al igual que la distancia d la fuerza F se comporta de tal manera que contribuye con un máximo en la conductividad cuando la fuerza es mínima, y con un valor asintótico para tiempos grandes de polarización.

El valor asintótico de la fuerza F es el valor de la fuerza que se obtiene para una polarización total del material, es decir, es la fuerza correspondiente a tener todas las moléculas orientadas con el campo corona. El valor inicial de la fuerza depende de las condiciones de orientación iniciales en las moléculas. Mientras que el mínimo aparece cuando la orientación de las moléculas es tal que se tiene un mínimo apantallamiento en una de las moléculas para una máxima intervención de la parte donadora o aceptora, según sea el caso, de la otra molécula (ver figura 16).

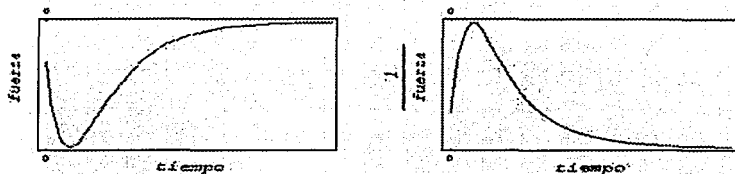


Figura 15: (a) Gráfica fuerza vs. tiempo de polarización. (b) Gráfica $1/\text{fuerza}$ vs. tiempo de polarización. La escala de estas gráficas es arbitraria, sólo muestran el comportamiento global de la ecuación (29).

De esta manera la conductividad eléctrica del material puede reescribirse como función del tiempo de polarización:

$$\sigma(t) = \frac{n}{F(t) d(t)} + \sigma' \quad (30)$$

con $F(t)$ dada por la ecuación (29), $d(t)$ dada por la ecuación (27), n la concentración de portadores de carga constante en el material y σ' el término constante de la conductividad que representa a las interacciones entre todas las moléculas del material.

El comportamiento de la ecuación 30 muestra la presencia de a lo más dos máximos, un valor inicial determinado y un valor asintótico para grandes tiempos de polarización. Cada máximo se debe al mínimo correspondiente a $F(t)$ y $d(t)$. Sin embargo, para el caso del DR1, la longitud de la molécula (1.5 nm.) es pequeña en comparación a la separación de las moléculas en el material (como se analiza más adelante en la sección 3.5.2), lo cual hace que ante cambios de orientación del DR1, la distancia se modifique poco. Por lo que el término dominante en este caso es $F(t)$, y el comportamiento de la conductividad debe ser semejante al mostrado en la figura 15 (b). A fin de cuentas, si el término dominante es $F(t)$ entonces la carga efectiva de los portadores cambia como función del tiempo de polarización, pues los portadores están sujetos a un campo eléctrico efectivo distinto al campo externo aplicado sobre la película.

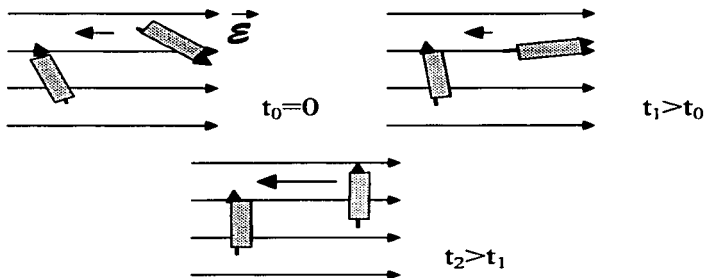


Figura 16: Secuencia ilustrativa de la fuerza F como función del tiempo. Las pequeñas flechas horizontales hacia la izquierda indican la magnitud de la fuerza sobre el portador de carga. Los rectángulos representan a los electrones π alrededor de la molécula. La segunda imagen, $t_1 > t_0$, presenta el caso con la mínima fuerza, la molécula donadora tiene poco apantallamiento, mientras que la molécula aceptora tiene un apantallamiento intermedio.

3.4. MODELO PARA LA FOTOCONDUCTIVIDAD.

En la ecuación (30) el término n es constante, sin embargo si el material es iluminado con una longitud de onda en la que las moléculas presentan absorción, es de esperarse que el número de portadores de carga se incremente. Así que en el caso de que el material esté iluminado, la conductividad debe tener un término que considere a los portadores de carga generados por la absorción de la luz incidente, es decir que se debe tener una expresión que incluya la fotoconductividad:

$$\sigma(t) = \frac{n + k\alpha(t)}{F(t)d(t)} + \sigma' \quad (31)$$

en donde los términos de la ecuación (30), $\frac{n}{F(t)d(t)} + \sigma'$, corresponden a la conductividad oscura, y el término $\frac{k\alpha(t)}{F(t)d(t)}$ corresponde a la fotoconductividad propiamente dicha. k es una constante de proporcionalidad que indica qué tanta luz absorbida produce portadores de carga (en realidad k debe ser función de la eficiencia cuántica, la intensidad de la fuente luminosa y la energía de los fotones), y $\alpha(t)$ es la absorbancia del material al tiempo de polarización t (ver ecuación (15)). El producto $k\alpha(t)$ indica la concentración de portadores de carga generados por la iluminación.

3.5. AJUSTE A LOS DATOS EXPERIMENTALES

A continuación se comparan los datos que arroja el modelo con datos experimentales que se han obtenido en el laboratorio de Fotónica de Geles del IFUNAM. Los datos experimentales a considerar son los obtenidos para la absorción óptica, la conductividad y la fotoconductividad en películas de geles contaminados con la molécula orgánica *push-pull* DR1. Yo participé en la obtención de tales datos y pueden consultarse directamente en las referencias [10], [11] y [56]⁸, los de la referencia [10] corresponden a muestras amorfas, mientras que los de la referencia [11] corresponden a muestras que presentan estructura laminar, debido a que en su preparación se empleó el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS). Ambos tipos de muestras se elaboraron con una misma concentración molar de las moléculas de DR1 con respecto a las moléculas de transporte de carga SiK (carbazol). La relación molar DR1:SiK

⁸En esta referencia, de la que soy coautor, aparecen datos correspondientes a las muestras amorfas.

Material / Parámetro	$\frac{\alpha_0}{\alpha_{max}}$	$\frac{\alpha_1}{\alpha_{max}}$	B [min ⁻¹]
	SiO ₂ :DR1 (amorfo)	0.43	
SiO ₂ :DRI (estructurado)	0.66	0.33	0.20

Tabla 2: Tabla con los parámetros que se emplearon para realizar el ajuste a los datos experimentales de absorción óptica.

es de 1:20 para las muestras amorfas, y la relación molar DR1:SiK:SDS es de 1:20:20 para las muestras estructuradas.

3.5.1. ABSORCIÓN ÓPTICA

La figura 17 muestra una comparación de los datos experimentales para el parámetro de orden en los dos tipos de muestra, con respecto a los resultados que arroja el modelo propuesto. El ajuste de los datos que se presenta posee un valor χ^2 de 0.0025 para la muestra amorfa, y de 0.0213 para la muestra estructurada⁹. Los valores χ^2 indican una buena correspondencia entre el modelo y los resultados experimentales.

El ajuste de la figura 17 se realizó considerando la ecuación (17). Los parámetros α_0 y α_1 satisfacen que $\frac{\alpha_0 + \alpha_1}{\alpha_{max}} = 1$, con α_{max} la absorbancia máxima del material (α_0 y α_1 aparecen en los dos términos del cociente de la ecuación, por lo que interesan los valores relativos entre ellos y no sus valores absolutos). De manera que al realizar el ajuste de los datos experimentales al modelo, se obtuvieron los valores de la tabla 2, para los parámetros de la ecuación (17). En la tabla 2 los parámetros $\frac{\alpha_0}{\alpha_{max}}$ y $\frac{\alpha_1}{\alpha_{max}}$ son adimensionales, de hecho, para el parámetro de orden no interesa más que el cambio en la absorción óptica y no una determinación absoluta de la absorbancia (en tal caso a la absorbancia le corresponderían unidades de longitud inversa).

3.5.2. FOTOCONDUCTIVIDAD

La figura 18 muestra una comparación de los datos experimentales para la conductividad en los dos tipos de muestra, con respecto a los resultados que arroja el modelo propuesto. El ajuste de los datos que se presenta posee

⁹El valor de χ^2 fue calculado como la suma de las desviaciones cuadráticas de los valores obtenidos a través del modelo con respecto a los datos experimentales. No confundir a la χ^2 estadística con la susceptibilidad $\chi^{(2)}$.

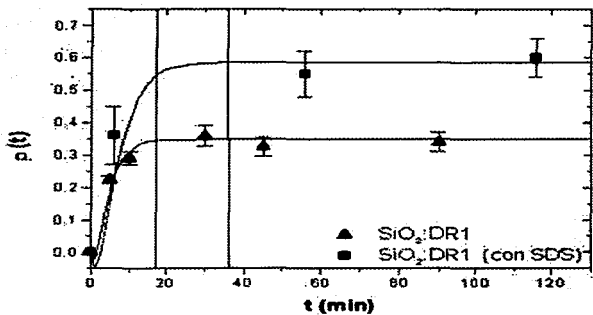


Figura 17: Gráfica de parámetro de orden vs. tiempo de polarización por efecto corona. Las líneas continuas corresponden al modelo. Los puntos discretos a los datos experimentales de cada una de las muestras. Las líneas verticales enfatizan la distinta rapidez con que cada material alcanza su valor asintótico.

un valor χ^2 de $0,0066 \times 10^{-18} (\Omega cm)^{-2}$ para la conductividad oscura de la muestra amorfa (círculos en la figura 18), una χ^2 de $0,0037 \times 10^{-18} (\Omega cm)^{-2}$ para la conductividad de la muestra amorfa cuando está iluminada con luz no polarizada de longitud de onda igual a 633 nm e intensidad de $10mW/cm^2$ (triángulos verticales en la figura 18). Para la muestra estructurada el valor de χ^2 es de $0,0851 \times 10^{-18} (\Omega cm)^{-2}$ para la conductividad oscura (cuadrados en la figura 18), y χ^2 vale $0,1456 \times 10^{-18} (\Omega cm)^{-2}$ para la conductividad cuando lo muestra está iluminada con luz con longitud de onda de 633 nm (triángulos al revés en la figura 18).

Los valores de χ^2 en cada uno de los ajustes indican una buena correspondencia entre la modelación y los valores experimentales.

Para realizar los ajustes mostrados en la figura 18 se emplearon las ecuaciones (30) y (31). La ecuación (30) se usó en el caso de la conductividad oscura, la ecuación (31) en el caso de la conductividad bajo iluminación. Al hacer uso de tales ecuaciones se consideró al valor de la fuerza F_1 como 1, de tal manera que el valor de F_0 es un porcentaje del valor de F_1 . Los ángulos ϕ_1 y ϕ_2 se eligieron de tal manera que las proyecciones de las moléculas en el plano xy sean ortogonales entre sí, arbitrariamente se eligió $\phi_1 = \frac{\pi}{4}$ y $\phi_2 = -\frac{\pi}{4}$. La longitud l de la molécula de DR1 es de 1.5 nm. Y en el caso de las fotoconductividades se consideraron las absorbanancias empleadas para cada material en los ajustes de la figura 17, es decir, con los parámetros reportados en la tabla 2. Además, como el método sol-gel permite la obtención de materiales sumamente homogéneos, se consideró una misma separación en todas las direcciones entre los centros de parejas demoléculas, es decir, $\Delta_{xyz} = x_2 - x_1 = y_2 - y_1 = z_2 - z_1 \approx 6$ nm. El valor de 6 nm se estimó considerando el caso extremo en que toda la película está ocupada por las moléculas DR1 y SiK, si una muestra de película representativa tiene dimensiones de $(3 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (1 \times 10^{-2} \text{ m}) \times (1 \times 10^{-2} \text{ m})$, el volumen de la película es de $3 \times 10^{-11} \text{ m}^3$, y si todo el volumen está ocupado por DR1 y SiK en una relación de 1 a 20, del volumen total de la película a cada molécula de DR1 le corresponde aproximadamente 30 nm^3 , ésto es, que las moléculas de DR1 están separadas en el material por una distancia aproximada de 6 nm. La concentración de DR1 es del orden de 10^{20} moléculas por centímetro cúbico.

En la tabla 3 aparecen los valores de los parámetros empleados para los ajustes de las conductividades mostradas en la figura 18. En dicha tabla p, q y r son tales que $p - q = -9$ y que $r - q = -9$, pues la conductividad de la figura 18 está en unidades de $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, y no es posible determinar el valor de

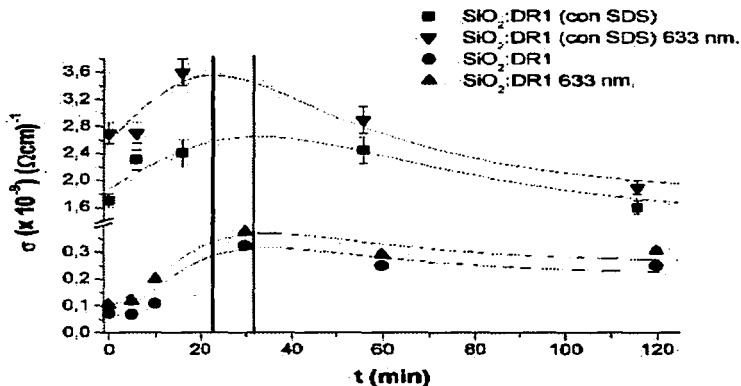


Figura 18: Gráfica de conductividad vs. tiempo de polarización. Las líneas continuas corresponden al modelo. Los puntos discretos a los datos experimentales de cada una de las muestras. Las líneas verticales enfatizan el máximo de conductividad. 633 nm se refiere a la longitud de onda de iluminación en los casos iluminados, en los demás la conductividad se midió en la oscuridad.

Parámetro / Material	SiO ₂ :DR1 (amorfo) <i>oscuridad</i>	SiO ₂ :DR1 (amorfo) $\lambda = 633 \text{ nm}$	SiO ₂ :DR1 (estructurado) <i>oscuridad</i>	SiO ₂ :DR1 (estructurado) $\lambda = 633 \text{ nm}$
$n [10^{10} \text{ }^{\circ} \text{C} / (\text{cm s})]$	8.6	8.6	25	33
$F_0 [10^{-9} \text{ N} / \text{C}]$	0.004	0.004	0.004	0.004
$F_1 [10^{-9} \text{ N} / \text{C}]$	1	1	1	1
$c [1 / \text{min}]$	0.03	0.03	0.014	0.02
$\theta_1 [\text{rad}]$	3	3	2.41607	2.41607
$\theta_2 [\text{rad}]$	1.68778	1.68778	0.00914216	0.00914216
$\sigma' [10^{-9} / (\Omega \text{cm})]$	-0.23	-0.23	0	0
$\phi_1 [\text{rad}]$	$\pi/4$	$\pi/4$	$\pi/4$	$\pi/4$
$\phi_2 [\text{rad}]$	$-\pi/4$	$-\pi/4$	$-\pi/4$	$-\pi/4$
$k [10^{-7} \text{ }^{\circ} \text{C} / (\text{cm s})]$	0	1.5	0	1.5
$l [\text{nm}]$	1.5	1.5	1.5	1.5
$\Delta_{\text{SVE}} [\text{nm}]$	6	6	6	6

Tabla 3: Tabla con los parámetros que se emplearon para realizar el ajuste a los datos experimentales de conductividad.

n , F_0 y k de manera absoluta y por separado; solamente la proporción relativa entre tales parámetros es reportada en la tabla 3. Cabe señalar también, que las unidades del parámetro k son consistentes con el hecho de considerar adimensional a $\frac{\sigma_0}{\sigma_{\text{max}}}$ y a $\frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{max}}}$ en la tabla 2.

3.6. DISCUSIÓN

En resumen, los resultados que se obtuvieron son los ajustes de los datos experimentales a partir del modelo propuesto. Tanto en el caso de absorción óptica como en el caso de fotoconductividad los ajustes son bastante buenos, según indican los valores obtenidos para χ^2 , por lo que parece no haber inconsistencia entre los procesos físicos considerados y los resultados experimentales.

Por otra parte, tanto en absorción óptica como en fotoconductividad aparecen marcadas diferencias entre las muestras amorfas y las estructuradas. Tales diferencias sólo pueden provenir de el ordenamiento de la matriz inorgánica y de la presencia de SDS en el material.

De las gráficas de las figuras 17 y 18 se puede ver que:

1. La orientación molecular en las muestras estructuradas es mayor que en las muestras amorfas, por lo que se espera una mayor susceptibilidad de segundo orden y en consecuencia, una mayor generación de segundo armónico.
2. La conductividad y la fotoconductividad de las muestras estructuradas son un orden de magnitud mayores que en las muestras amorfas, lo que indica que las muestras estructuradas presentan mejores propiedades fotorrefractivas.

En particular, la fotoconductividad presenta un valor máximo para un tiempo de polarización dado, lo cual hace esperar que el efecto fotorrefractivo sea mayor a ese tiempo (aunque en tal caso existe competencia entre el máximo del coeficiente electroóptico, la absorbancia del material y su fotoconductividad).

3.6.1. ABSORCIÓN ÓPTICA

De los datos experimentales reportados es evidente que las muestras estructuradas logran un mayor parámetro de orden que las muestras amorfas (de hecho es el parámetro de orden más alto reportado en geles [57]), como se ve en la figura 17, es decir, son más sus moléculas *push-pull* que se alinean con el campo corona que en las muestras amorfas, en consecuencia tienen una menor absorción de luz incidente conforme aumenta el tiempo de polarización. El modelo indica, de la ecuación (18), que para las muestras amorfas el parámetro de orden máximo vale 0.35 mientras que para las muestras estructuradas vale 0.58, lo que quiere decir que en las muestras estructuradas se logra una anisotropía de casi el doble que en las amorfas, ya que el valor máximo del parámetro de orden en las amorfas es tan sólo el 60.3 % del parámetro de orden máximo en las estructuradas.

Esta diferencia en los parámetros de orden puede tener su origen en la presencia de SDS en las películas estructuradas. Nótese que la energía de interacción ε entre un dipolo con momento dipolar $\vec{\mu}$ y el campo corona \vec{E} está dado, en nuestro sistema de referencia, por:

$$\varepsilon = \mu E \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \quad (32)$$

de manera que el valor mínimo se logra cuando $\theta = 0$, es decir, para cuando el dipolo está alineado antiparalelamente con el campo. Sin embargo, si se considera la interacción entre pares de dipolos y el campo corona, el mínimo no necesariamente corresponde a un ángulo que aline a los dipolos con el campo, como puede verse de la siguiente ecuación:

$$\epsilon_{1,2} = \mu_1 E \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1\right) + \mu_2 E \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_2\right) + \left[\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}^*)(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}^*)}{r^{*5}} - \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^{*3}} \right] \quad (33)$$

donde $\epsilon_{1,2}$ se refiere a la energía debida a una pareja de dipolos que interactúan entre sí y con el campo E , los dos primeros términos de la expresión corresponden a la interacción de los dipolos con el campo, mientras que el tercer término considera la interacción entre los dos dipolos¹⁰. Así que, mientras menor sea el tercer término, mayor es el ordenamiento de las moléculas *push-pull* en la dirección del campo corona. Por lo que la presencia de SDS debe apantallar la interacción entre los dipolos en las muestras estructuradas, y dicha interacción debe ser, en consecuencia, menor que en las muestras amorfas.

Este alineamiento respecto a un eje que no es precisamente el determinado por el campo corona ya ha sido reportado en otro contexto por las referencias [1] y [54]. La primera referencia reporta experimentalmente que el aumentar la concentración en las muestras no implica el aumento en el parámetro de orden, lo que repercute en una concentración de cromóforos óptima para la máxima generación de segundo armónico. La segunda referencia reporta una simulación teórica del ángulo de orientación más probable como función de la concentración de cromóforos, y en tal simulación se observa que el ángulo más probable no corresponde a una orientación a lo largo del campo corona.

Con las ecuaciones (17) y (18) pueden estimarse el ángulo al que tienden a alinearse los cromóforos. Considérese $\alpha_1 = 0$, de manera que se suponga una perfecta alineación de los cromóforos a lo largo del eje de orientación y que dispuestos de esta manera no absorben absolutamente nada de luz. Considérese también el ángulo que deben tener todos los cromóforos para obtener el parámetro de orden máximo de cada una de las muestras (considerando que $\alpha_1 = 0$). E identifíquese a tal ángulo como el ángulo al que se minimiza la energía electrostática del sistema. Así se obtiene que el eje al que se orientan

¹⁰Las ecuaciones 32 y 33 pueden consultarse en casi cualquier libro de electrodinámica clásica

las moléculas está a un ángulo de 1.17 radianes respecto al campo corona, para las muestras amorfas, y a un ángulo de 0.64 radianes para las muestras estructuradas.

Así que en la ecuación (15), el término α_1 no sólo representa la absorción inherente a las moléculas aún cuando están alineadas con el vector de Poynting de la luz que incide en el material, sino que también contiene la información del ángulo, respecto al eje del campo corona, al que las moléculas tienden a alinearse. De la tabla 2 puede observarse que el valor de $\frac{\alpha_1}{\alpha_{max}}$ es menor para las películas con estructura, lo que les permite lograr un valor mayor en el parámetro de orden, y probablemente se debe a que las moléculas de SDS inhiben la interacción electrostática que puede haber entre moléculas cercanas de DR1.

En cuanto a la rapidez con que las películas alcanzan su máximo parámetro de orden, del ajuste de los datos experimentales (ver figura 17) se observa que en las muestras amorfas las moléculas de DR1 se alinean 1.55 veces más rápido que en las películas estructuradas, según lo indican los valores de B expuestos en la tabla 2. Esto se observa en la figura 17 pues el valor asintótico se alcanza más rápido (17 min) en las muestras amorfas (36 min para las estructuradas).

Tal diferencia en la rapidez de orientación también puede deberse a la presencia de SDS en las muestras estructuradas. Según la ecuación (12) el valor de B depende del parámetro de fricción b , que es el único parámetro en el que pueden diferir las muestras estructuradas de las muestras amorfas, pues la presencia de SDS puede aumentar el valor de la viscosidad en los poros de las películas. Si la viscosidad aumenta el coeficiente de fricción b también aumenta, pero el valor de B disminuye.

Así que la muestra con mayor valor de B debe tener el menor valor de b , y por ello la menor fricción. Entonces la muestra que opone menos resistencia a la orientación de los dipolos debe alcanzar a menores tiempos de polarización el valor máximo del parámetro de orden.

Por lo tanto las muestras estructuradas deben alcanzar su valor máximo del parámetro de orden para mayores tiempos de polarización que las muestras amorfas, debido a que los poros de las muestras deben tener viscosidades distintas. Los poros de las muestras estructuradas contienen, además de lo que puedan contener los poros de las películas amorfas, SDS, lo que debe proveer de una mayor viscosidad a estos poros.

Otra peculiaridad de los ajustes que se muestran en la figura 17 es la presencia de un valor mínimo para el parámetro de orden. Dicho valor aparece

a tiempos pequeños de polarización y se debe a la orientación de los dipolos que originalmente se encuentran dispuestos a un ángulo θ mayor que $\frac{\pi}{2}$. Cuando estos dipolos se orientan deben pasar inevitablemente de su ángulo original al ángulo de $\frac{\pi}{2}$, y durante su orientación aumenta el área de electrones π que se proyectan sobre la superficie de la película, por lo que aumenta la absorción óptica, y se refleja en un decremento del parámetro de orden. Después de que los cromóforos llegan al ángulo $\frac{\pi}{2}$, se siguen orientando hasta llegar al ángulo más pequeño posible, y durante esta orientación la absorción disminuye y el parámetro de orden aumenta hasta alcanzar su valor máximo.

Una disminución del parámetro de orden de este estilo está reportada en la referencia [45], y actualmente en el Laboratorio de Fotónica de Geles del IFUNAM se realizan experimentos alineando a las moléculas de DR1, en una disposición paralela a la superficie de la película, los resultados preliminares que se han obtenido indican un incremento en la absorción óptica con el tiempo de polarización.

En cuanto a las aplicaciones en óptica no lineal de estos materiales hay que señalar que el valor de $\chi^{(2)}$ debe ser mayor en las muestras estructuradas que en las amorfas, ya que el parámetro de orden en las primeras es mayor, lo cual marca una mayor anisotropía en el material. De la ecuación (9) puede estimarse que el valor de $\chi^{(2)}$ para las películas estructuradas debe ser aproximadamente 1.3 veces mayor que el que existe reportado para las películas amorfas. Por lo tanto es de esperarse que las muestras estructuradas logren una mayor generación de segundo armónico y tengan, también, un mayor coeficiente electroóptico. De aquí la importancia de medir experimentalmente la generación de segundo armónico en muestras preparadas con el surfactante SDS. En particular, la generación de segundo armónico en películas preparadas por el método sol-gel de SiO_2 :DR1 y estructuradas con SDS, no ha sido reportada.

3.6.2. FOTOCONDUCTIVIDAD

El ajuste efectuado a los datos experimentales presenta un máximo tanto en conductividad como en fotoconductividad. La principal contribución al valor de este máximo es debida al apantallamiento electrostático que hacen los electrones π sobre el resto de la molécula, de manera tal que para un apantallamiento mínimo existe una máxima conductividad (en la referencia [58] ya se indican cambios en conductividad debido a la orientación del momento dipolar de los cromóforos), aunque también contribuye la separa-

ción que existe entre la región donadora y aceptora entre dos moléculas (este último proceso es sospechado para materiales contaminados con colorantes orgánicos en las referencias [18], [55], [59]).

En particular el ajuste de la conductividad oscura en las muestras amorfas y estructuradas requiere de considerar una distinta concentración de portadores de carga para cada una de las muestras. En la estructurada la concentración de portadores (n) es 2.9 veces mayor que en la amorfa (ver tabla 3), lo cual indica que el SDS de las muestras estructuradas influye en el transporte de carga eléctrica a través de la película. La relación que existe entre las fuerzas F_0 y F_1 de la ecuación (29) es la misma para las dos muestras, indicando que las moléculas de DR1 tienen un mismo apantallamiento debido a sus electrones π sea cual sea la muestra. Es de notar que F_0 resulta tres órdenes de magnitud menor que F_1 , lo cual es indicativo de la fuerte influencia en la conductividad por parte de la orientación molecular, y consecuencia de un momento dipolar sumamente grande como lo es el de la molécula DR1. El valor del parámetro c toma valores distintos para cada tipo de muestra, este parámetro (ver ecuación (29)) representa la velocidad de orientación por pares de moléculas. Los valores de c que se emplearon en el ajuste son consistentes con el hecho de que las muestras estructuradas tienen mayor viscosidad, pues c resultó 2.1 veces mayor en las muestras amorfas que en las estructuradas. En cuanto a los ángulos iniciales que se consideraron para las moléculas, también fueron distintos para cada tipo de muestra, pues la interacción dipolo-dipolo es de distinta magnitud en los dos tipos de películas, ya que una presenta SDS y el SDS apantalla la interacción dipolo-dipolo. Por último, el término de la conductividad σ' (ver ecuación (30)) es distinto para los dos tipos de películas, cero para la estructurada y negativo para la amorfa, lo que indica la posible presencia de "trampas" en el material amorfo y una mucho menor cantidad de "trampas" en la película estructurada. El valor de σ' es independiente del tiempo de polarización, así que la diferencia entre ambas muestras debe estar relacionado exclusivamente con la estructura cristalina de una de ellas.

El ajuste de la fotoconductividad, por su parte, requirió considerar una concentración de portadores de carga distinta a la concentración empleada para la conductividad oscura en el caso de la muestra estructurada, sin embargo, para la muestra amorfa no fue necesario (ver tabla 3). Como la concentración n no depende de la orientación de las moléculas es de esperarse que el SDS esté aportando portadores de carga fotogenerados a la muestra estructurada.

El valor del parámetro k que aparece en la ecuación (31) está relacionado con la fotosensibilidad del material y en ambos materiales este valor es el mismo (ver tabla 3). Así que las muestras estructuradas pueden resultar mejores materiales fotorrefractivos que las muestras amorfas por anisotropía y fotoconductividad, mas no por fotosensibilidad.

El otro parámetro que cambia su valor al hacer el ajuste de fotoconductividad con respecto al ajuste de la conductividad oscura es el del parámetro c en las muestras estructuradas, lo cual indica que cambia la resistencia que opone el material a la orientación de las moléculas, este cambio bien puede deberse a un cambio en la geometría de las moléculas, debido exclusivamente a la iluminación, es decir, que las moléculas cambien entre los estados cis y trans, posibilidad que queda abierta en la referencia [42].

Es de resaltar que para el ajuste de la fotoconductividad prácticamente sólo tuvo que agregarse a la ecuación para la conductividad oscura la contribución de la absorbancia, en términos de su propia ecuación dependiente del tiempo de polarización.

Tanto la conductividad como la fotoconductividad es un orden de magnitud mayor en las muestras estructuradas que en las amorfas, por lo que es de esperarse que las muestras estructuradas resulten ser mejores materiales fotorrefractivos. Y que su respuesta óptima como material fotorrefractivo corresponda con el tiempo de polarización al que se logra el máximo de fotoconductividad.

4. CONCLUSIONES

El aspecto más importante en esta tesis consiste en la elaboración de un modelo físico sumamente sencillo que describe datos experimentales de un sistema sumamente complejo: películas elaboradas por el método sol-gel contaminadas con moléculas de DR1.

El modelo propuesto describe a la absorción óptica y a la fotoconductividad como función del tiempo de polarización por efecto corona en películas amorfas y estructuradas de SiO_2 :DR1.

El modelo describe:

1. La disminución de la absorción óptica conforme se incrementa el tiempo de polarización, debido a un incremento en la ordenación de las moléculas orgánicas.
2. Un máximo en la conductividad y en la fotoconductividad de los geles para un tiempo de polarización determinado.

El parámetro de orden es modelado para las películas estructuradas con un mayor valor asintótico y una menor velocidad de orientación que para las películas amorfas. En ambos casos el modelo predice un valor mínimo del parámetro de orden.

La conductividad, por su parte, se modela considerando la distancia relativa y el apantallamiento electrostático entre dos moléculas de DR1, para distintas orientaciones de las moléculas.

Mientras que la fotoconductividad toma en cuenta a las ecuaciones de conductividad y de absorción óptica.

Como resultado de la comparación de los datos experimentales correspondientes a los dos tipos distintos de muestras, amorfas y estructuradas, puede resaltarse que:

1. El parámetro de orden de las muestras estructuradas es mayor que en las muestras amorfas, es decir, se logran orientar más las moléculas de DR1 cuando están inmersas en un medio con estructura laminar.
2. Las moléculas de DR1 se orientan más rápidamente en las muestras amorfas que en las muestras estructuradas.
3. Tanto la conductividad como la fotoconductividad son un orden de magnitud mayores en las películas con estructura laminar que en las películas amorfas.

4. La diferencia entre la fotoconductividad y la conductividad (oscura) es mayor para las películas estructuradas.
5. El valor máximo de conductividad y de fotoconductividad lo alcanzan los dos tipos de materiales prácticamente al mismo tiempo de polarización. Solamente el máximo de la fotoconductividad en las muestras estructuradas se logra a un tiempo de polarización menor.

Además, tras comparar el modelo con los resultados experimentales de cada tipo de muestra, puede decirse que el surfactante SDS no sólo le brinda estructura al SiO_2 del material, sino que su presencia también modifica la respuesta de las películas ante la aplicación de un campo eléctrico externo.

Referencias

- [1] Jorge Alejandro Reyes Esqueda. Estudio de las propiedades ópticas no lineales de materiales sol-gel: la importancia de las interacciones intermoleculares en el coeficiente electro-óptico y en la fotoconducción., Tesis de doctorado en ciencias (física). Posgrado en ciencias físicas. Instituto de Física UNAM. 2001.
- [2] Frederic Chaumel, Hongwei Jiang, and Ashok Kakkur. Sol-gel materials for second-order nonlinear optics. *Chemical Materials*, 13(10):3389-3395, 2001.
- [3] Ilias Liakatas, Man Shing Wong, Volker Gramlich, Christian Bosshard, and Peter Gunter. Novel, Highly Nonlinear Optical Molecular Crystals Based on Multidonor-Substituted 4-Nitrophenylhydrazones. *Advanced Materials*, 10(10):777-782, 1998.
- [4] S. Hu, G. O. Carlisle, D. R. Martínez. Absorption studies of polymer-dye films oriented by corona poling. *Journal of Materials Science Letters*, pages 794-796, 1992.
- [5] Arnaud Dubois, Michael Canva, Frederic Chaput, and Jean-Pierre Boilot. Photostability of dye molecules trapped in solid matrices. *Applied Optics*, 35(18):3193-3199, Junio 1996.
- [6] David Avnir, David Levy, and Renata Reisfeld. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G. *Journal of Physical Chemistry*, 88:5956-5959, 1984.
- [7] F. Cherioux, H. Maillotte, J. M. Dudley, P. Audebert. Enhancement of non-resonant non-linear refractive index with reduction of absorption in push-pull molecules by reduction of their donor group strength. *Chemical Physics Letters*, 319:669-673, Marzo 2000.
- [8] M. Barzoukas, M. Blanchard Desce. Figures of merit of push-pull molecules in photorefractive polymers. *Journal of Chemical Physics*, 112(4):2036-2043, Enero 2000.

- [9] I. G. Marino, A. Ferrari, D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero, and G. Gnappi. Photoinduced effects in hybrid DR1 doped sol gel silica titania thin films. Reporte interno de la Universidad de Parma, Italia.
- [10] Monserrat Bizarro Sordo. Estudio de la fotoconductividad en películas de SiO₂:DR1 como función de la orientación dipolar por efecto corona., Tesis de licenciatura en Física, Facultad de Ciencias UNAM, 2002.
- [11] Daniel Cruz Vázquez. Efecto de la orientación de DR1 en la fotoconductividad de películas mesoestructuradas de SiO₂., Tesis de licenciatura en Física, Facultad de Ciencias UNAM, 2002.
- [12] J. L. Maldonado, J. García M. Los polímeros fotorrefractivos, física y aplicaciones fotónicas de estos nuevos materiales. *Revista Mexicana de Física*, 47(6):582-601, Diciembre 2001.
- [13] María Guadalupe Valverde Aguilar. Tesis de doctorado en ciencias (física) en curso. Posgrado en ciencias físicas. Instituto de Física UNAM.
- [14] Brinker J., Scherer G. *Sol-gel science*. Academic Press, 1990.
- [15] Cable M., Parker J. M. *High performance glasses*. blackie, 1992.
- [16] José Luis Maldonado Rivera Y Jorge Alfonso García Macedo. Efecto fotorrefractivo. Nuevos materiales. *Ciencia y Desarrollo*, 146:54-61, Mayo-Junio 1999.
- [17] M. H. Huang, B. S. Dunn, and J. I. Zink. In situ luminescence probing of the chemical and structural changes during formation of dip-coated lamellar phase sodium dodecyl sulfate sol-gel thin films. *Journal of the American Chemical Society*, 122:3739-3745, 2000.
- [18] J. R. Lackowicz. *Principles of Fluorescence and Spectroscopy*. Kluwer, 1999.
- [19] Frank S. Bates and Glenn H. Fredrickson. Block copolymers-designer soft materials. *Physics Today*, pages 32-38, Febrero 1999.
- [20] Ryan C. Hayward, Peter Alberius-Henning, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky. The current role of mesostructures in composite materials and device fabrication. *Microporous and mesoporous materials*, 44-45:619-624, 2001.

- [21] D. Ades, V. Boucard, E. Cloutet, A. Siove, C. Olivero, M. C. Castex, G. Pichler. Photoluminescence of donor-acceptor carbazole-based molecules in amorphous and powder forms. *Journal of Applied Physics*, 87(10):7290-7293, Mayo 2000.
- [22] M. C. Castex, C. Olivero, G. Pichler, D. Ades, E. Cloutet, A. Siove. Photoluminescence of donor-acceptor carbazole cromophores. *Synthetic Metals*, 122:59-61. 2001.
- [23] Siegmarr Roth, Steffi Blumentritt, Marko Burghard, Erika Cammi, David Carroll, Seamus Curran, Georg Dusberg, Kun Liu, Jorg Muster, Gunter Philipp, Thomas Rabenau. Molecular rectifiers and transistors based on pi-conjugated materials. *Synthetic Metals*, 94:105-110, 1998.
- [24] W. Holzer, H. Gratz, T. Schmitt, A. Penzkofer, A. Costela, I. Garcia-Moreno, R. Sastre, F.J. Duarte. Photo-physical characterization of rhodamine 6G in a 2-hydroxyethyl-methacrylate methyl-methacrylate copolymer. *Chemical Physics*, 256:125-136, 2000.
- [25] P. M. Lundquist, R. J. Twieg, R. Wortmann, R. M. Shelby, C. Geletneky, M. Jurick, and D. M. Burland. Organic glasses - new photorefractive materials for holographic data storage. *SPIE*, 2850:78-88.
- [26] Bruce H. Robinson Chang Zhang, Albert Ren, Sean Garner, Antao Chen, Timothy Londergan, Lindsey Irwing, Brenden Carlson, Leonard Fitfield, Gregory Phelan, Clint Kincaid, Joseph Amend Larry R. Dalton, William H. Steier and Alex Jen. From molecules to opto-chips: organic electro-optic materials. *Journal of Materials Chemistry*, pages 1905-1920, 1999.
- [27] George G. Malliaras. *Photorefractivity in polymers*. University of Groningen, 1995.
- [28] Prapong Klysubun. Nonlinear optical studies of dye doped nematic liquid crystals. Tesis para obtener el grado de Doctor en Física. Instituto Politécnico de Virginia. 2002.
- [29] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram. Electronics using hybrid molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408:541-548, Noviembre 2000.

- [30] David Voss. Cheap and cheerful circuits. *Nature*, 407:442–444, Septiembre 2000.
- [31] Marie D'lorio. Molecular materials for micro-electronics. *Canadian Journal of Physics*, 78:231–241, 2000.
- [32] Schafer F. P. *Dye lasers*, volume 1 of *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, 1990.
- [33] Przemyslaw Maslak, Anu Chopra, Christopher R. Moylan, Rudiger Wortmann, Sonja Lebus, Arnold L. Rheingold, and Glenn P. A. Yap. Optical properties of spiroconjugated charge-transfer dyes. *J. Am. Chem. Soc.*, pages 1471–1477, 1996.
- [34] J. Jens Wolff, Rudiger Wortmann. Organic materials for non-linear optics: the 2d approach. *J. Prakt. Chem.*, pages 99–111, 1998.
- [35] Kenneth D. Singer, Mark G. Kuzyk, and John E. Sohn. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties. *J. Opt. Soc. Am. B*, pages 968–976, 1987.
- [36] Barbara Paci, Claudia Schmidt, Celine Fiorini,, Jean-Michel Nunzi, Cecile Arbez Gindre, and Constantinos G. Screttas. Nonlinear optical properties of push-pull stilbenes based on a strong carbocation acceptor moiety. *Journal of Chemical Physics*, 111(16), Octubre 1999.
- [37] Kenneth S. Suslick, Chin-Ti Chen, Gerald R. Meredith, and Lap-Tak Cheng. Push-pull porphyrins as nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 1992.
- [38] I. Drevensek Olenik, M. W. Kim, A. Rastegar, and Th. Rasing. Characterization of unidirectional photopolymerization in poly(vinyl cinnamate) by surface optical second-harmonic generation. *Physical Review E*, pages 3120–3129, 1999.
- [39] Francesca Terenziani and Anna Painelli. Conjugated donor-acceptor chromophores in solution: non-linearity at work, Noviembre 2001.
- [40] Sergei Tretiak, Vladimir Chernyak and Shaul Mukamel. Collective electronic oscillators for nonlinear optical response of conjugated molecules. *Chemical Physics Letters*, pages 55–61, 1996.

- [41] R. H. Page, M. C. Jurich, B. Rech, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, and C. G. Wilson. Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films. *J. Opt. Soc. Am. B*, pages 1239-1250, 1990.
- [42] Lorenzo Marucci. Mechanism of giant optical nonlinearity in light-absorbing liquid crystals: a brief primer. *Liquid Crystals Today*, pages 1464-5181, 2002.
- [43] J. Hesse, P. Frubing, W. Kunstler, S. Gubanski, R. Gerhard Mulhaupt. Dipole orientation in polyethylene terephthalate pyro and piezoelectrical and TSD investigations. Reporte interno del Departamento de Física de la Universidad de Potsdam, Alemania.
- [44] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, and S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989.
- [45] H. Michael Graf, Oliver Zobel, Anthony J. East and Dietrich Haarer. The polarized absorption spectroscopy as a novel method for determining the orientational order of poled nonlinear optical polymer films. Reporte interno del Physikalishes Institut der Universitat Bayeruth y del Bayreuther Institut fur Makromolekulforschung, Universitat Bayreuth.
- [46] Farges J. P. *Organic conductors*. Dekker, 1994.
- [47] Garcia M., Mondragón, Hernández A., Maldonado R. Photocurrent determination of charge transport parameters in KNbO₃:Fe³⁺. *Optical Materials*, 3, 1994.
- [48] S. Barth. H. Bassler, H. Rost, and H. H. Horhold. Extrinsic and intrinsic de photoconductivity in a conjugated polymer. *Physical Review B*, 56(7):3844-3851, Agosto 1997.
- [49] Andrea Quintel. Jurg Hulliger. Steady-state photoconductivity of a supramolecular assembly of nonlinear optical molecules showing evidence of rectifier properties. *Synthetic Metals*, 107:183-190, 1999.

- [50] Tony Farrell, Timo Meyer-Friedrichsen, Maik Malessa, Detlev Haase, Wolfgang Saak, Inge Asselberghs, Kurt Wostyn, Koen Clays, Andre Persoons, Jurgen Heck and Anthony R. Manning. Azulenylum and guaiazulenylum cations as novel accepting moieties in extended sesquifulvalene type D-pi-A NLO chromophores. *J. Chem. Soc.*, pages 29–36, 2000.
- [51] K. Khand, D. J. Binks, and D. P. West. Effect of field-dependent photo-generation on holographic contrast in photorefractive polymers. *Journal of Applied Physics*, 89(5):2516–2519, Marzo 2001.
- [52] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, and W. E. Moerner. Systematics of two-wave mixing in a photorefractive polymer. *Journal of the Optical Society of America B*, 15(2):905–913, Febrero 1998.
- [53] D. J. Binks, K. Khand, and D. P. West. Poling and relaxation of dipoles in dispersive media. *Journal of Applied Physics*, 89(1):231–236, Enero 2001.
- [54] B. H. Robinson and L. R. Dalton. Monte Carlo simulations of the effects of a poling field on the ordering of high dipole moment organic chromophores. *Polymer Preprints*. 2000.
- [55] Akio Takimoto, Hirofumi Wakemoto and Hisahito Ogawa. Molecular orientation and anisotropic photoconduction of evaporated oligo-p-phenylene sulfide films. *Journal of Applied Physics*, 32(2):971–978, Febrero 1993.
- [56] Reyes-Esqueda J. A., Franco A., Bizarro M., García-Macedo J., Canva M., Darracq B., Levy Y., Lahilil K., Chaput F., Boilot J. P. Surface conductivity of dr1-functionalized organic-inorganic sol-gel materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pages 1011–1016, Enero 2003.
- [57] Valverde G., Macedo J. G., Cruz D., Zink J. I., Hernandez R. Photoconductivity in mesostructured thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pages 605–608, Enero 2003.
- [58] Carole Sentein, Celine Fiorini, Andre Lorin, Lionel Sicot, Jean-Michel Nunzi. Study of orientation induced molecular rectification in polymer films. *Optical Materials*, 9:316–322, Enero 1998.

- [59] A. Kadashchuk, N. Ostapenko, Yu. Skryshevski, S. Izvekov, V. Sigakov. Charge-carrier dipole traps caused by orientational defects in carbazole crystals. *Journal of Luminescence*, 85:113-120, 1999.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN