



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**“Generación de segundo armónico en películas sol-
gel contaminadas con cromóforos push-pull”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

ALFREDO FRANCO PÉREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. JOSÉ RUFINO DÍAZ URIBE

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2007



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.

A Luis, Gonzalo, Ana Sofía y Beto.

Agradezco a la UNAM la oportunidad que me brindó para desarrollarme como científico en sus instalaciones. Igualmente agradezco al CONACyT el apoyo económico que me otorgó durante el desarrollo de mi doctorado.

Agradezco a cada uno de los miembros del jurado asignados a esta tesis sus comentarios y sugerencias. También agradezco al Dr. Rufino Díaz, al Dr. Gerardo Vázquez y al Dr. Jorge García, miembros de mi comité tutorial, por las atenciones que me otorgaron durante mi desempeño como estudiante del Posgrado en Ciencias Físicas UNAM. En particular al Dr. Jorge García le agradezco su constante dedicación a mi formación científica.

Aprovecho la ocasión para agradecer a todas las personas, amigos y familiares, que con sus detalles han hecho de mi vida un verdadero privilegio.

Y muy especialmente les digo Gracias! a quienes, desde mi primer día de vida, en todo momento han estado a mi lado, mejor compañía difícilmente podía haber tenido. Con orgullo, puedo decirles que su ejemplo diario ha hecho de mí quien ahora soy. Sería interminable enunciar todo lo que, con lujo de generosidad, han dejado en mí, de ahí mi total reconocimiento para ustedes: mamá, papá, abuelita Ofelia, tía Hilda, tía Ofelia, tío Beto, tía Celia, tía Coca, Gaby, tío Gonzalo. De nuevo aprovecho esta tesis para decirles Gracias!

¡...hay que saber vivir!

Ofelia Rivera Pérez

*No te quedes inmóvil
al borde del camino
no congeles el júbilo
no quieras con desgana
no te salves ahora
ni nunca*

*no te salves
no te llenes de calma
no reserves del mundo
sólo un rincón tranquilo
no dejes caer los párpados
pesados como juicios
no te quedes sin labios
no te duermas sin sueño
no te pienses sin sangre
no te juzgues sin tiempo*

pero si

*pese a todo
no puedes evitarlo
y congelas el júbilo
y quieres con desgana
y te salvas ahora
y te llenas de calma
y reservas del mundo
sólo un rincón tranquilo
y dejas caer los párpados
pesados como juicios
y te secas sin labios
y te duermes sin sueño
y te piensas sin sangre
y te juzgas sin tiempo
y te quedas inmóvil
al borde del camino*

*y te salvas
entonces
no te quedes conmigo.*

Mario Benedetti

ÍNDICE TEMÁTICO

Resumen	2
Índice temático	3
Índice de figuras	4
Índice de tablas	9
Prólogo	10
1. Introducción	11
1.1 Películas sol-gel	14
1.2 Cromóforos push-pull	20
1.3 Isomerización	23
1.4 Generación de segundo armónico	25
2. Técnicas y resultados experimentales	29
2.1 Preparación de muestras	30
2.1.A Muestras empleadas para seguimiento del parámetro de orden	32
2.1.B Muestras empleadas para mediciones de generación de segundo armónico	36
2.1.C Muestras empleadas para mediciones de birrefringencia	38
2.1.D Muestras poliméricas empleadas para mediciones de generación de segundo armónico	41
2.2 Espectros de absorción óptica	45
2.3 Técnica corona	47
2.4 Dinámica de orientación de los cromóforos	50
2.4.A Parámetro de orden	50
2.4.B Generación de segundo armónico	53
2.4.C Birrefringencia	56
2.4.D Generación de segundo armónico en muestras poliméricas	59
3. Análisis	60
3.1.A Parámetro de orden	61
3.1.B Generación de segundo armónico	71
3.1.C Birrefringencia	80
3.1.D Generación de segundo armónico en muestras poliméricas	92
4. Conclusiones	93
5. Referencias	94

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Esquema de la relación existente entre las secciones que conforman la tesis. Al centro aparece la estrategia en torno a la cual giran los procesos principales de la investigación: síntesis, caracterización y modelación. El objetivo es aportar conocimiento para la búsqueda de materiales fotónicos con propiedades ópticas no lineales de segundo orden eficientes. Entre paréntesis aparecen las secciones de la tesis relacionadas con cada proceso.</i>	12
<i>Figura 1.1.1 Reacciones químicas que ocurren durante la obtención de SiO₂ mediante el método sol-gel. [29]</i>	14
<i>Figura 1.1.2 Fórmulas estructurales de los surfactantes iónicos CTAB y SDS. La cadena de carbonos es la parte hidrofóbica de los surfactantes. El grupo iónico es la parte hidrofílica de los surfactantes.</i>	16
<i>Figura 1.1.3 Dibujos esquemáticos de las estructuras lamelar y hexagonal que adquieren los materiales sol-gel con surfactantes incorporados. En el dibujo, las regiones no ocupadas por las moléculas surfactantes corresponden a la matriz del material, que bien puede ser SiO₂ o PMMA. d y a son, respectivamente, las separaciones entre planos y cilindros adyacentes.</i>	17
<i>Figura 1.1.4 Fórmula estructural del carbazol.</i>	17
<i>Figura 1.1.5 Esquema de la técnica dip-coating. (a) El sustrato (rectángulo gris) se sumerge en la solución. (b) El sustrato se extrae a velocidad constante, la solución queda impregnada en sus caras. (c) La película se forma siguiendo las reacciones químicas de la figura 1.1.1 conforme se extrae el sustrato y el solvente se evapora.</i>	18
<i>Figura 1.1.6 Esquema de la técnica spin-coating. (a) Se deposita un poco de solución sobre el sustrato (círculo gris). (b) El sustrato se hace girar, quedando la solución impregnada en una de sus caras. (c) La película se forma siguiendo las reacciones químicas de la figura 1.1.1 conforme el sustrato gira a velocidad constante y el solvente se evapora.</i>	18
<i>Figura 1.2.1 Fórmula estructural del cromóforo DRI. En la figura se puede apreciar la estructura “acceptor-sistema de enlaces dobles conjugados-donador” de esta molécula.</i>	21
<i>Figura 1.3.1 Figura 1.3.1 Fórmulas estructurales de los isómeros del DRI. $h\nu$ se refiere a la energía lumínica que da lugar a la transformación trans-cis, kT se refiere a la energía térmica que da lugar a la transformación cis-trans, y $h\nu'$ se refiere a la energía lumínica que puede inducir la transformación cis-trans.</i>	24
<i>Figura 1.3.2 Esquema de los niveles de energía de las configuraciones trans y cis del DRI, así como de los procesos involucrados en las transformaciones. $h\nu$ es la diferencia de energía entre los estados HOMO y LUMO de la configuración trans del DRI. $h\nu'$ es la diferencia de energía entre los estados HOMO y LUMO de la configuración cis del DRI, la cual no es sencillo de medir dado lo inestable de la configuración cis, pero tiene</i>	24

un valor similar, mas no igual, al de la configuración trans. kT es la energía térmica necesaria para que la molécula pase del estado HOMOcis al estado HOMOtrans.

Figura 1.4.1 (a) La polarización $\mathbf{P}(\mathbf{t})$ de un medio que contiene moléculas push-pull ($A-\pi-D$) orientadas en una dirección preferencial es prácticamente lineal y armónica en el tiempo ante campos ópticos incidentes $\mathbf{E}(\mathbf{t})$ de baja intensidad. (b) Si el campo óptico incidente $\mathbf{E}(\mathbf{t})$ es suficientemente intenso, entonces la polarización en dicho medio deja de seguir un comportamiento lineal y en el tiempo deja de ser armónica. La onda anarmónica que emite el medio, en realidad se compone de una superposición de ondas armónicas, de las cuales, las de mayor intensidad son las que tienen las siguientes frecuencias: la fundamental, el segundo armónico de la fundamental y frecuencia igual a cero.

27

Figura 2.1.1 Difractogramas típicos de las películas estructuradas que se estudiaron. Donde la posición del pico más intenso de la fase lamelar se

calcula como $q_1^* = \frac{2\pi}{d}$, con “d” la separación entre planos (ver figura

1.1.3), la posición del resto de los picos obedece la siguiente secuencia:

$2q_1^*, 3q_1^*, 4q_1^*, \dots$. Por su parte, la posición del pico más intenso de la fase

31

hexagonal se calcula como $q_h^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$, con “a” la distancia que separa los

centros de dos cilindros adyacentes (ver figura 1.1.3), y la posición del resto de los picos obedece la siguiente secuencia: $\sqrt{3}q_h^*, 2q_h^*, \sqrt{7}q_h^*, 3q_h^*, \dots$ [51].

Figura 2.2.1 Espectro típico de absorbancia óptica de las películas mencionadas en la sección 2.1. El espectro está en términos de la densidad óptica del material. El eje vertical indica la densidad óptica y el eje horizontal la longitud de onda. La línea punteada hace referencia a la línea base del espectro (que corresponde a una muestra sin cromóforos).

45

Figura 2.3.1 Diagrama esquemático de un arreglo experimental de

orientación de cromóforos por medio de la técnica corona. \overline{E}_c es el campo corona generado entre los electrodos (las líneas de campo son prácticamente perpendiculares a la superficie de la película, pues la separación entre los electrodos es bastante mayor que el grosor de la película y de su sustrato juntos, sin embargo, en cada medio la intensidad del campo es distinta).

48

Figura 2.3.2 (a) Esquema de la orientación de los cromóforos en una película sol-gel durante la aplicación de la técnica corona. Las flechas continuas representan al momento dipolar permanente de los cromóforos.

$\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad dieléctrica de segundo orden, que toma valores distintos de cero exclusivamente cuando existe una orientación no

49

centrosimétrica de los cromóforos. (b) Gráficas de $\chi^{(2)}$, T y \overline{E}_c como función del tiempo, correspondientes al esquema (a).

Figura 2.4.A.1 Gráfica de Φ vs. Tiempo de polarización por efecto corona, para los datos experimentales de las muestras POAC, POA y POEL. Los

51

<i>datos mostrados en las gráficas corresponden a los promedios de las mediciones realizadas. En las gráficas no aparecen barras de error pues su tamaño es menor al de los símbolos que representan a los datos.</i>	
<i>Figura 2.4.A.2 Gráficas de Φ vs. Tiempo de polarización por efecto corona, para los datos experimentales de las muestras POEHC, POEMC y POELC. Los datos mostrados en las gráficas corresponden a los promedios de las mediciones realizadas. En las gráficas no aparecen barras de error pues su tamaño es menor al de los símbolos que representan a los datos.</i>	52
<i>Figura 2.4.B.1 Esquema del dispositivo experimental empleado para la medición de generación de segundo armónico (SHG). Se establece el sistema de referencia del laboratorio con el eje z en la dirección del campo corona, y con el eje y como el eje de giro de la platina. D: diafragma, L: lente convergente.</i>	53
<i>Figura 2.4.B.2 Espectro de densidad óptica de la solución de sulfato de cobre empleada como filtro pasabanda. El espectro aparece como una gráfica de Densidad Óptica vs. Longitud de onda.</i>	54
<i>Figura 2.4.B.3 Gráfica de Intensidad de señal de generación de segundo armónico vs. Tiempo de polarización por efecto corona, para los datos experimentales de las muestras SHGAC20, SHGAC10, SHGAC5, SHGAC3. Para efectos de reproducibilidad, los datos que se muestran corresponden a los resultados superpuestos de dos corridas experimentales independientes.</i>	54
<i>Figura 2.4.C.1 Diagrama esquemático del dispositivo experimental empleado para la medición de la birrefringencia fotoinducida. El sistema coordinado ubica a la dirección del haz de bombeo a lo largo del eje “y”, y al campo eléctrico del haz de bombeo a lo largo del eje “z”.</i>	56
<i>Figura 2.4.C.2 Resultados experimentales obtenidos para la birrefringencia fotoinducida en distintas muestras. Los resultados se muestran en gráficas de Intensidad del Haz de Prueba Transmitido vs. Tiempo de Bombeo. Para efectos de reproducibilidad, están superpuestos los datos de dos corridas experimentales independientes.</i>	57
<i>Figura 3.1.A.1 Esquema de una molécula de DR1 con dos orientaciones distintas respecto a \mathbf{k}, el vector de onda de la luz. a) La molécula de DR1 con su momento dipolar paralelo al vector \mathbf{k}. b) La molécula de DR1 con su momento dipolar perpendicular al vector \mathbf{k}. La zona sombreada representa a las nubes electrónicas π.</i>	61
<i>Figura 3.1.A.2 Ajustes hechos a los datos experimentales de las muestras POAC, POA y POEL. Los puntos aislados son los datos experimentales. Las líneas continuas son los ajustes.</i>	67
<i>Figura 3.1.A.3 Ajustes hechos a los datos experimentales de las muestras POEHC, POEMC y POELC. Los puntos aislados son los datos experimentales. Las líneas continuas son los ajustes.</i>	68
<i>Figura 3.1.A.4 Gráfica de la función de distribución estadística $G(\theta)$ vs. ángulo de orientación θ para distintos tiempos de polarización. La gráfica corresponde a cromóforos con ángulos iniciales pertenecientes al intervalo $[0, \pi]$. La posición del valor máximo de la distribución $G(\theta)$ representa la orientación angular promedio de los cromóforos, la cuál siempre pertenece</i>	69

al intervalo $[0, \pi]$. La anchura de la distribución $G(\theta)$ está relacionada con la agitación térmica de los cromóforos. Para tiempos de polarización grandes, el valor máximo de $G(\theta)$ corresponde prácticamente a $\theta = 0$, y la agitación térmica determina la probabilidad de los cromóforos de estar en otros ángulos alrededor de la posición del máximo de $G(\theta)$. Por simetría, a cada tiempo de polarización, la gráfica es similar para los cromóforos que poseen ángulos iniciales en el intervalo $[-\pi, 0]$. $t = 0 < t_1 < t_2 < t_3 \rightarrow \infty$. A $t=0$ la distribución se supone constante desde 0 a π y el área bajo esta recta es igual al área bajo la distribución $G(\theta)$ a cualquier tiempo.

Figura 3.1.B.1 Relación existente entre el sistema de referencia microscópico y el sistema de referencia macroscópico. Las líneas punteadas indican los ejes principales de un cromóforo (1, 2, 3). Las líneas continuas indican el sistema coordinado de laboratorio, el sistema macroscópico. θ es el ángulo polar, que forman los ejes 3 y z. ϕ es el ángulo azimutal.

72

Figura 3.1.B.2 Relación existente entre las coordenadas microscópicas y macroscópicas. Se muestran los haces fundamental y armónico. θ es el ángulo que forman el momento dipolar de un cromóforo (μ_3^0 a lo largo del eje 3) y el campo corona (E_z^0 a lo largo del eje z). ξ es el ángulo formado por el eje z y la dirección de propagación del haz de luz. El eje x está sobre el plano de incidencia. El eje y es perpendicular al plano de incidencia. E^ω representa a cualquier componente del campo eléctrico del haz fundamental. $P_z^{2\omega}$ representa al vector de polarización relacionado con el campo eléctrico del haz armónico, es la polarización inducida en un cromóforo a lo largo del eje z.

74

Figura 3.1.B.3 Ajustes hechos a los datos experimentales, en gráficas de intensidad de generación de segundo armónico vs. tiempo de polarización, para muestras amorfas con cuatro concentraciones distintas del cromóforo DRI. Los puntos corresponden a los datos experimentales. Las líneas continuas son los ajustes.

78

Figura 3.1.C.1 Función inicial de distribución angular de los azocromóforos $f(\theta, \phi)$. En un caso la distribución aparece graficada explícitamente en términos de los ángulos θ y ϕ ; en el otro, la distribución se muestra en coordenadas esféricas.

82

Figura 3.1.C.2. Función de distribución angular de los cromóforos $f_j(\theta, \phi)$ para 0, 1, 2, 3, 4 y 50 procesos trans-cis-trans. Las gráficas aparecen en términos de las coordenadas explícitas de θ y ϕ . Nótese que la distribución se concentra alrededor de $\theta = \pi/2$ para todo ángulo ϕ , es decir, los cromóforos tienden a distribuirse en el plano perpendicular al campo eléctrico del haz de bombeo.

84

Figura 3.1.C.3 Gráficas de la distribución angular $f_j(\theta, \phi)$ para 0, 1, 2, 3, 4 y 50 procesos trans-cis-trans. Las gráficas aparecen en términos de las coordenadas x, y, z. Nótese que la distribución se concentra en el plano xy, es decir, los cromóforos tienden a distribuirse en el plano perpendicular al campo eléctrico del haz de bombeo.

85

Figura 3.1.C.4 Valores típicos calculados para el porcentaje de la

87

Intensidad del Haz de Prueba Transmitido como función del número de procesos trans-cis-trans.

Figura 3.1.C.5 Ajuste a los datos experimentales obtenidos para cada una de las muestras estudiadas por birrefringencia fotoinducida. La línea continua en color negro es el ajuste, y los puntos en color gris son los datos experimentales.

89

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.2.I. Parámetros característicos del cromóforo DRI.</i>	22
<i>Tabla 2.1.A.I. Resumen de las características de cada una de las películas usadas para el seguimiento del parámetro de orden.</i>	33
<i>Tabla 2.1.B.I. Resumen de las características de cada una de las películas usadas para la medición de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico.</i>	37
<i>Tabla 2.1.C.I. Resumen de las características de cada una de las películas usadas para la medición de la intensidad de la señal de birrefringencia fotoinducida.</i>	39
<i>Tabla 2.1.D.I. Resumen de las características de cada una de las películas con matriz de PMMA usadas para la medición de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico.</i>	42
<i>Tabla 3.1.A.I. Valores empleados para realizar los ajustes mostrados en las figuras 3.1.A.2 y 3.1.A.3.</i>	68
<i>Tabla 3.1.B.I. Parámetros empleados para realizar los ajustes mostrados en las gráficas de la figura 3.1.B.3.</i>	78
<i>Tabla 3.1.C.I. Valores de los parámetros de ajuste empleados para ajustar los datos experimentales que se obtuvieron de cada una de las muestras.</i>	88

Abstract

Amorphous and structured sol-gel films were synthesized, the films were doped with DR1 chromophores. Their order parameter and their second harmonic generation were studied experimentally as function of the time of application of a corona poling. Also their photoinduced birefringence was studied experimentally as function of the pumping time. Physical models were proposed for the description of the chromophores orientation dynamics. Theoretical results were in good agreement with the experimental results. Evidences of the possibility of synthesize structured sol-gel films with efficient non-linear optical properties are shown.

Resumen

Se prepararon películas sol-gel amorfas y estructuradas, contaminadas con cromóforos DR1. Se estudió experimentalmente su parámetro de orden y su generación de segundo armónico como función del tiempo de aplicación de un campo corona. También se estudió experimentalmente su birrefringencia fotoinducida como función del tiempo de bombeo. Se propusieron modelos físicos para la descripción de la dinámica de orientación de los cromóforos. Los resultados teóricos se compararon satisfactoriamente con los resultados experimentales. Se presentan evidencias de la viabilidad de preparar películas sol-gel estructuradas que presenten propiedades ópticas no lineales eficientes.

PRÓLOGO

La presente tesis está organizada de la siguiente manera: una breve introducción al tema, en la que se describen los conceptos básicos a conocer para un entendimiento claro de los resultados obtenidos, un capítulo donde se exponen exclusivamente los resultados experimentales, otro donde se analizan los resultados y por último un capítulo de conclusiones. Los resultados experimentales y su análisis respectivo se refieren a los temas de parámetro de orden, generación de segundo armónico y birrefringencia, mismos que están escritos de tal manera que puedan leerse por separado, sin que los resultados de otra sección los alteren.

Así, todas las secciones que tengan la letra A corresponden a los resultados experimentales y análisis del parámetro de orden, las secciones que tienen la letra B corresponden a la generación de segundo armónico en muestras de dióxido de silicio (SiO_2) preparadas mediante el proceso sol-gel, las secciones que tienen la letra C hacen mención de los resultados y análisis correspondientes a la birrefringencia, y las secciones con la letra D se refieren a la generación de segundo armónico en muestras de polimetilmetacrilato (PMMA). El resto de las secciones corresponden a antecedentes específicos necesarios para entender alguna otra sección o a aspectos globales del trabajo.

1. INTRODUCCIÓN

Antes de la década de 1990 los estudios referentes a las propiedades ópticas no lineales en materiales se centraban principalmente en cristales inorgánicos. Sin embargo, la preparación de polímeros con susceptibilidades dieléctricas altas renovó el interés por el tema [1]. Así es como comienza el estudio de las propiedades ópticas no lineales en materiales contaminados con moléculas orgánicas. Entre estos materiales destacan los preparados mediante el proceso sol-gel, gracias a su gran estabilidad, su fácil preparación y su alta calidad óptica [2]. En particular, los estudios sobre las propiedades ópticas no lineales de segundo orden en los materiales sol-gel resultan trascendentes, debido a su empleo potencial como materiales fotorrefractivos eficientes [1], lo que los ubica como materiales promisorios para diversas aplicaciones tecnológicas como lo son el almacenamiento de información y la comunicación óptica. Incluso puede decirse que estos materiales son materiales fotónicos, es decir, materiales con los que se pretende revolucionar la tecnología, pasando de la electrónica a la fotónica, mediante la substitución de dispositivos controlados con electrones por dispositivos más eficientes controlados con fotones.

En el contexto de la fotónica los materiales poliméricos que contienen moléculas orgánicas son buenos prospectos para aplicaciones tecnológicas, debido a su alta velocidad de respuesta, bajas constantes dieléctricas, alta facilidad de preparación y bajo costo de preparación, además de que permiten el control externo de sus susceptibilidades eléctricas tanto lineales como no lineales, cosa que no ocurre con todos los materiales fotónicos.

Durante el estudio de estos materiales se ha buscado optimar su preparación, siendo estrategias recurrentes la incorporación de más de un tipo de moléculas orgánicas [3-5], la incorporación de enlaces químicos entre moléculas orgánicas y matrices inorgánicas [6-8], la modificación de los enlaces químicos en la matriz del material [9-11] o la incorporación de moléculas orgánicas con momentos dipolares altos e hiperpolarizabilidades altas [12-15]. En esta tesis se presenta una opción poco explorada en las aplicaciones de óptica no lineal: materiales sol-gel nanoestructurados a partir del autoensamblaje de surfactantes iónicos.

Uno de los principales retos que existen en relación a los materiales sol-gel contaminados con moléculas orgánicas con propiedades ópticas no lineales de segundo orden es el control externo de sus propiedades ópticas. Para ello es necesario conocer a detalle los procesos moleculares que dan origen al comportamiento óptico no lineal de estos materiales. Existen reportes de modelos físicos que describen la modificación de sus propiedades ópticas ante estímulos externos, tales como la iluminación o la aplicación de un campo electrostático intenso. Sin embargo, la mayoría de estos modelos no proporcionan una relación directa entre la teoría y los datos experimentales [16-21] o los relacionan a costa de la pérdida de información física del sistema [22, 23]. No obstante, estos modelos sí exhiben fenómenos que necesariamente influyen en la respuesta óptica de los materiales, como son las interacciones matriz-cromóforo [24, 25] y las interacciones cromóforo-cromóforo [26-28].

En esta tesis se proponen modelos físicos que son un puente entre las dos posturas extremas previamente mencionadas. Estos modelos describen las propiedades de absorción óptica, generación de segundo armónico y birrefringencia como función del tiempo de orientación de las moléculas orgánicas del material. Sin embargo, estos modelos no surgen

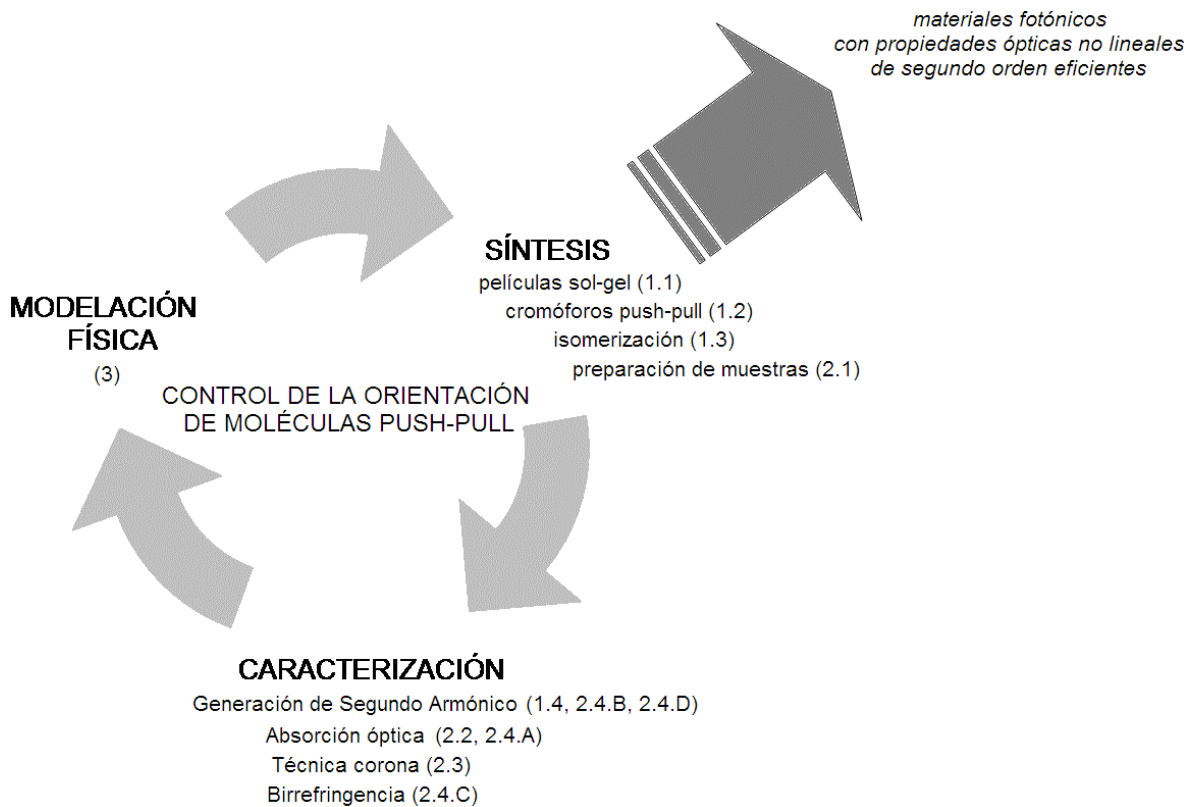


Figura 1.1 Esquema de la relación existente entre las secciones que conforman la tesis. Al centro aparece la estrategia en torno a la cual giran los procesos principales de la investigación: síntesis, caracterización y modelación. El objetivo es aportar conocimiento para la búsqueda de materiales fotónicos con propiedades ópticas no lineales de segundo orden eficientes. Entre paréntesis aparecen las secciones de la tesis relacionadas con cada proceso.

como una idealización física aislada, sino que parten de la necesidad de obtener nuevos materiales fotónicos interesantes y de entender las caracterizaciones hechas a los ya existentes.

En aras de obtener materiales fotónicos novedosos, en el laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física UNAM, donde se desarrollo el presente trabajo, se sigue una línea de acción que se refleja en la presentación de las siguientes secciones, la línea de acción consiste en caracterizar materiales fotónicos, modelar sus resultados y a partir de la modelación sugerir la síntesis de nuevos materiales, para comenzar la línea de acción de nuevo. Por esta razón, en esta tesis no se hace la presentación de un único material estudiado con una única técnica experimental bajo la guía de una teoría ya existente. En la práctica, la investigación de materiales fotónicos es más dinámica, hay una constante búsqueda de nuevos materiales, nuevos métodos de síntesis, nuevas técnicas de caracterización y modelación dirigida a la comprensión inmediata de los materiales.

Aún así este trabajo gira en torno de un tema central: el estudio de la dinámica de orientación de moléculas orgánicas con propiedades ópticas no lineales de segundo orden inmersas en películas preparadas mediante el método sol-gel, con la finalidad de obtener

materiales macroscópicos que presenten generación de segundo armónico controlable mediante mecanismos externos al material.

La figura 1.1 esquematiza la relación que existe entre las secciones que se presentan en la tesis y el contexto en el que se encuentra la misma.

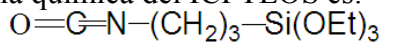


La red polimérica que se forma tras las reacciones sol-gel es amorfa y deja huecos de tamaño nanométrico, conocidos como poros. En los poros llegan a quedar residuos de las reacciones, que tras un tratamiento térmico es posible eliminar del material. Si durante la fase líquida se le agregan moléculas orgánicas al material, éstas quedan atrapadas en los poros, sin que sus principales propiedades físicas experimenten modificaciones.

Se dice que el material está “dopado” si las moléculas orgánicas que se le incorporan no presentan enlace alguno con la red polimérica (en este caso a las moléculas orgánicas se les conoce como “huéspedes” del material). En cambio, si al incorporar moléculas orgánicas éstas presentan algún tipo de enlace con la red polimérica, se dice que el material está “funcionalizado” (en este caso a las moléculas orgánicas se les conoce como “injertos” del material) [2]. Entre los materiales “funcionalizados” se distinguen dos tipos diferentes, a saber: los “side-chained” (o de cadena lateral) y los “main-chained” (o de cadena principal). Los “side-chained” se caracterizan por que las moléculas orgánicas presentan sólo un enlace covalente con la matriz inorgánica, mientras que los “main-chained” presentan más de un enlace covalente [2].

La “funcionalización” de los materiales sol-gel destinados a aplicaciones ópticas no lineales de segundo orden permite la incorporación de concentraciones altas de moléculas orgánicas, y tiene por consecuencia tanto una menor movilidad de las moléculas orgánicas como una mayor estabilidad de la distribución orientacional de éstas. De hecho, a mayor número de enlaces covalentes entre las moléculas orgánicas y la matriz inorgánica, la movilidad es menor, pero la estabilidad es mayor [2].

Algunos de los materiales estudiados en esta tesis son “side-chained”. En estos materiales la funcionalización se logra haciendo reaccionar a las moléculas orgánicas con una molécula “ligante”, en esta tesis la más empleada es la conocida como isocyanatopropiltriétoxosilano (ICPTEOS). El compuesto que se forma tras la reacción entre las moléculas orgánicas y las moléculas ligantes toma parte en las reacciones del proceso sol-gel ilustradas en la figura 1.1.1, quedando así, las moléculas orgánicas “injertadas” al material. La fórmula química del ICPTEOS es:



El grupo OCN del ICPTEOS reacciona con los grupos OH de las moléculas orgánicas, formando un nuevo compuesto que tiene en un extremo al grupo Si(OEt)₃, que es del mismo tipo que los grupos Si(OR)₃ mostrados en la figura 1.1.1, con R un grupo etil (Et).

Independientemente de la forma en que se incorporen moléculas orgánicas al material, es posible darle estructura cristalina a la red polimérica que se forma tras las reacciones sol-gel. Para ello además se agrega al material, durante su fase líquida, un tipo particular de moléculas orgánicas llamadas surfactantes. Los surfactantes se autoorganizan en la fase líquida, mediante enlaces no covalentes, forzando a que la red polimérica adquiera algún tipo de arreglo cristalino. Tal arreglo cristalino depende del surfactante y de su concentración en la fase líquida del material [30-32]. A dichos materiales, que así adquieren una estructura cristalina, se les conoce como “materiales estructurados”.

Existen dos tipos básicos de surfactantes, los neutros (por ejemplo el BRIJ58) y los iónicos (por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio, conocido como CTAB, o el dodecil sulfato de sodio, conocido como SDS). Las moléculas de los surfactantes iónicos se caracterizan por presentar grupos hidrofóbicos y grupos hidrofílicos en extremos opuestos. La figura 1.1.2 muestra las fórmulas estructurales de los surfactantes que se emplearon en

la preparación de las muestras estudiadas en la presente tesis, el SDS y el CTAB. El empleo de este par de surfactantes en las muestras estudiadas se debe a que con ellos se obtienen materiales de buena calidad óptica.

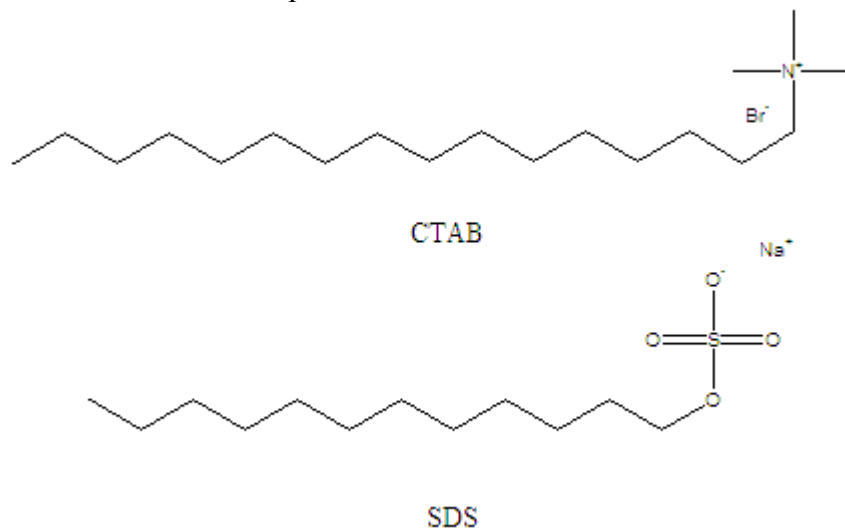


Figura 1.1.2 Fórmulas estructurales de los surfactantes iónicos CTAB y SDS. La cadena de carbonos es la parte hidrofóbica de los surfactantes. El grupo iónico es la parte hidrofílica de los surfactantes.

En el caso de los surfactantes iónicos, la autoorganización de los surfactantes se debe a que los grupos hidrofóbicos tienden a estar reunidos en una misma región libre de agua, mientras que los grupos hidrofílicos tienden a estar en contacto con el agua. Según la figura 1.1.1 el agua es necesaria para la formación de la matriz inorgánica del material, por lo que la ubicación espacial de los grupos hidrofílicos determina la configuración geométrica de la estructura de la matriz inorgánica. La configuración geométrica que adquiere la matriz inorgánica depende tanto del tipo de surfactantes como de la relación existente entre las concentraciones de agua, precursor, solvente y surfactante [33, 34]. Algunas de las configuraciones geométricas posibles en los materiales sol-gel estructurados son las conocidas como lamelar, hexagonal, cúbica, cúbica bicontinua y mixta (esta última hace referencia a la coexistencia de dos estructuras distintas en un mismo material).

En la figura 1.1.3 se esquematizan las estructuras que presentan algunos de los materiales estudiados en esta tesis, las estructuras lamelar y hexagonal. Estas estructuras resultan de interés, pues existe el antecedente de un trabajo previo del Laboratorio de Fotónica de Geles del IFUNAM [30] en el que se logra pasar de una estructura a otra, pasando por la mixta, incorporando distintas concentraciones de una molécula orgánica que no es surfactante, la molécula llamada carbazol. Sin embargo, en dicho trabajo [30] no se reporta la formación de otro tipo de estructuras.

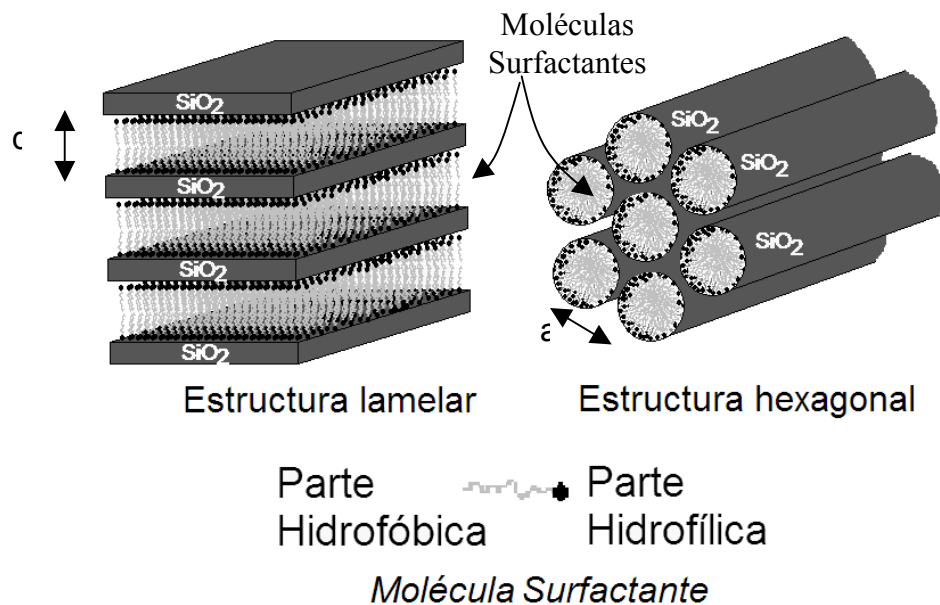


Figura 1.1.3 Dibujos esquemáticos de las estructuras lamelar y hexagonal que adquieren los materiales sol-gel con surfactantes incorporados. En el dibujo, las regiones no ocupadas por las moléculas surfactantes corresponden a la matriz del material, que bien puede ser SiO₂ o PMMA. d y a son, respectivamente, las separaciones entre planos y cilindros adyacentes.

La molécula carbazol es comúnmente empleada en los materiales destinados a aplicaciones fotorrefractivas. Se le conoce principalmente por sus propiedades de transporte de carga eléctrica y de espaciador de moléculas orgánicas con un alto momento dipolar, pero su desempeño como un modificador de la estructura cristalina de los materiales estructurados es relativamente nuevo. La figura 1.1.4 muestra la fórmula estructural del carbazol.

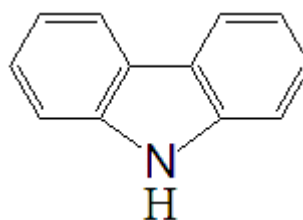


Figura 1.1.4 Fórmula estructural del carbazol.

El que los materiales sol-gel puedan prepararse a partir de una fase líquida tiene la ventaja de que pueden depositarse en forma de películas (característica que comparte con otros materiales poliméricos, como lo es el PMMA). Hay dos técnicas que suelen emplearse en la preparación de películas a partir de una fase líquida, estas técnicas son conocidas como dip-coating y spin-coating.

La técnica dip-coating o “recubrimiento por inmersión” consiste en extraer de la solución, a velocidad constante, un sustrato; en el sustrato queda depositada una película cuyo grosor depende de la velocidad de extracción, así como de la viscosidad, densidad y

tensión superficial de la solución [35]. La figura 1.1.5 esquematiza el proceso de formación de películas mediante la técnica dip-coating.

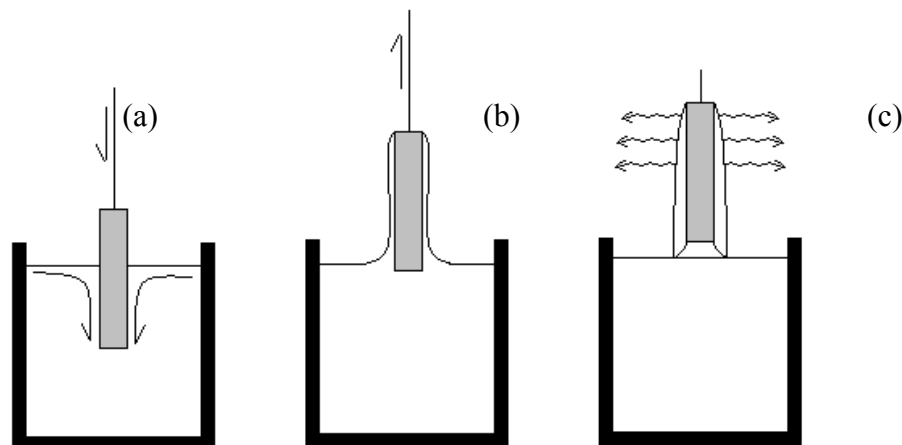


Figura 1.1.5 Esquema de la técnica dip-coating. (a) El sustrato (rectángulo gris) se sumerge en la solución. (b) El sustrato se extrae a velocidad constante, la solución queda impregnada en sus caras. (c) La película se forma siguiendo las reacciones químicas de la figura 1.1.1 conforme se extrae el sustrato y el solvente se evapora.

La técnica spin-coating o “recubrimiento por giro” consiste en hacer girar un sustrato a velocidad angular constante. En la superficie del sustrato se encuentra la solución con la que se forma la película, cuyo grosor depende de la velocidad de giro, así como también de la viscosidad, densidad y tensión superficial de la solución. La figura 1.1.6 esquematiza el proceso de formación de películas mediante la técnica spin-coating.

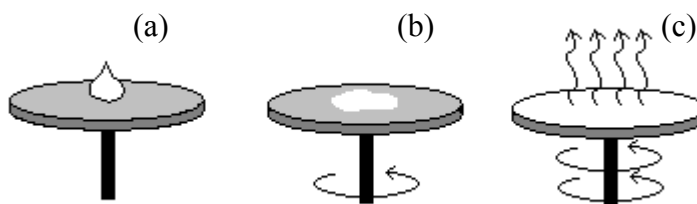


Figura 1.1.6 Esquema de la técnica spin-coating. (a) Se deposita un poco de solución sobre el sustrato (círculo gris). (b) El sustrato se hace girar, quedando la solución impregnada en una de sus caras. (c) La película se forma siguiendo las reacciones químicas de la figura 1.1.1 conforme el sustrato gira a velocidad constante y el solvente se evapora.

Para mayor información acerca del método sol-gel, dedicado a la preparación de materiales que presenten propiedades ópticas no lineales, puede consultarse las referencias [2, 36-38].

Cabe señalar que en este trabajo se estudiaron también películas que no se forman siguiendo el proceso sol-gel, y que están formadas de polímero polimetilmetacrilato (PMMA) dopadas. Estos materiales se estudiaron a manera de referencia, pues sus

propiedades son ampliamente conocidas. Comparten con el método sol-gel las características de que se preparan a temperatura ambiente a partir de una fase líquida y que la matriz resultante llega a ser transparente en la región visible del espectro electromagnético, sin embargo, su preparación es mucho más sencilla pues simplemente al disolver al PMMA en un disolvente adecuado (por ejemplo el tetrahidrofurano, conocido también como THF) los monómeros de PMMA reaccionan entre sí, formando un polímero con la forma del recipiente que lo contiene, resultando un material sólido tras la evaporación del disolvente. En la figura 1.1.7 aparece la fórmula estructural del monómero del PMMA.

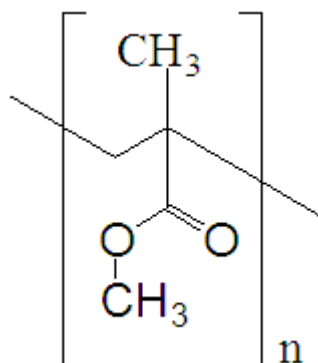


Figura 1.1.7 Fórmula estructural del monómero del PMMA.

Algunas de las películas de PMMA fueron estructuradas empleando surfactantes de la misma manera en que se estructuraron las películas sol-gel. Hasta donde sé no existen reportes de estudios de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden en este tipo de películas, por lo que, aunque el PMMA no es el tema principal de esta tesis, sí se mencionan algunos de sus resultados en la sección 2.4.D.

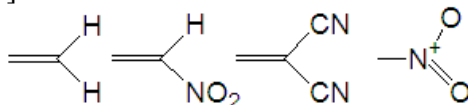
1.2 Cromóforos push-pull

En la sección anterior se mencionó que las películas sol-gel pueden contener diversos tipos de moléculas orgánicas, que proveen al material de propiedades ópticas, electrónicas y estructurales muy particulares. Un tipo de estas moléculas orgánicas son las conocidas como cromóforos push-pull, que le proporcionan al material propiedades ópticas no lineales de segundo orden

Se entiende por cromóforos a aquellas moléculas orgánicas que, inmersas en un medio material, le proveen a éste de un color particular en la región visible del espectro electromagnético.

Los cromóforos push-pull son moléculas compuestas por un sistema de enlaces dobles conjugados, que en sus extremos presentan grupos químicos donadores de electrones (“push”) o aceptores de electrones (“pull”).

Algunos grupos donadores de electrones típicos de las moléculas push-pull son: -H, -CH₃, -OH, NH₂, -N(CH₃)₂. Mientras que algunos grupos aceptores de electrones típicos de las moléculas push-pull son [40]:



Por su parte, un sistema de enlaces dobles conjugados presenta dos tipos de enlaces entre sus átomos. Uno de los enlaces, el conocido como enlace σ , es sumamente energético y direccional, por lo que determina la ubicación espacial de los átomos en la molécula. Gracias a los enlaces σ , los átomos de los cromóforos push-pull usualmente se encuentran ubicados sobre un mismo plano geométrico, y difícilmente se modifica esta disposición geométrica sin disociar a la molécula [41]. Esto permite controlar externamente la orientación de los cromóforos sin que las propiedades ópticas de cada cromóforo resulten fuertemente alteradas.

El otro tipo de enlace atómico presente en los cromóforos push-pull es el conocido como enlace π , el cual se distingue por ser sumamente débil y permitir el transporte de carga eléctrica a través del desplazamiento de sus electrones a lo largo de todo el sistema de enlaces dobles conjugados. Los electrones que intervienen en este tipo de enlace, los electrones π , son los responsables directos de las propiedades ópticas de los cromóforos push-pull. Gracias a que las nubes electrónicas de los electrones π se traslapan entre sí a lo largo de todo el sistema de enlaces dobles conjugados, la rapidez de respuesta de los cromóforos push-pull ante un estímulo electromagnético externo es mucho mayor que la rapidez de otro tipo de moléculas. Esta rapidez de respuesta resulta una ventaja por sobre el resto de los materiales dedicados a aplicaciones fotónicas.

Los cromóforos push-pull compuestos exclusivamente por un arreglo “aceptor” – “sistema de enlaces dobles conjugados” – “donador” (A- π -D) ubicado a lo largo de prácticamente un eje único, se conocen como cromóforos push-pull dipolares. Estos cromóforos se caracterizan geoméricamente por ser alargados; sus dimensiones son mucho mayores a lo largo del eje definido por el arreglo A- π -D, que en cualquier otra dirección, por lo que se les puede idealizar como cromóforos con simetría cilíndrica.

El nombre de cromóforos push-pull dipolares hace referencia a lo grande del momento dipolar permanente que presentan, debido básicamente a la presencia de un grupo

“aceptor” y un grupo “donador” de electrones en los extremos opuestos del sistema de enlaces dobles conjugados. Así, el momento dipolar permanente en la molécula está prácticamente alineado con el momento de inercia principal de la molécula, es decir, a lo largo del eje definido por el arreglo A- π -D. Adicionalmente, este tipo de moléculas presenta valores altos de hiperpolarizabilidad β , es decir, que el momento dipolar de la molécula cambia notablemente al pasar de su estado HOMO a su estado LUMO. El estado HOMO es el estado básico de la molécula, el nombre proviene de las siglas de su nombre completo en inglés: “Highest Occupied Molecular Orbital”, que hace referencia al orbital molecular de mayor energía de la molécula cuando no está excitada. Por su parte, el estado LUMO es el primer estado excitado de la molécula, y su nombre proviene de las siglas de su nombre completo en inglés: “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”, que hace referencia al orbital molecular de menor energía de la molécula cuando está excitada. De hecho, la forma en que la hiperpolarizabilidad β se relaciona con el cambio del momento dipolar permanente al pasar del estado HOMO al LUMO ($\Delta\mu$) está dada por la siguiente relación:

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu \cdot (\mu_{HL})^2}{(\Delta E)^2}, \quad (1.2.1)$$

donde μ_{HL} es el momento dipolar de transición y ΔE es la diferencia de energía existente entre los estados HOMO y LUMO.

Estas propiedades convierten a los cromóforos push-pull dipolares en moléculas atractivas para emplearse en aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden.

Adicionalmente, las propiedades de absorción óptica que presentan estos cromóforos push-pull dipolares dependen primordialmente de la longitud de su sistema de enlaces dobles conjugados. A mayor longitud del sistema de enlaces dobles conjugados, su frecuencia óptica de resonancia es menor, es decir, ΔE también es menor.

Un ejemplo de este tipo de cromóforos es la molécula N-Etil-N-(2-hidroxiethyl)-4-(4-nitrofenilazo)anilina, también conocida como Disperse Red 1 (DR1), la cual fue empleada en la preparación de todas las películas estudiadas en esta tesis.

En la figura 1.2.1 aparece la fórmula estructural típica del DR1, y la tabla 1.2.I contiene el valor de algunos parámetros propios del DR1.

Más información acerca de este tipo de cromóforos puede consultarse en las referencias [40, 42-44].

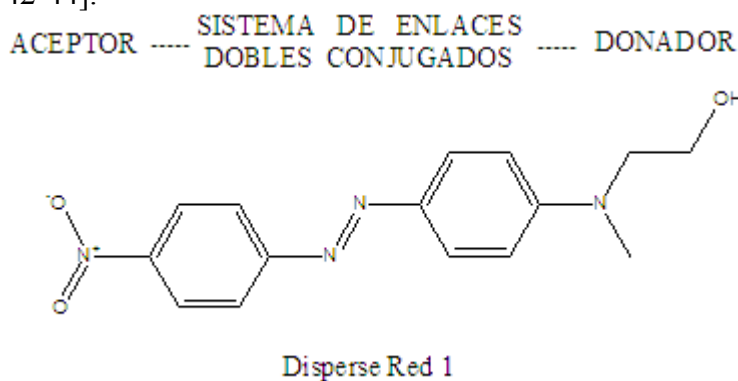


Figura 1.2.1 Fórmula estructural del cromóforo DR1. En la figura se puede apreciar la estructura “aceptor-sistema de enlaces dobles conjugados-donador” de esta molécula.

Parámetro	Valor
Momento dipolar permanente μ_3	8.7 D [2]
Momento de inercia principal I_{33}	$7.0 \times 10^{-43} \text{ kg m}^2$ [24]
Longitud principal	10 Å [22]
Polarizabilidad principal α_{33}	$5.8 \times 10^{-39} \text{ C m}^2 / \text{V}$ [39]
Hiperpolarizabilidad principal β_{333}	$125 \times 10^{-30} \text{ esu}$ [2]
<p><i>Tabla 1.2.I. Parámetros característicos del cromóforo DRI.</i> (Equivalencias: $\mu \rightarrow 1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 1 \times 10^{-18} \text{ esu} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C m}$ $\alpha \rightarrow 1 \text{ esu} = 1.11 \times 10^{-16} \text{ C m}^2 / \text{V}$ $\beta \rightarrow 1 \text{ esu} = 3.71 \times 10^{-21} \text{ C m}^3 / \text{V}^2$)</p>	

1.3 Isomerización

La molécula de DR1 mencionada en la sección anterior posee, entre sus dos anillos bencénicos, un par de átomos de Nitrógeno unidos por un enlace doble. A este grupo químico se le conoce como grupo “azo”. A los cromóforos que poseen un grupo “azo” como parte de su sistema de enlaces dobles conjugados reciben el nombre de “azocromóforos”, independientemente si además tienen o no grupos aceptores y donadores de electrones.

En general, los azocromóforos presentan un fenómeno llamado “isomerización”, que se distingue por que la distribución geométrica de los átomos de la molécula no es única.

Se dice que dos cromóforos son isómeros entre sí si poseen la misma estructura atómica pero la distribución espacial de sus átomos es distinta, aún ante rotaciones de los cromóforos. En particular, los azocromóforos exhiben dos posibles configuraciones geométricas distintas de sus átomos.

El grupo azo que presentan los azocromóforos en su configuración de menor energía, conocida como isómero “trans”, mantiene a los enlaces que forman los átomos de Nitrógeno con sus respectivos átomos de Carbono prácticamente colineales entre sí, mientras que en la configuración de isómero “cis”, que es de mayor energía y menor tiempo de vida que la configuración “trans”, la dirección entre los enlaces de cada uno de los átomos de Nitrógeno con sus respectivos átomos de Carbono forman un ángulo distinto de cero.

Es posible convertir a un azocromóforo de su configuración “trans” a su configuración “cis” aportándole energía lumínica, a este proceso se le conoce como fotoisomerización. Para que un haz de luz provoque la transformación trans-cis del azocromóforo es necesario que posea la misma frecuencia en que el azocromóforo exhibe su mayor banda de absorción óptica.

En cambio la transformación cis-trans es esencialmente espontánea en los azocromóforos y basta con el aporte de energía térmica para inducir el regreso a su configuración de menor energía, la configuración “trans”. Aunque también es posible inducir la transformación aportándole energía lumínica a la molécula, de tal forma que pase de su estado HOMOCis a su estado LUMOCis, para que posteriormente decaiga en el estado HOMOTrans.

En la figura 1.3.1 se muestran los estados trans y cis de la molécula DR1, mientras que en la figura 1.3.2 se muestra un esquema de los procesos involucrados en la fotoisomerización del DR1, así como de las energías requeridas para pasar de un estado a otro.

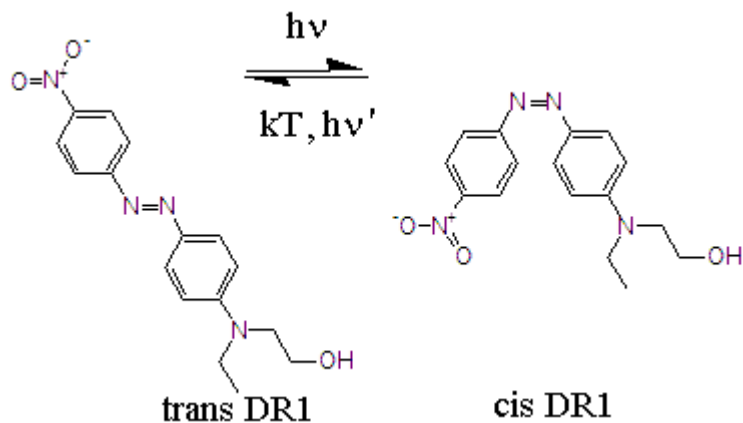


Figura 1.3.1 Fórmulas estructurales de los isómeros del DR1. $h\nu$ se refiere a la energía lumínica que da lugar a la transformación trans-cis, kT se refiere a la energía térmica que da lugar a la transformación cis-trans, y $h\nu'$ se refiere a la energía lumínica que puede inducir la transformación cis-trans.

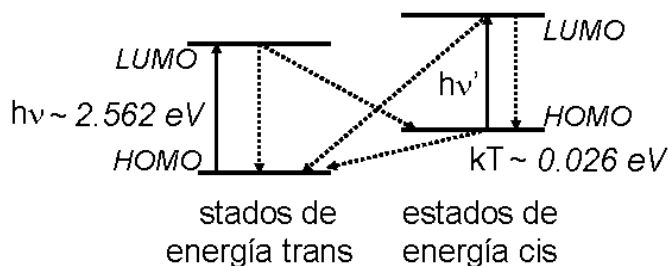


Figura 1.3.2 Esquema de los niveles de energía de las configuraciones trans y cis del DR1, así como de los procesos involucrados en las transformaciones. $h\nu$ es la diferencia de energía entre los estados HOMO y LUMO de la configuración trans del DR1. $h\nu'$ es la diferencia de energía entre los estados HOMO y LUMO de la configuración cis del DR1, la cual no es sencillo de medir dado lo inestable de la configuración cis, pero tiene un valor similar, mas no igual, al de la configuración trans. kT es la energía térmica necesaria para que la molécula pase del estado HOMOcis al estado HOMOtrans.

Mayor información acerca de la fotoisomerización de azocromóforos puede revisarse en las referencias [16, 22, 45, 46].

1.4 Generación de segundo armónico

Debido a su alta hiperpolarizabilidad β , las moléculas de DR1 inmersas en un medio polimérico le proveen a éste de propiedades ópticas no lineales de segundo orden, siempre y cuando el momento dipolar permanente de cada molécula de DR1 se encuentre orientado hacia una misma dirección preferencial del medio material.

La generación de segundo armónico (por sus siglas en inglés, SHG) es un fenómeno óptico no lineal de segundo orden, cuyo origen radica en la polarización eléctrica no lineal de segundo orden del medio material.

La forma más general de describir la polarización eléctrica de un medio material sujeto a diversos campos eléctricos externos \vec{E} , en el dominio del tiempo t , es a partir de una expansión en serie como la siguiente:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(0)}(t) + \chi^{(1)}(t)\vec{E}(t) + \chi^{(2)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t) + \chi^{(3)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t) + \dots, \quad (1.4.1)$$

donde $\vec{P}(t)$ es el vector de polarización total del medio; $\vec{P}^{(0)}(t)$, $\chi^{(1)}(t)\vec{E}(t)$, $\chi^{(2)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)$ y $\chi^{(3)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)$ son los vectores de polarización “espontánea”, “lineal”, “de segundo orden” y “de tercer orden” respectivamente; y $\chi^{(1)}(t)$, $\chi^{(2)}(t)$ y $\chi^{(3)}(t)$ son los operadores tensoriales de susceptibilidad eléctrica de primer, segundo y tercer orden respectivamente.

La serie de la ecuación 1.4.1 debe ser convergente para que tenga sentido físico aún ante campos eléctricos \vec{E} arbitrarios, es decir, que es necesario que los términos de las susceptibilidades tomen valores cada vez menores conforme el orden de la susceptibilidad aumenta. Por lo que las polarizaciones de orden mayor a uno, en un medio material, se vuelven tan observables como la polarización lineal, únicamente cuando se aplican campos eléctricos más intensos que aquel con el que se suelen observar los efectos de la polarización lineal.

Así, en la vida cotidiana, la polarización lineal es la más fácilmente observable, pues el campo eléctrico asociado a la luz del sol es del orden de 10^2 V/m, mientras que el campo eléctrico interno de átomos y moléculas es del orden de 10^{11} V/m. Los electrones que forman parte de un medio material, ante la aplicación de un campo eléctrico tan pequeño como el asociado a la luz del sol, prácticamente se desplazan de manera lineal en respuesta al campo eléctrico, sin embargo, si el campo eléctrico correspondiera a un haz luminoso mucho más intenso, tanto que su campo fuera comparable con el de los átomos del material, entonces el desplazamiento de los electrones sería mucho más complejo que la mera respuesta lineal ante el campo, es decir, se harían evidentes los términos no lineales de la polarización.

Aunque la magnitud de los términos de las susceptibilidades disminuye conforme aumenta el orden de éstas, existe un caso en el que todos los términos de las susceptibilidades de orden par son iguales a cero. Dicho caso ocurre cuando el medio material presenta centrosimetría.

Se dice que un medio es centrosimétrico si la distribución de sus cargas eléctricas es invariante ante una inversión de coordenadas espaciales: $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ (\vec{r} es el vector posición).

Igualmente, un medio es centrosimétrico si la polarización \vec{P} que originalmente adquiere el medio ante la aplicación de campos eléctricos \vec{E} , se convierte en una polarización con igual magnitud pero de dirección opuesta ($-\vec{P}$), cuando los campos eléctricos se aplican en dirección opuesta a la original ($-\vec{E}$).

La condición de centrosimetría se satisface en las polarizaciones de orden par única y exclusivamente cuando todos los términos de las susceptibilidades de orden par son iguales a cero. Entonces, para que un material exhiba polarizaciones de orden par distintas de cero, resulta indispensable que el material sea “no centrosimétrico”.

Cuando los campos eléctricos de la ecuación 1.4.1 están asociados a una onda de luz, entonces se dice que la polarización lineal describe procesos ópticos lineales, la polarización de segundo orden describe procesos ópticos no lineales de segundo orden, la polarización de tercer orden describe procesos ópticos no lineales de tercer orden, y así sucesivamente.

Con la finalidad de hacer evidentes los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, a los que pertenece la generación de segundo armónico, considérese el caso unidimensional de la polarización de segundo orden $P^{(2)}(t)$ para campos ópticos de frecuencias ω_1 y ω_2 , y amplitudes E_1 y E_2 :

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \chi^{(2)} E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) \\ &= \chi^{(2)} \frac{E_1 E_2}{2} \left(\cos((\omega_1 + \omega_2)t) + \cos((\omega_2 - \omega_1)t) \right). \end{aligned} \quad (1.4.2)$$

Si sobre un medio material no centrosimétrico coinciden dos haces de luz, cada uno con frecuencias ópticas distintas: ω_1 y ω_2 , entonces el material emitirá una superposición de dos ondas luminosas de frecuencias distintas: $\omega_1 + \omega_2$ y $\omega_2 - \omega_1$. A la obtención de una onda de luz con frecuencia $\omega_1 + \omega_2$ a partir de dos ondas distintas, cada una con frecuencia ω_1 y ω_2 , respectivamente, se le conoce como “suma de frecuencias”. Y a la obtención de una onda de luz con frecuencia $\omega_2 - \omega_1$ a partir de dos ondas distintas, cada una con frecuencia ω_1 y ω_2 , respectivamente, se le conoce como “diferencia de frecuencias”. Tanto la suma como la diferencia de frecuencias son fenómenos ópticos no lineales de segundo orden.

Ahora bien, si sobre un medio material no centrosimétrico incide un solo haz de luz de frecuencia ω , entonces el material responderá como si en él hubieran incidido dos haces con la misma frecuencia, esto es, el material emitirá una sola onda luminosa de frecuencia 2ω y además en él existirá una polarización constante proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda incidente. Estos dos casos también son fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, al primero se le conoce como “generación de segundo armónico” y al segundo se le conoce como “rectificación”.

Un último fenómeno óptico no lineal de segundo orden es el llamado “efecto Pockels”. En el efecto Pockels uno de los campos de la ecuación 1.4.2 tiene frecuencia ω , y el otro es un campo constante, es decir, de frecuencia cero. En estas condiciones el material no centrosimétrico emite luz con la misma frecuencia que la del campo óptico incidente, pero el índice de refracción del medio cambia linealmente con la magnitud del campo constante.

Un ejemplo de medio material no centrosimétrico lo son las películas preparadas mediante el método sol-gel que contienen moléculas push-pull con sus momentos dipolares dirigidos hacia una dirección preferencial. Si una onda electromagnética se propaga a través

de este medio, el campo eléctrico de la onda ejerce una interacción sobre los electrones π , induciendo una polarización (induciendo un desplazamiento de los electrones π). Si la interacción es de baja intensidad y armónica, entonces la polarización sigue linealmente al campo de manera armónica y con la misma frecuencia. Pero conforme la interacción aumenta de intensidad, los electrones π dejan de desplazarse sólo linealmente hacia la dirección del campo eléctrico, y la polarización deja de responder armónicamente con una sola frecuencia (la frecuencia fundamental, la misma del campo). De hecho, el medio material emite una superposición de ondas armónicas, de las cuales la de mayor intensidad es la que tiene por frecuencia a la frecuencia fundamental, y le siguen en orden de intensidad las ondas que tienen por frecuencias al doble (segundo armónico), al triple (tercer armónico), al cuádruple (cuarto armónico), etc. de la frecuencia fundamental (como si el medio realizara un análisis de Fourier de su propia polarización).

La figura 1.4.1 ilustra varios de los conceptos mencionados en esta sección. Más información acerca del fenómeno de generación de segundo armónico puede consultarse en las referencias [47-49].

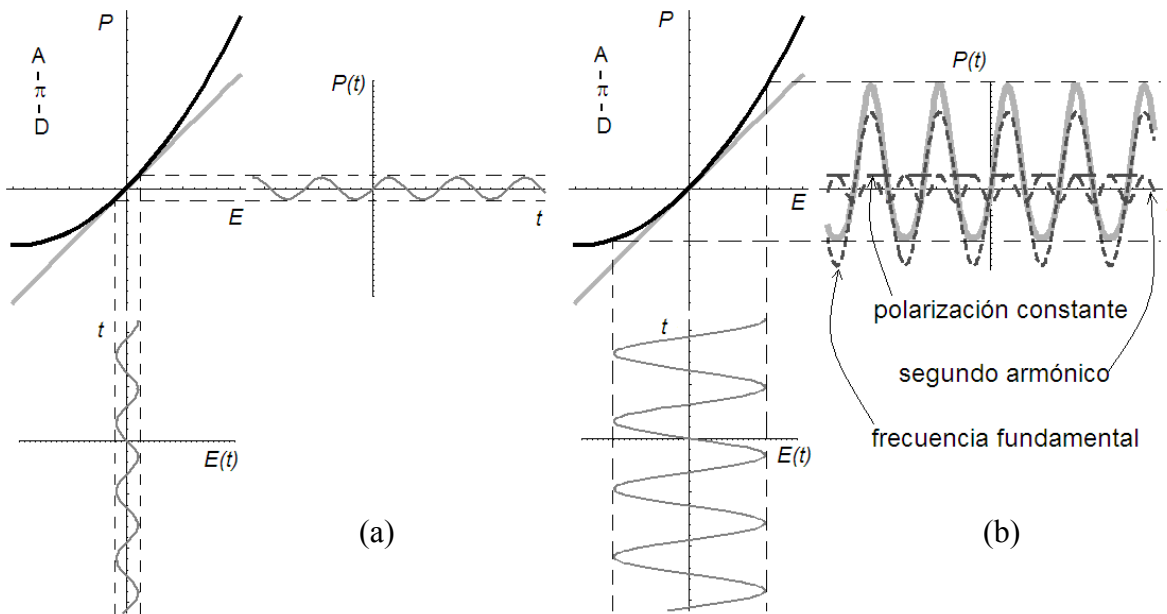


Figura 1.4.1 (a) La polarización $P(t)$ de un medio que contiene moléculas push-pull ($A-\pi-D$) orientadas en una dirección preferencial es prácticamente lineal y armónica en el tiempo ante campos ópticos incidentes $E(t)$ de baja intensidad. (b) Si el campo óptico incidente $E(t)$ es suficientemente intenso, entonces la polarización en dicho medio deja de seguir un comportamiento lineal y en el tiempo deja de ser armónica. La onda anarmónica que emite el medio, en realidad se compone de una superposición de ondas armónicas, de las cuales, las de mayor intensidad son las que tienen las siguientes frecuencias: la fundamental, el segundo armónico de la fundamental y frecuencia igual a cero.

Los materiales que se estudian en esta tesis son películas que se forman de matrices poliméricas de SiO₂ y/o de PMMA que contienen cromóforos push-pull de DR1. En dichos materiales las moléculas de DR1 pueden orientarse en una dirección preferencial empleando la “técnica corona”, que se describe más adelante, en la sección 2.3.

Parte importante de la presente tesis es el estudio, en tales materiales, de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico como función del tiempo en el que las moléculas de DR1 se orientan en una dirección preferencial, como resultado de la aplicación de la técnica corona.

A la orientación de las moléculas de DR1 como función del tiempo de aplicación de la técnica corona también se le puede dar seguimiento a partir de mediciones de absorción óptica (descrita en la sección 2.2) en los materiales empleados. En esta tesis se estudia también a la absorción óptica, en términos de un parámetro llamado “parámetro de orden” (descrito en la sección 2.4.A), como función del tiempo en que las moléculas se orientan en una dirección preferencial, como resultado de la aplicación de la técnica corona.

Ambos estudios, absorción óptica y generación de segundo armónico, tienen su origen en el mismo fenómeno: la orientación de las moléculas de DR1. En la presente tesis se estudia la dinámica de dicha orientación.

En esta tesis se exploró otra manera de inducir la orientación preferencial de las moléculas de DR1 inmersas en los materiales ya mencionados, haciendo uso de sus propiedades de fotoisomerización. Sin embargo, en este caso la orientación es centrosimétrica, por lo que no es posible detectar una señal notable de generación de segundo armónico, pero sí es posible detectar cambios en la absorción óptica. A partir de la técnica de birrefringencia fotoinducida (descrita en la sección 2.4.C) se estudió la dinámica de la orientación de las moléculas de DR1 debida a procesos de fotoisomerización.

Todos los estudios realizados en esta tesis: absorción óptica, generación de segundo armónico y birrefringencia, tuvieron el objetivo de comprender la dinámica de orientación de las moléculas de DR1 inmersas en películas de SiO₂ preparadas mediante el método sol-gel o en películas poliméricas de PMMA, con la finalidad de aportar conocimiento necesario para el diseño y síntesis de materiales novedosos destinados a aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden. De allí la variedad de materiales empleados durante la tesis, clara muestra de su evolución.

2. TÉCNICAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.1 Preparación de muestras

Como ya se mencionó, en esta tesis son varios los tipos de muestras que se sintetizaron y se estudiaron. La selección de muestras para cada experimento se realizó en términos del fenómeno físico a estudiar y de la evolución en la síntesis de los materiales. En las secciones 2.1.A, 2.1.B, 2.1.C y 2.1.D se indican los tipos de muestras empleadas para cada experimento realizado.

A manera de ejemplo de la evolución en la síntesis de materiales, menciono tres casos: (a) en las secciones 2.1.A, 2.1.B y 2.1.C se trabaja con matrices de SiO_2 , pero en la sección 2.1.D ya se trabaja con matrices de PMMA con SiO_2 y sin SiO_2 ; (b) en la sección 2.1.B se trabaja con materiales amorfos, mientras que en las secciones 2.1.A, 2.1.C y 2.1.D ya se trabaja también con materiales estructurados; y (c) en la sección 2.1.B se usa carbazol como espaciador de cromóforos (ver sección 1.1), en la sección 2.1.A ya se usa al carbazol como modificador de la estructura cristalina (ver sección 1.1) y en las secciones 2.1.C y 2.1.D se omite su empleo. Es importante tener presente que, en el área del desarrollo de materiales destinados a aplicaciones ópticas no lineales de segundo orden, dado su potencial tecnológico, resulta importante la propuesta y síntesis de nuevos materiales, por lo que en una tesis como la presente no resulta sencillo estudiar a un único y reducido conjunto de muestras.

A continuación describo algunas características de la preparación de muestras que son comunes a todas las estudiadas en esta tesis. En las secciones 2.1.A, 2.1.B, 2.1.C y 2.1.D se da más detalle de la preparación de cada muestra en específico.

Para estudiar la dinámica de orientación de cromóforos push-pull en películas preparadas mediante el método sol-gel, se depositaron películas de SiO_2 y/o PMMA sobre sustratos de vidrio (portaobjetos de microscopio). Las matrices depositadas fueron tanto amorfas como estructuradas (ver sección 1.1), ambas contaminadas con cromóforos push-pull DR1 (ver sección 1.2).

En particular, las matrices de SiO_2 se obtuvieron utilizando como alcóxido metálico precursor (ver sección 1.1) al tetraetilortosilicato (TEOS) y como disolvente (ver sección 1.1) al alcohol etílico absoluto (EtOH).

Una vez preparada una película (mediante dip-coating o spin-coating), sus cromóforos DR1 fueron orientados ya sea mediante la técnica corona (descrita en la sección 2.3) o mediante fotoisomerización (ver secciones 1.3 y 2.4.C). A estas películas se les estudió su absorción óptica (descrito en la sección 2.2), la intensidad de señal de generación de segundo armónico (ver secciones 1.4 y 2.4.B) y la birrefringencia (ver sección 2.4.C) como función del tiempo de orientación de los cromóforos.

La estructura cristalina de las películas estructuradas se determinó a partir de difracción de rayos X. Cada uno de los difractogramas que se obtuvieron de las muestras estructuradas pertenece a alguno de los tres tipos de difractograma que se presentan en la figura 2.1.1. Cada difractograma de la figura 2.1.1 se identifica con algún tipo de las siguientes estructuras cristalinas (que son las únicas reportadas en películas que contienen carbazol como modificador de la estructura): lamelar (ver sección 1.1), hexagonal (ver sección 1.1) o mixta (coexistencia de las estructuras lamelar y hexagonal en una misma película) [31, 50].

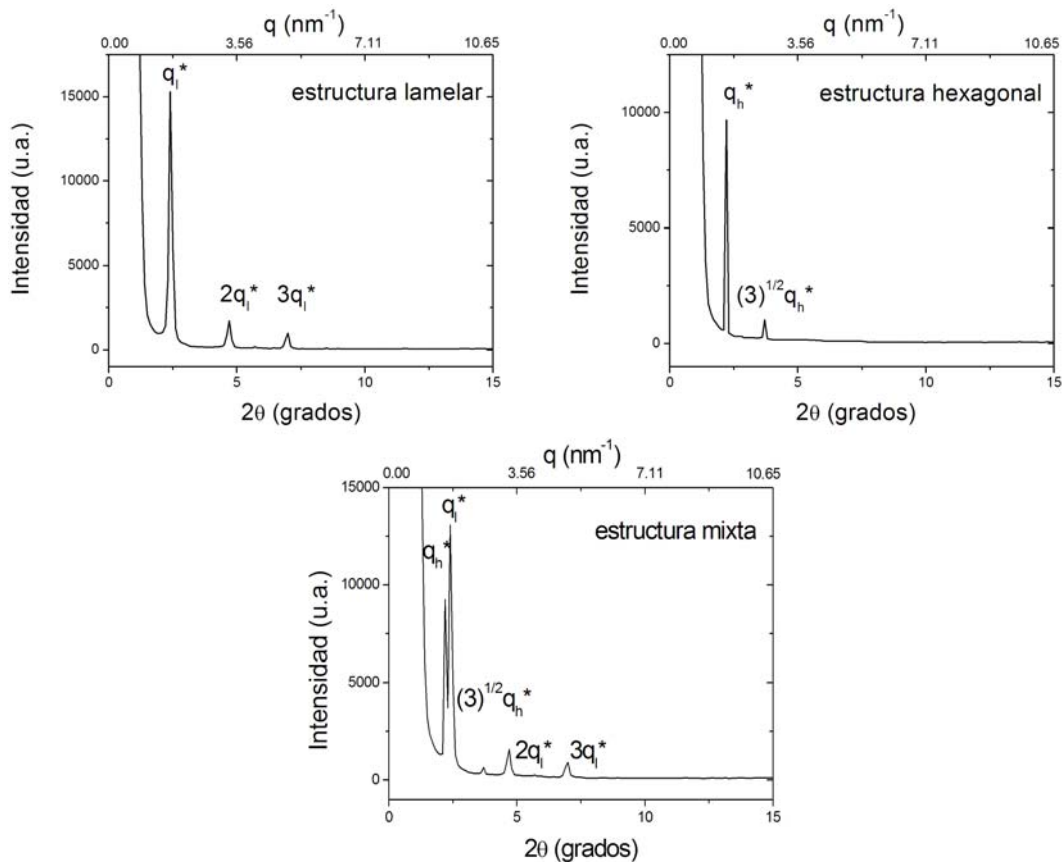


Figura 2.1.1 Difractogramas típicos de las películas estructuradas que se estudiaron. Donde la posición del pico más intenso de la fase lamelar se calcula como $q_l^* = \frac{2\pi}{d}$, con “d” la separación entre planos (ver figura 1.1.3), la posición del resto de los picos obedece la siguiente secuencia: $2q_l^*, 3q_l^*, 4q_l^*, \dots$. Por su parte, la posición del pico más intenso de la fase hexagonal se calcula como $q_h^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$, con “a” la distancia que separa los centros de dos cilindros adyacentes (ver figura 1.1.3), y la posición del resto de los picos obedece la siguiente secuencia: $\sqrt{3}q_h^*, 2q_h^*, \sqrt{7}q_h^*, 3q_h^*, \dots$ [51].

2.1.A Muestras empleadas para seguimiento del parámetro de orden

En esta sección se da detalle de la preparación de las muestras empleadas en mediciones de absorción óptica como función del tiempo de aplicación de la técnica corona (ver sección 2.3) para la orientación de los cromóforos push-pull DR1. Los resultados se muestran en la sección 2.4.A y están en términos del parámetro de orden descrito en la sección 2.4.A.

Todas las muestras son películas con una matriz de SiO₂ y con azocromóforos DR1.

En todas las muestras se usó por alcóxido metálico precursor al tetraetilortosilicato (TEOS).

Básicamente se prepararon dos tipos de películas: amorfas y estructuradas. Las amorfas están funcionalizadas (es decir, tienen al DR1 como injerto, ver sección 1.1) y fueron depositadas por spin-coating. Las estructuradas están dopadas (ver sección 1.1) y fueron depositadas mediante dip-coating (la obtención de estructuras cristalinas en las películas se logra más fácilmente por dip-coating que por spin-coating).

Las estructuras cristalinas que se obtuvieron en las películas estructuradas son: lamelar, mixta y lamelar. Tales estructuras se obtuvieron usando los surfactantes iónicos SDS y CTAB (ver sección 1.1), y como modificador de estructuras al Carbazol.

Todos los tipos de muestras que fueron preparados están identificados siguiendo el siguiente código: las iniciales *PO* se refieren a que son muestras a las que se les siguió el Parámetro de Orden, las iniciales *A* y *E* se refieren a las muestras Amorfas y Estructuradas respectivamente; si las muestras son estructuradas, se indica el tipo de estructura con las letras *H* (para la estructura Hexagonal), *M* (para la estructura Mixta) y *L* (para la estructura Lamelar) inmediatamente después de la letra *E*; finalmente para las muestras que contienen moléculas de Carbazol (moléculas usualmente empleadas como transportadoras de carga en materiales fotorrefractivos orgánicos o como apantallantes de interacciones electrostáticas dipolo-dipolo entre cromóforos, aunque aquí se utilizaron como auxiliares de los surfactantes en el proceso de formación de la estructura cristalina del material [30]), su código tiene a la letra *C* por última sigla.

La tabla 2.1.A.I resume las características de cada una de las películas usadas para el seguimiento del parámetro de orden.

Todas las muestras fueron sintetizadas en el Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física UNAM usando reactivos de Sigma-Aldrich. La muestra POA es la única que no se preparó en el Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física UNAM, sus resultados, que están reportados en la referencia [52], se incluyeron en esta tesis a modo comparación.

A continuación se indica la ruta de síntesis seguida para cada tipo de muestra:

- **POAC**: Se sintetiza Carbazol ligado con alcóxido silano mediante la reacción que ocurre entre el cloruro de carbazol-9-carbonil (CCC) con el 3-(aminopropil)triétoxosilano (APTES) cuando están disueltos en benceno con piridina durante una hora a temperatura ambiente. Bajo atmósfera de nitrógeno, la solución de APTES con benceno fue agregada gota a gota a la mezcla en agitación de benceno, CCC y piridina. El compuesto resultante (CB-Si) se filtra y el solvente se evapora en atmósfera con presión reducida a temperatura ambiente.

El grupo hidróxido del DR1 reacciona con el grupo isocianato del ICPTEOS (ver sección 1.1) en piridina a 50°C. El producto (DR1-Si) se extrae de la piridina mediante destilación al vacío, se lava con tolueno, y se seca bajo vacío.

Películas amorfas								
<i>POAC</i>	SiO ₂	DR1	Carbazol	TEOS	1/5/1	-----	injerto	Spin-Coating
<i>POA</i>	SiO ₂	DR1	-----	TEOS	1/0/26	-----	injerto	Spin-Coating
Películas estructuradas								
<i>POEL</i>	SiO ₂ lamelar	DR1	Carbazol	TEOS	1/20/20	SDS (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>POEHC</i>	SiO ₂ hexagonal	DR1	Carbazol	TEOS	1/3/10	CTAB (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>POEMC</i>	SiO ₂ mixta	DR1	Carbazol	TEOS	1/4/10	CTAB (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>POELC</i>	SiO ₂ lamelar	DR1	Carbazol	TEOS	1/5/10	CTAB (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>Muestra</i>	<i>Matriz</i>	<i>Azocromóforo</i>	<i>Moléculas orgánicas</i>	<i>Precursor</i>	<i>Razón molar Azocromóforo/Moléculas orgánicas/Precursor</i>	<i>Surfactante (porcentaje en peso)</i>	<i>Incorporación de los azocromóforos</i>	<i>Método de deposición de la película</i>
<p><i>Tabla 2.1.A.I. Resumen de las características de cada una de las películas usadas para el seguimiento del parámetro de orden.</i></p>								

La solución que da lugar a las películas se obtiene de la copolimerización de CB-Si y DR1-Si con el TEOS. La hidrólisis (ver sección 1.1) se lleva a cabo bajo condiciones ácidas con tetrahydrofurano (THF) como solvente común. Las razones molares empleadas fueron de $Si_{DR1}:Si_{TEOS}:Si_{Carbazol}=1:1:5$.

Después de la hidrólisis que ocurre por una hora a temperatura ambiente, la solución se filtra con un filtro con tamaño de poro de 0.45 μm . Las películas se depositan por spin-coating sobre sustratos de vidrio, con una velocidad de giro de 3000 revoluciones por minuto. Las películas se secan a 120°C durante 5 minutos.

- **POA** [52]: Se disuelven 1.725 g de 4-nitranilina en 7.5 ml de ácido clorhídrico (HCl) diluido a 6 N (6 normal). Se agregan rápidamente 0.863 g de nitrito de sodio disuelto en 3 ml de agua a una temperatura inferior a los 5°C. A esta solución enfriada se agregan 0.8 g de ácido acético glacial con 2.0 g de 2-(N-etilanilino)etanol. Después de agitar por una hora a temperatura ambiente, a la solución se le agrega 10% de hidróxido de sodio (NaOH). El producto, DR1, se filtra, se lava con agua y se seca bajo vacío a 60°C. El DR1 se purifica por recristalización en metanol.

Se agregan 0.506 g de DR1 y 0.316 g de toluylene2,4-diisocianato (TDI) a 30 ml de tetrahydrofurano (THF) con 0.1 ml de trietilamina (como catalizador). La mezcla se agita a

60°C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno. A la solución se agregan 0.352 g de γ -aminopropiltrióxido de silano. Después de una hora de reacción a temperatura ambiente, se extrae el solvente y el producto (compuesto A) es guardado bajo ambiente de nitrógeno. El compuesto A y el TEOS son disueltos en THF en una proporción de 80% en peso de THF y 20% en peso del compuesto A. La solución se filtra con un filtro de teflón con tamaño de poro de 0.22 μm y se mantiene de 8 a 168 horas (dependiendo de la concentración de ácido) a temperatura ambiente, antes de depositar la película por spin-coating sobre sustratos de ITO (el ITO u óxido de estaño indio es buen conductor eléctrico y transparente en la región visible del espectro electromagnético).

Después de que la muestra evoluciona por una noche a temperatura ambiente, la película se calienta a 120°C bajo vacío durante 48 horas para eliminar solventes residuales.

- **POEL**: Se ponen en reflujo a 60°C durante 90 minutos, TEOS, alcohol etílico absoluto (EtOH), agua (H_2O) y ácido clorhídrico (HCl) en una relación molar de 0.14:0.52:0.13:3x10⁻³, respectivamente. A la solución se agrega DR1 y Carbazol, con un razón molar de DR1:Carbazol:TEOS=1:20:20. La hidrólisis se realiza bajo condiciones acídicas con tetrahidrofurano (THF) como disolvente común, agitando por tres días a temperatura ambiente. A la solución se agrega 1.5% en peso del surfactante SDS y se agita por 15 minutos a temperatura ambiente. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 5 cm/min. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar.

- **POEHC**: Se ponen en reflujo a 60°C durante 90 minutos, TEOS, alcohol etílico absoluto (EtOH), agua (H_2O) y ácido clorhídrico (HCl) en una relación molar de 0.14:0.52:0.13:3x10⁻³, respectivamente. A la solución se agrega DR1 y Carbazol, con un razón molar de DR1:Carbazol:TEOS=1:3:10. La hidrólisis se realiza bajo condiciones acídicas con tetrahidrofurano (THF) como disolvente común, agitando por tres días a temperatura ambiente. A la solución se agrega 1.5% en peso del surfactante CTAB y se agita por 15 minutos a temperatura ambiente. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 5 cm/min. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura hexagonal.

- **POEMC**: Se ponen en reflujo a 60°C durante 90 minutos, TEOS, alcohol etílico absoluto (EtOH), agua (H_2O) y ácido clorhídrico (HCl) en una relación molar de 0.14:0.52:0.13:3x10⁻³, respectivamente. A la solución se agrega DR1 y Carbazol, con un razón molar de DR1:Carbazol:TEOS=1:4:10. La hidrólisis se realiza bajo condiciones acídicas con tetrahidrofurano (THF) como disolvente común, agitando por tres días a temperatura ambiente. A la solución se agrega 1.5% en peso del surfactante CTAB y se agita por 15 minutos a temperatura ambiente. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 5 cm/min. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura mixta.

- **POELC**: Se ponen en reflujo a 60°C durante 90 minutos, TEOS, alcohol etílico absoluto (EtOH), agua (H_2O) y ácido clorhídrico (HCl) en una relación molar de

0.14:0.52:0.13:3x10⁻³, respectivamente. A la solución se agrega DR1 y Carbazol, con un razón molar de DR1:Carbazol:TEOS=1:5:10. La hidrólisis se realiza bajo condiciones acídicas con tetrahidrofurano (THF) como disolvente común, agitando por tres días a temperatura ambiente. A la solución se agrega 1.5% en peso del surfactante CTAB y se agita por 15 minutos a temperatura ambiente. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 5 cm/min. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar.

2.1.B Muestras empleadas para mediciones de generación de segundo armónico

En esta sección se detalla la preparación de las muestras empleadas en mediciones de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico como función del tiempo de aplicación de la técnica corona (ver sección 2.3) para la orientación de los cromóforos push-pull DR1. Los resultados se muestran en la sección 2.4.B.

Todas las muestras son películas con una matriz de SiO₂ y con azocromóforos DR1.

En todas las muestras se usó por alcóxido metálico precursor al tetraetilortosilicato (TEOS).

Se preparó un sólo tipo de película: amorfas, funcionalizadas (es decir, tienen al DR1 como injerto, ver sección 1.1) y depositadas por spin-coating.

El Carbazol se empleó como espaciador entre las moléculas de DR1, lo que combinado con la funcionalización de las películas, permite la incorporación de mayores concentraciones de DR1. En estas muestras lo que se modificó fue la concentración de cromóforos.

Todas las muestras que fueron preparadas están identificadas siguiendo el siguiente código: las iniciales *SHG* se refieren a que son muestras a las que se les midió la Generación de Segundo Armónico (SHG, por sus siglas en inglés), la letra *A* hace referencia a que se trata de muestras Amorfas, la letra *C* se indica que la muestra contiene Carbazol (molécula usualmente empleada como transportadora de carga eléctrica en materiales fotorrefractivos orgánicos o como apantallantes de interacciones electrostáticas dipolo-dipolo entre cromóforos), y finalmente se indican con los números *N*= 20, 10, 5 y 3 la razones molares Azocromóforo/Moléculas orgánicas/Precursor iguales a 1/*N*/1.

La tabla 2.1.B.I resume las características de cada una de las películas usadas para las mediciones de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico.

Todas las muestras fueron sintetizadas en el Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física UNAM usando reactivos de Sigma-Aldrich. A continuación se indica la ruta de síntesis seguida para estas muestras:

Se sintetiza Carbazol ligado con alcóxido silano mediante la reacción que ocurre entre el cloruro de carbazol-9-carbonil (CCC) con el 3-(aminopropil)triétoxilano (APTES) cuando están disueltos en benceno con piridina durante una hora a temperatura ambiente. Bajo atmósfera de nitrógeno, la solución de APTES con benceno fue agregada gota a gota a la mezcla en agitación de benceno, CCC y piridina. El compuesto resultante (CB-Si) se filtra y el solvente se evapora en atmósfera con presión reducida a temperatura ambiente.

El grupo hidróxido del DR1 reacciona con el grupo isocianato del ICPTEOS (ver sección 1.1) en piridina a 50°C. El producto (DR1-Si) se extrae de la piridina mediante destilación al vacío, se lava con tolueno, y se seca bajo vacío.

La solución que da lugar a las películas se obtiene de la copolimerización de CB-Si y DR1-Si con el TEOS. La hidrólisis (ver sección 1.1) se lleva a cabo bajo condiciones ácidas con tetrahidrofurano (THF) como solvente común. Las razones molares empleadas fueron de Si_{DR1}:Si_{Carbazol}:Si_{TEOS}=1:20:1 (**SHGAC20**), 1:10:1 (**SHGAC10**), 1:5:1 (**SHGAC5**) y 1:3:1 (**SHGAC3**).

Después de la hidrólisis que ocurre por una hora a temperatura ambiente, la solución se filtra con un filtro con tamaño de poro de 0.45 µm. Las películas se depositan por spin-coating sobre sustratos de vidrio, con una velocidad de giro de 3000 revoluciones por minuto. Las películas se secan a 120°C durante 5 minutos.

Películas amorfas								
<i>SHGAC20</i>	SiO ₂	DR1	Carbazol	TEOS	1/20/1	-----	injerto	Spin-Coating
<i>SHGAC10</i>	SiO ₂	DR1	Carbazol	TEOS	1/10/1	-----	injerto	Spin-Coating
<i>SHGAC5</i>	SiO ₂	DR1	Carbazol	TEOS	1/5/1	-----	injerto	Spin-Coating
<i>SHGAC3</i>	SiO ₂	DR1	Carbazol	TEOS	1/3/1	-----	injerto	Spin-Coating
<i>Muestra</i>	<i>Matriz</i>	<i>Azocromóforo</i>	<i>Moléculas orgánicas</i>	<i>Precursor</i>	<i>Razón molar Azocromóforo/Moléculas orgánicas/Precursor</i>	<i>Surfactante (porcentaje en peso)</i>	<i>Incorporación de los azocromóforos</i>	<i>Método de deposición de la película</i>
<p><i>Tabla 2.1.B.I. Resumen de las características de cada una de las películas usadas para la medición de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico.</i></p>								

2.1.C Muestras empleadas para mediciones de birrefringencia

En esta sección se da detalle de la preparación de las muestras empleadas en mediciones de intensidad de señal en birrefringencia fotoinducida como función del tiempo de aplicación de un haz de bombeo (ver sección 2.4.C) para la orientación de los cromóforos push-pull DR1. Los resultados se muestran en la sección 2.4.C.

Todas las muestras son películas con una matriz de SiO₂, con azocromóforos DR1 y depositadas mediante dip-coating.

En todas las muestras se usó por alcóxido metálico precursor al tetraetilortosilicato (TEOS).

Ninguna de las muestras tiene Carbazol.

Básicamente se prepararon dos tipos de películas: amorfas y estructuradas. Las amorfas están dopadas (ver sección 1.1). Las estructuradas presentan sólo estructura lamelar, pero con distintos espaciamientos entre sus planos (“dspacing”), según se haya empleado SDS (ver sección 1.1) o CTAB (ver sección 1.1) como surfactante. Uno de los tipos de muestra estructurada que tiene SDS está, además, injertada (ver sección 1.1), con la finalidad de incrementar la concentración de azocromóforos en las películas.

La selección de muestras obedece al interés por conocer el efecto de la estructura sobre la movilidad de los azocromóforos, para dos distintas concentraciones de azocromóforos y para dos distintos espaciamientos entre los planos de la matriz.

Todos los tipos de muestras que fueron preparados están identificados siguiendo el siguiente código: la inicial *B* indica que son muestras a las que se les midió Birrefringencia, las iniciales *A* y *E* se refieren a las muestras Amorfas y Estructuradas respectivamente, el tipo de estructura de las muestras estructuradas se indica con las letras *H* (para la estructura Hexagonal), *M* (para la estructura Mixta) y *L* (para la estructura Lamelar) inmediatamente después de la letra *E*; la letra *s* indica que se empleó SDS y la letra *c* indica que se empleó CTAB; finalmente se indica si la muestra fue injertada (letra *I*) o si fue dopada (letra *D*)

La tabla 2.1.C.I resume las características de cada una de las películas usadas para la medición de la intensidad de la señal de birrefringencia fotoinducida.

Todas las muestras fueron sintetizadas en el Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física UNAM usando reactivos de Sigma-Aldrich. A continuación se indica la ruta de síntesis seguida para estas muestras:

- **BAD**: Se mezclan a temperatura ambiente alcohol etílico absoluto (EtOH) y TEOS. Por separado se mezclan a temperatura ambiente agua desionizada (H₂O) y ácido clorhídrico diluído a 0.07 N (HCl). Ambas mezclas se agitan magnéticamente durante 5 minutos, y se mezclan entre sí, agitándose magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las cantidades de los reactivos obedecen a la siguiente razón molar: TEOS:EtOH:H₂O = 1:3.8:2. El HCl se agrega en cantidad catalizadora. Se agrega el DR1, con una razón molar de DR1:TEOS = 1:1x10³, y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante otros 30 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 80°C durante 12 horas para eliminar los solventes residuales.

Películas amorfas								
<i>BAD</i>	SiO ₂	DR1	----	TEOS	1/1x10 ³	-----	dopado	Dip-Coating
Películas estructuradas								
<i>BELsI</i>	SiO ₂ lamelar (dspacing=3.68nm)	DR1	----	TEOS	1/20	SDS (1.5%)	injerto	Dip-Coating
<i>BELsD</i>	SiO ₂ lamelar (dspacing=3.68nm)	DR1	----	TEOS	1/1x10 ³	SDS (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>BELcD</i>	SiO ₂ lamelar (dspacing=2.52nm)	DR1	----	TEOS	1/1x10 ³	CTAB (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>Muestra</i>	<i>Matriz</i>	<i>Azocromóforo</i>	<i>Moléculas orgánicas</i>	<i>Precursor</i>	<i>Razón molar Azocromóforo/Precursor</i>	<i>Surfactante (porcentaje en peso)</i>	<i>Incorporación de los azocromóforos</i>	<i>la película</i>
<p><i>Tabla 2.1.C.I. Resumen de las características de cada una de las películas usadas para la medición de la intensidad de la señal de birrefringencia fotoinducida.</i></p>								

-BELsI: El DR1 se recristaliza en alcohol etílico absoluto (EtOH) y se seca a 60°C durante 3 horas. El DR1 recristalizado, isocianatopropiltrietoxisilano (ICPTEOS) y tetrahidrofurano (THF) se ponen en reflujo a 60°C durante 5 horas, y a temperatura ambiente durante 18 horas. La solución se filtra con un filtro con tamaño de poro de 0.22 µm. Las cantidades de DR1, ICPTEOS y THF siguen la siguiente razón molar: DR1:ICPTEOS:THF = 1:18:97. El producto se agrega gota a gota a una solución de TEOS y EtOH, y se agita ultrasónicamente durante 30 minutos. La razón molar de TEOS:(EtOH+THF):H₂O es de 1:22.4:2, y la razón molar de TEOS:ICPTEOS es de 3.7:1. El HCl se agrega en cantidad catalizadora.

Después de la agitación ultrasónica se agrega el surfactante SDS en una cantidad igual a 1.5% en peso, y se agita magnéticamente durante 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 80°C durante 12 horas para eliminar los solventes residuales.

La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar con un espaciado entre planos de 3.68 nm.

- BELsD: Se mezclan a temperatura ambiente alcohol etílico absoluto (EtOH) y TEOS. Por separado se mezclan a temperatura ambiente agua desionizada (H₂O) y ácido clorhídrico diluido a 0.07 N (HCl). Ambas mezclas se agitan magnéticamente durante 5

minutos, y se mezclan entre sí, agitándose magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las cantidades de los reactivos obedecen a la siguiente razón molar: TEOS:EtOH:H₂O = 1:3.8:2. El HCl se agrega en cantidad catalizadora. Se agrega el DR1, con una razón molar de DR1:TEOS = 1:1x10³, y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante otros 30 minutos. Se agrega el surfactante SDS en una cantidad igual a 1.5% en peso, y se agita magnéticamente durante 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 80°C durante 12 horas para eliminar los solventes residuales.

La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar con un espaciamiento entre planos de 3.68 nm.

- **BELcD**: Se mezclan a temperatura ambiente alcohol etílico absoluto (EtOH) y TEOS. Por separado se mezclan a temperatura ambiente agua desionizada (H₂O) y ácido clorhídrico diluído a 0.07 N (HCl). Ambas mezclas se agitan magnéticamente durante 5 minutos, y se mezclan entre sí, agitándose magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las cantidades de los reactivos obedecen a la siguiente razón molar: TEOS:EtOH:H₂O = 1:3.8:2. El HCl se agrega en cantidad catalizadora. Se agrega el DR1, con una razón molar de DR1:TEOS = 1:1x10³, y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante otros 30 minutos. Se agrega el surfactante CTAB en una cantidad igual a 1.5% en peso, y se agita magnéticamente durante 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 80°C durante 12 horas para eliminar los solventes residuales.

La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar con un espaciamiento entre planos de 2.52 nm.

2.1.D Muestras poliméricas empleadas para mediciones de generación de segundo armónico

En esta sección se detalla la preparación de las muestras empleadas en mediciones de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico como función del tiempo de aplicación de la técnica corona (ver sección 2.3) para la orientación de los cromóforos push-pull DR1. A diferencia de las muestras de la sección 2.1.B, estas muestras tienen matrices de PMMA o de PMMA con SiO₂.

Todas las muestras son películas dopadas que contienen azocromóforos DR1, y que se depositaron mediante dip-coating.

En todas las muestras cuya matriz contiene SiO₂ se usó por alcóxido metálico precursor al tetraetilortosilicato (TEOS). Y en ninguna de las muestras se empleó Carbazol.

Se prepararon dos tipos básicos de película: amorfas y estructuradas. De ambos casos se sintetizaron tres tipos distintos de películas, que corresponden a tres distintas cantidades de SiO₂ en su matriz. Además, en cuanto a las muestras estructuradas, éstas presentan estructura lamelar y fueron preparadas con el surfactante SDS (ver sección 1.1).

La selección de las muestras obedece al interés por observar generación de segundo armónico en películas estructuradas de SiO₂ preparadas mediante el método sol-gel, lo cual no es trivial dado el carácter iónico de los surfactantes. La incorporación del PMMA en distintas concentraciones es necesaria para controlar las interacciones cromóforo-matriz en las películas.

Todas las muestras que fueron preparadas están identificadas siguiendo el siguiente código: las iniciales *SHG* se refieren a que se trata muestras a las que se les midió la Generación de Segundo Armónico (SHG, por sus siglas en inglés), las letras *A* y *E* hacen referencia a las muestras Amorfas y Estructuradas respectivamente; en el caso de las muestras estructuradas las letras *H*, *M* y *L* hacen referencia a las estructuras Hexagonal, Mixta y Lamelar respectivamente; las letras *PT* se refieren a que las muestras contienen PMMA y TEOS; por último, el número al final del código indica el porcentaje en peso del TEOS en cada muestra.

La tabla 2.1.D.I resume las características de cada una de las películas usadas para las mediciones de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico.

A continuación se indica la ruta de síntesis seguida para estas muestras:

- **SHGAPT0**: Se agita magnéticamente la mezcla de DR1 y tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se agrega el polimetilmetacrilato (PMMA) a la mezcla y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 15 minutos. Las concentraciones de los reactivos son las siguientes: el 75% del peso de la mezcla es líquido (THF) y el 25% del peso de la mezcla es sólido (PMMA y DR1), del cual el 90% del peso es del PMMA y el 10% del peso restante es del DR1. Las películas se depositan por dip-coating sobre una cara de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 60°C durante 4 horas para eliminar los solventes residuales.

Películas amorfas								
<i>SHGAPT0</i>	PMMA	DR1 (2.5%)	-----	22.5%	THF	-----	dopado	Dip-Coating
<i>SHGAPT9</i>	SiO ₂ /PMMA	DR1 (2.5%)	TEOS (9.0%)	20.0%	THF	-----	dopado	Dip-Coating
<i>SHGAPT25</i>	SiO ₂ /PMMA	DR1 (2.5%)	TEOS (25.0%)	12.5%	THF	-----	dopado	Dip-Coating
Películas estructuradas								
<i>SHGELPT0</i>	PMMA lamelar	DR1 (2.5%)	-----	22.5%	THF	SDS (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>SHGELPT9</i>	SiO ₂ /PMMA lamelar	DR1 (2.5%)	TEOS (9.0%)	20.0%	THF	SDS (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>SHGELPT25</i>	SiO ₂ /PMMA lamelar	DR1 (2.5%)	TEOS (25.0%)	12.5%	THF	SDS (1.5%)	dopado	Dip-Coating
<i>Muestra</i>	<i>Matriz</i>	<i>Azocromóforo (porcentaje en peso)</i>	<i>Precursor (porcentaje en peso)</i>	<i>PMMA Porcentaje en peso</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Surfactante (porcentaje en peso)</i>	<i>Incorporación de los azocromóforos</i>	<i>Método de deposición de la película</i>
<p><i>Tabla 2.1.D.I. Resumen de las características de cada una de las películas con matriz de PMMA usadas para la medición de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico.</i></p>								

- **SHGAPT9:** Se agita magnéticamente a temperatura ambiente TEOS, tetrahidrofurano (THF), agua desionizada (H₂O) y ácido clorhídrico diluido al 0.07 N (HCl) durante 30 minutos. La razón molar de los reactivos es TEOS:THF:H₂O:HCl = 1:3.8:2:cantidad catalizadora. Se agrega DR1 a la mezcla y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Aparte se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 5 minutos PMMA y THF. Las dos mezclas se juntan y se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 10 minutos. La cantidad de DR1 usada es el 2.5% del peso total de la solución. La cantidad de PMMA usada es el 20.0% del peso total de la solución. Y la cantidad de THF completa el 100% del peso de la solución, considerando que al TEOS le corresponde el 9.0% en peso de la solución. Las películas se depositan por dip-coating sobre una cara de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 60°C durante 4 horas para eliminar los solventes residuales.

- **SHGAPT25:** Se agita magnéticamente a temperatura ambiente TEOS, tetrahidrofurano (THF), agua desionizada (H_2O) y ácido clorhídrico diluido al 0.07 N (HCl) durante 30 minutos. La razón molar de los reactivos es TEOS:THF: H_2O :HCl = 1:3.8:2:cantidad catalizadora. Se agrega DR1 a la mezcla y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Aparte se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 5 minutos PMMA y THF. Las dos mezclas se juntan y se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 10 minutos. La cantidad de DR1 usada es el 2.5% del peso total de la solución. La cantidad de PMMA usada es el 12.5% del peso total de la solución. Y la cantidad de THF completa el 100% del peso de la solución, considerando que al TEOS le corresponde el 25.0% en peso de la solución. Las películas se depositan por dip-coating sobre una cara de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 60°C durante 4 horas para eliminar los solventes residuales.

- **SHGELPT0:** Se agita magnéticamente la mezcla de DR1 y tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se agrega el polimetilmetacrilato (PMMA) a la mezcla y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 15 minutos. Las concentraciones de los reactivos son las siguientes: el 75% del peso de la mezcla es líquido (THF) y el 25% del peso de la mezcla es sólido (PMMA y DR1), del cual el 90% del peso es del PMMA y el 10% del peso restante es del DR1. Finalmente se agrega 1.5% en peso del surfactante SDS y se agita magnéticamente a temperatura ambiente por 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre una cara de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 60°C durante 4 horas para eliminar los solventes residuales. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_{α} que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar.

- **SHGELPT9:** Se agita magnéticamente a temperatura ambiente TEOS, tetrahidrofurano (THF), agua desionizada (H_2O) y ácido clorhídrico diluido al 0.07 N (HCl) durante 30 minutos. La razón molar de los reactivos es TEOS:THF: H_2O :HCl = 1:3.8:2:cantidad catalizadora. Se agrega DR1 a la mezcla y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Aparte se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 5 minutos PMMA y THF. Las dos mezclas se juntan y se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 10 minutos. La cantidad de DR1 usada es el 2.5% del peso total de la solución. La cantidad de PMMA usada es el 20.0% del peso total de la solución. Y la cantidad de THF completa el 100% del peso de la solución, considerando que al TEOS le corresponde el 9.0% en peso de la solución. Finalmente se agrega 1.5% en peso del surfactante SDS y se agita magnéticamente a temperatura ambiente por 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre una cara de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 60°C durante 4 horas para eliminar los solventes residuales. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_{α} que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar.

- **SHGELPT25:** Se agita magnéticamente a temperatura ambiente TEOS, tetrahidrofurano (THF), agua desionizada (H_2O) y ácido clorhídrico diluido al 0.07 N (HCl) durante 30 minutos. La razón molar de los reactivos es TEOS:THF: H_2O :HCl =

1:3.8:2:cantidad catalizadora. Se agrega DR1 a la mezcla y se agita magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos. Aparte se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 5 minutos PMMA y THF. Las dos mezclas se juntan y se agitan magnéticamente a temperatura ambiente durante 10 minutos. La cantidad de DR1 usada es el 2.5% del peso total de la solución. La cantidad de PMMA usada es el 12.5% del peso total de la solución. Y la cantidad de THF completa el 100% del peso de la solución, considerando que al TEOS le corresponde el 25.0% en peso de la solución. Finalmente se agrega 1.5% en peso del surfactante SDS y se agita magnéticamente a temperatura ambiente por 10 minutos. Las películas se depositan por dip-coating sobre una cara de los sustratos de vidrio con una velocidad de extracción de 20 cm/min, e inmediatamente reciben un tratamiento térmico a 60°C durante 4 horas para eliminar los solventes residuales. La estructura de la película se caracterizó mediante difracción de rayos X, usando una fuente de CuK_α que emite rayos X con longitud de onda igual a 1.5418 Å. Las películas poseen una estructura lamelar.

2.2 Espectros de absorción óptica

Mediante la técnica de absorción óptica se da seguimiento a la orientación de las moléculas de DR1 de las muestras *POAC*, *POA*, *POEL*, *POEHC*, *POEMC* y *POELC*, como función del tiempo que les lleva a las moléculas adquirir una dirección preferencial.

La técnica de absorción óptica proporciona un espectro de absorbancias de la película en estudio, con esta técnica se mide la absorbancia del material para distintas longitudes de onda, el intervalo de las longitudes de onda considerado en esta tesis va de los 300nm a los 700nm.

El dispositivo que se empleó en esta tesis es un espectrofotómetro (el modelo se proporciona en la sección 2.4.A) que utiliza luz no polarizada y mide el cociente entre la intensidad de luz transmitida a través de la película (en la misma dirección que el haz incidente) y la intensidad de luz incidente en dirección normal a la película.

Todas las películas que se mencionan en la sección 2.1 presentan su absorción óptica máxima en una longitud de onda de 490 nm, posición que se debe exclusivamente a la presencia de los cromóforos DR1. Un espectro típico de absorción óptica de las películas se muestra en la figura 2.2.1, el cual cambia de muestra a muestra solamente en amplitud.

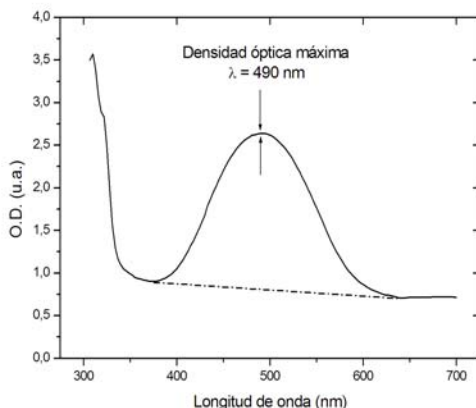


Figura 2.2.1 Espectro típico de absorbancia óptica de las películas mencionadas en la sección 2.1. El espectro está en términos de la densidad óptica del material. El eje vertical indica la densidad óptica y el eje horizontal la longitud de onda. La línea punteada hace referencia a la línea base del espectro (que corresponde a una muestra sin cromóforos).

La densidad óptica (por sus siglas en inglés O.D.) se define a partir de la siguiente ecuación:

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_t} \right), \quad (2.2.1)$$

con I_0 la intensidad de luz incidente e I_t la intensidad de luz transmitida a través del medio en la misma dirección de la luz incidente. Despreciando las contribuciones debidas a

reflexión y a dispersión del material, la relación que guardan la densidad óptica (*O.D.*) y la absorbancia (*A*) queda expresada en la siguiente ecuación:

$$A = \frac{O.D.}{d \log_{10} e}, \quad (2.2.1)$$

con *d* el grosor del medio material.

Para efectos de esta tesis la absorbancia así definida resulta un buen indicador de la orientación de los cromóforos, independientemente de los cambios que ocurran en la reflectancia y en la dispersión (en este trabajo no se pretende discriminar las distintas contribuciones a la modificación del espectro, aunque sería interesante revisar cuál es la modificación neta de la absorbancia, la reflectancia y la dispersión para distintas orientaciones de los cromóforos en el material).

El espectro típico de estos materiales puede verse modificado por diversos factores. A continuación menciono los que se han observado en estos materiales. La concentración de cromóforos modifica el valor máximo de la absorbancia del medio, a mayor concentración de cromóforos mayor absorbancia. La orientación de los cromóforos dentro del material también modifica el valor máximo de la absorbancia (proceso cuyo estudio es parte central de esta tesis), y modifica, adicionalmente, la longitud de onda en la que aparece el máximo (debido a efecto Stark [53]). La longitud de onda del máximo de absorbancia también puede modificarse por cambios en el pH de la solución precursora de la película o por la formación de segregados de cromóforos [54], en ambos casos las propiedades ópticas no lineales del material resultan afectadas. La formación de agregados de cromóforos da lugar a una banda de absorbancia secundaria, que en el espectro, provoca un aumento en la anchura de la banda principal, e incluso la apariencia de esta banda principal llega a ser asimétrica. Asimismo, el ancho de la banda principal también puede verse modificado por la formación de enlaces entre el DR1 y algún reactivo.

La presencia de surfactantes en las películas estudiadas no altera el espectro de absorción de las películas en la región visible del espectro, sin embargo, si la concentración de surfactante no es la adecuada pueden presentarse separaciones de fase, y con ello pérdida de la calidad óptica de la película.

La línea punteada que aparece en la gráfica de la figura 2.2.1 corresponde al espectro de absorción de una película sin cromóforos ni surfactantes y al espectro de absorción superpuesto de una película sin cromóforos pero con surfactantes (líneas suavizadas y recorridas a un mismo nivel base). Estos espectros sirven como línea base del espectro de absorción de las películas con cromóforos. Dicha línea base tiene su origen físico en la absorción óptica de la matriz inorgánica de las películas, y no se altera, en la región visible del espectro, por la presencia de surfactantes en la película.

En la sección 2.4.A se indica cómo a partir de la modificación del máximo valor en la banda de absorción se le da seguimiento a la orientación de los cromóforos inmersos en las películas.

Es importante hacer notar que, si tras la aplicación de algún tratamiento físico cualquiera a una película (por ejemplo la aplicación de un campo corona), el área bajo la curva de su espectro de absorción disminuye y no es posible inducir una recuperación de dicha área, entonces se considera que existe una degradación de las propiedades ópticas de la película, y no una modificación controlada de las mismas.

2.3 Técnica corona

Es posible ordenar no centrosimétricamente a las moléculas push-pull que se encuentran inmersas en películas sol-gel a partir de la aplicación de un campo electrostático intenso.

La mayoría de las moléculas push-pull se distinguen por poseer un momento dipolar permanente bastante grande, así que la aplicación de un campo electrostático intenso sobre ellas las orienta en la dirección del campo, siempre y cuando en la película tengan la movilidad suficiente. Para lograr tal movilidad, se eleva la temperatura de la película y es entonces que se aplica el campo eléctrico.

Al orientar a las moléculas en la dirección del campo, sus dipolos permanentes quedan orientados prácticamente en la misma dirección, dando lugar a una polarización del medio, y en consecuencia convirtiéndolo en un medio no centrosimétrico.

En este trabajo los electrodos que dan lugar al campo electrostático consisten de una aguja de acero inoxidable (electrodo positivo) ubicada perpendicularmente sobre una placa de cobre (electrodo negativo), con una distancia de separación entre ellos de 1.5 cm. La película bajo estudio se coloca entre los dos electrodos, apoyada sobre la placa de cobre, la cual además funge como platina calefactora, pues está unida a una resistencia que controla su temperatura (para las películas estudiadas la temperatura adecuada es de 120°C).

Para las mediciones de generación de segundo armónico es importante que la platina posea un orificio a través del cual pasen los haces luminosos que atraviesan o se generan en la muestra, es decir, que la película se ubica siempre sobre el orificio.

Para las muestras estudiadas la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos es de 6 kV d.c. La figura 2.3.1 muestra esquemáticamente el arreglo experimental para la polarización de las películas.

Dado el poco grosor de las películas empleadas, el campo electrostático, que es prácticamente perpendicular a la placa de cobre, debe mantener casi la misma dirección en toda la película: perpendicular a su cara principal.

Al aplicar en una atmósfera no controlada un campo electrostático de esta manera, empleando un electrodo en forma de aguja que se encuentra a una diferencia de potencial grande respecto de otro electrodo en forma de placa, se produce una descarga eléctrica que se le conoce como descarga corona. En la región cercana al electrodo en forma de aguja el aire se ioniza y, según sea la polaridad de los electrodos, sobre la película se depositan iones de CO_3^- o iones de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, que refuerzan el campo eléctrico al interior de la película. La aplicación de un campo eléctrico intenso utilizando esta técnica se conoce como técnica corona [55, 56]. Las ventajas de emplear esta técnica consisten en que es posible la aplicación de campos eléctricos intensos, en que no es necesario el contacto físico entre los electrodos y el material a estudiar, y en que es posible aplicarlo a películas delgadas.

La manera en que se emplea la técnica corona para orientar no centrosimétricamente a los cromóforos de las películas es la siguiente: primero se les da movilidad suficiente a los cromóforos (se eleva la temperatura a 120°C), posteriormente se orientan no centrosimétricamente los cromóforos en dirección perpendicular a la cara de la película (se aplica el campo electrostático durante un tiempo t), luego se disminuye la movilidad de los cromóforos para que se mantengan en la orientación dada por el campo (se disminuye la temperatura a temperatura ambiente con el campo electrostático presente) y una vez alcanzada la temperatura ambiente se quita el campo electrostático.

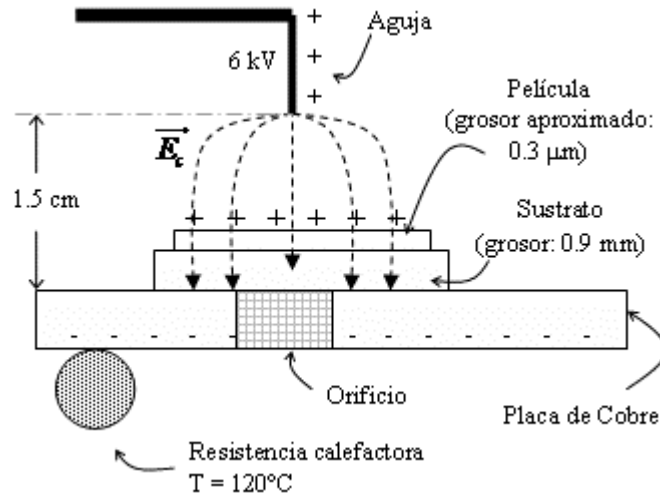


Figura 2.3.1 Diagrama esquemático de un arreglo experimental de orientación de cromóforos por medio de la técnica corona. \vec{E}_c es el campo corona generado entre los electrodos (las líneas de campo son prácticamente perpendiculares a la superficie de la película, pues la separación entre los electrodos es bastante mayor que el grosor de la película y de su sustrato juntos, sin embargo, en cada medio la intensidad del campo es distinta).

La manera en que se emplea la técnica corona para orientar no centrosimétricamente a los cromóforos de las películas es la siguiente: primero se les da movilidad suficiente a los cromóforos (se eleva la temperatura a 120°C), posteriormente se orientan no centrosimétricamente los cromóforos en dirección perpendicular a la cara de la película (se aplica el campo electrostático durante un tiempo t), luego se disminuye la movilidad de los cromóforos para que se mantengan en la orientación dada por el campo (se disminuye la temperatura a temperatura ambiente con el campo electrostático presente) y una vez alcanzada la temperatura ambiente se quita el campo electrostático.

La figura 2.3.2 muestra esquemáticamente el comportamiento de los cromóforos dentro de la película. En la figura 2.3.2 (a) se muestra primero la condición inicial de la película: una distribución orientacional azarosa de los momentos dipolares de los cromóforos (representados por flechas continuas); inmediatamente después el dibujo muestra aumento de movilidad y agitación térmica de los cromóforos (debido al aumento de la temperatura); le sigue la aplicación de un campo electrostático perpendicular a la cara principal de la película (representado por flechas punteadas), a lo largo del cual se alinean los momentos dipolares; continúa disminuyendo la movilidad de los cromóforos (debido a la disminución de la temperatura), aún con el campo electrostático presente; y finalmente se retira el campo electrostático, dejando a la película con una orientación molecular no centrosimétrica.

Mayor información acerca de la técnica corona existe en las referencias [55, 56].

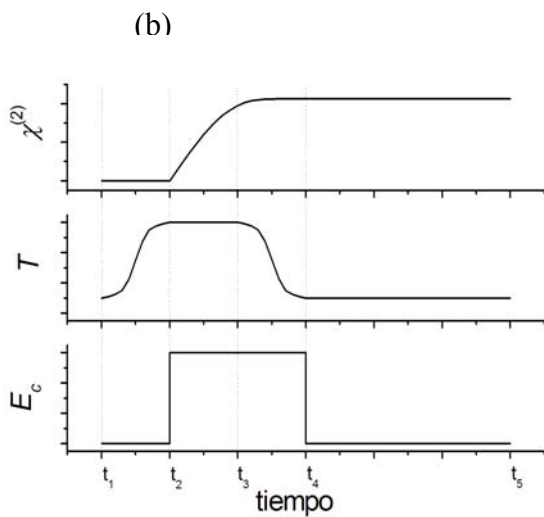
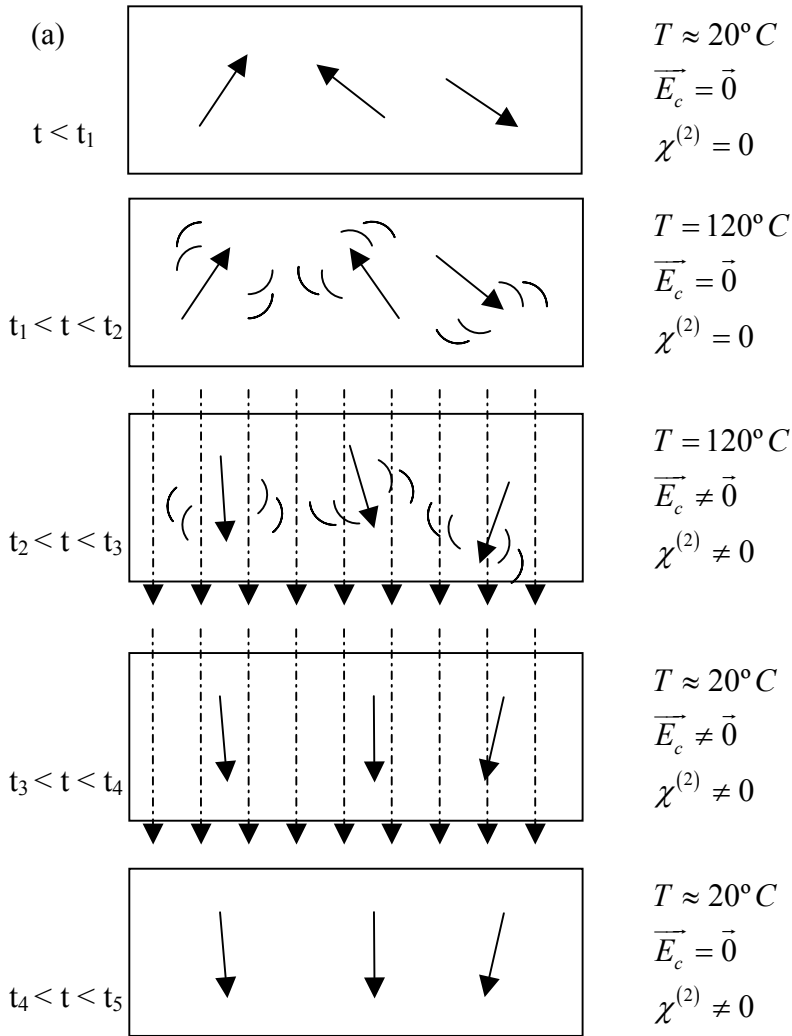


Figura 2.3.2 (a) Esquema de la orientación de los cromóforos en una película sol-gel durante la aplicación de la técnica corona. Las flechas continuas representan al momento dipolar permanente de los cromóforos. $\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad dieléctrica de segundo orden, que toma valores distintos de cero exclusivamente cuando existe una orientación no centrosimétrica de los cromóforos. (b) Gráficas de $\chi^{(2)}$, T y \overline{E}_c como función del tiempo, correspondientes al esquema (a).

2.4 Dinámica de orientación de los cromóforos

2.4.A Parámetro de orden

A partir de los cambios en el espectro de absorción de las muestras de la sección 2.1.A para distintos tiempos de polarización por efecto corona, se estudia la dinámica de orientación de los cromóforos, a la manera en que lo hace la referencia [53], es decir, relacionando a la absorbancia con el parámetro de orden Φ .

Aunque la técnica de absorción óptica no detecta si los cromóforos se orientan centrosimétrica o no centrosimétricamente, se espera que sea no centrosimétricamente, pues la orientación se realiza mediante la técnica corona (cuyo campo establece una dirección preferencial a la que tienden a orientarse los dipolos de los cromóforos).

En cada una de las muestras se midió el espectro de absorción, de tal manera que el haz incidente llegara normal a la cara principal de la película (es decir, con un ángulo de incidencia igual a 0° , medido respecto al eje normal de la cara principal). El haz incidente es luz del espectrofotómetro (no polarizada) de distintas longitudes de onda.

Para el cálculo del parámetro de orden se consideró exclusivamente el valor máximo de los espectros de absorción (ubicado en una longitud de onda igual a 490 nm).

Los espectros de absorción óptica de las muestras *POAC* y *POEL* fueron adquiridos por medio de un espectrofotómetro Milton Roy 5000. Para la muestra *POAC* los tiempos de polarización bajo un campo corona fueron de 10, 30, 60 y 120 minutos, mientras que para la muestra *POEL* los tiempos fueron de 6, 56 y 116 minutos. En ambos casos se empleó una muestra nueva para cada tiempo de polarización, y se repitieron las mediciones en tres ocasiones, para asegurar reproducibilidad.

En el caso de la muestra *POA* los datos fueron tomados de la referencia [52]. Esta muestra tiene en sus caras electrodos de ITO (el ITO u óxido de estaño indio es buen conductor eléctrico y transparente en la región visible del espectro electromagnético), y no se indica el modelo del espectrofotómetro usado.

Los espectros de absorción a incidencia normal de las muestras *POEHC*, *POEMC* y *POELC* fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro ThermoSpectronic Genesys 2 (para efecto de los estudios realizados, los espectrofotómetros Milton Roy 5000 y ThermoSpectronic Genesys 2 son totalmente equivalentes; en este trabajo el empleo de uno u otro espectrofotómetro obedece a causas meramente circunstanciales).

El que los tiempos de polarización por efecto corona no sean los mismos para todas las muestras no representa problema alguno, ya que la intención es comparar el comportamiento global de la muestra y no comparar directamente cada punto experimental de las muestras.

Con la finalidad de relacionar a la absorbancia de la película con el ordenamiento de sus cromóforos, se emplea el parámetro de orden Φ , el cual estima el porcentaje de cromóforos orientados en la misma dirección en que se hace incidir el haz de luz.

La figura 2.4.A.1 muestra los datos experimentales obtenidos para las muestras *POAC*, *POA* y *POEL*, en gráficas de parámetro de orden Φ vs. tiempo de polarización. Mientras que las gráficas de parámetro de orden Φ vs. tiempo de polarización de la figura 2.4.A.2 exhiben los datos experimentales obtenidos para las muestras *POEHC*, *POEMC* y *POELC*.

El parámetro de orden Φ se calculó a partir de los valores máximos de los espectros de absorción de las muestras a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi(t) = 1 - \frac{A(t)}{A(t=0)}, \quad (2.4.A.1)$$

donde $A(t)$ es la absorbancia de la película, para luz no polarizada, tras un tiempo t de aplicación del campo corona, y $A(t=0)$ es la absorbancia de la película antes de la aplicación del campo corona; ésta es una manera usual de relacionar al parámetro de orden con la absorbancia [53, 56].

Es de notarse que los datos del parámetro de orden mostrados en las figuras 2.4.A.1 y 2.4.A.2 aumentan su valor conforme el tiempo de polarización aumenta, aunque dicho valor no debe ser mayor a 1, pues indicaría que más del 100% de los cromóforos están perfectamente alineados en una sola dirección! Mas bien, los datos tienden a un valor de saturación.

Las gráficas de la figura 2.4.A.2 muestran datos experimentales a tiempos cortos (en relación a los de la figura 2.4.A.1), y en ellas puede observarse un parámetro de orden negativo, lo cual indica que a tiempos cortos hay ordenamiento en dirección ortogonal a la considerada por la ecuación 2.4.A.1.

También en la gráfica de la figura 2.4.A.2 puede observarse que la muestra POEMC exhibió degradación, ya que su parámetro de orden no tiende a algún valor menor que 1.

Un análisis mucho más detallado de los resultados presentados en esta sección aparece en la sección 3.1.A.

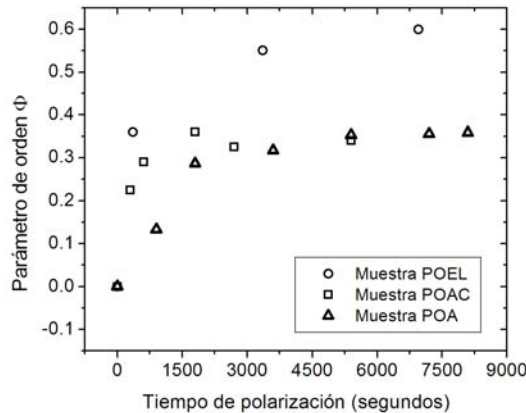


Figura 2.4.A.1 Gráfica de Φ vs. Tiempo de polarización por efecto corona, para los datos experimentales de las muestras POAC, POA y POEL. Los datos mostrados en las gráficas corresponden a los promedios de las mediciones realizadas. En las gráficas no aparecen barras de error pues su tamaño es menor al de los símbolos que representan a los datos.

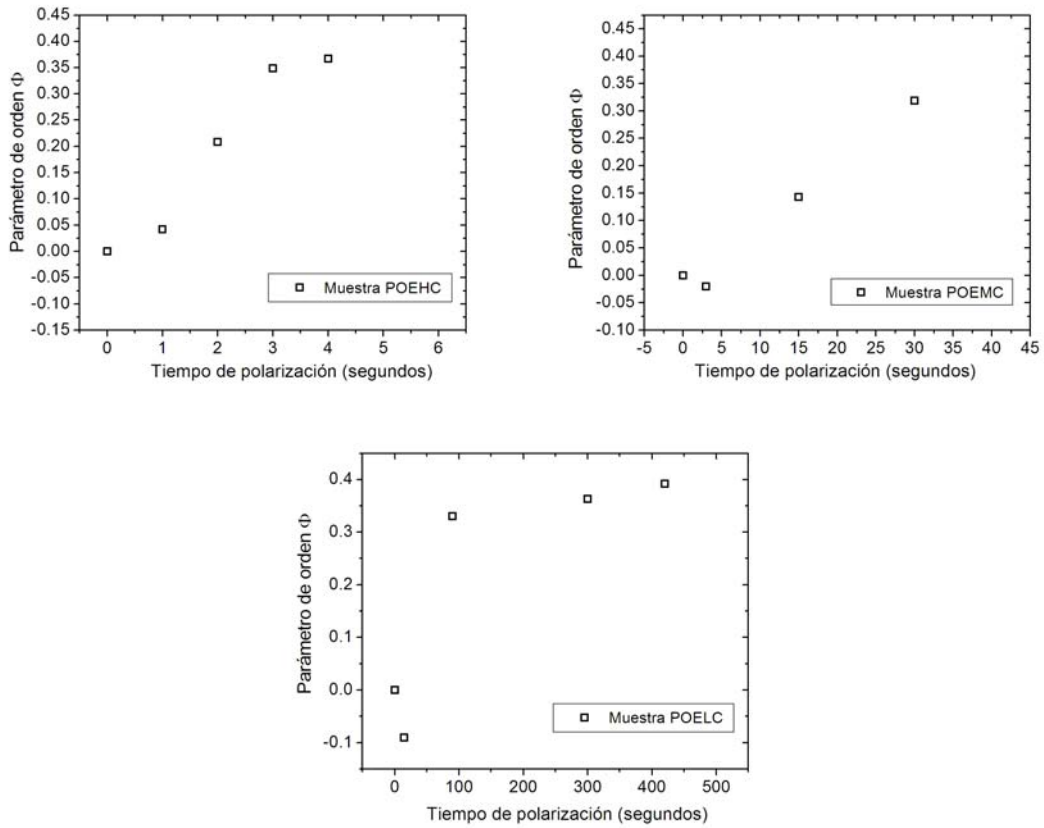


Figura 2.4.A.2 Gráficas de Φ vs. Tiempo de polarización por efecto corona, para los datos experimentales de las muestras POEHC, POEMC y POELC. Los datos mostrados en las gráficas corresponden a los promedios de las mediciones realizadas. En las gráficas no aparecen barras de error pues su tamaño es menor al de los símbolos que representan a los datos.

2.4.B Generación de segundo armónico

Se midió la generación de segundo armónico (SHG) en las muestras de la sección 2.1.B empleando el dispositivo experimental mostrado en la figura 2.4.B.1, como función del tiempo de polarización.

La orientación de las moléculas de DR1 en las películas sol-gel fue inducida por medio de la técnica Corona. La fuente del haz fundamental fue un láser pulsado Nd:YAG marca Nanolase NP-10620-100 (frecuencia: 5kHz, energía: 50μJ por pulso, diámetro del haz de salida: 0.2 mm), con longitud de onda de 1064 nm. El detector de la intensidad del haz generado fue un fotomultiplicador marca Hamamatsu H5784 y la adquisición de datos fue realizada en tiempo real mediante un osciloscopio marca Tektronix TDS 3052B. El haz fundamental se empleó tal como lo emite el láser, y la detección de la intensidad del haz de segundo armónico fue llevada a cabo sin discriminar polarización alguna.

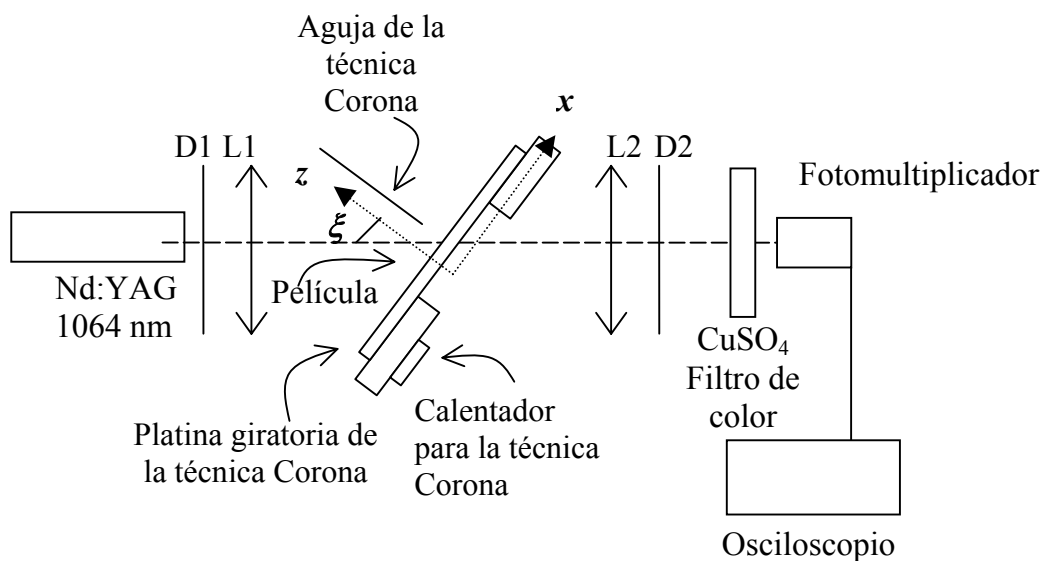


Figura 2.4.B.1 Esquema del dispositivo experimental empleado para la medición de generación de segundo armónico (SHG). Se establece el sistema de referencia del laboratorio con el eje z en la dirección del campo corona, y con el eje y como el eje de giro de la platina. D: diafragma, L: lente convergente.

Además, en el dispositivo experimental mostrado en la figura 2.4.B.1 se emplean dos diafragmas que coliman al haz fundamental y al haz generado. Se emplean dos lentes en arreglo $2f$, el primero concentra el haz fundamental en la muestra (diámetro del haz en la muestra: 0.07 mm - calculado considerando gaussiano al haz -) y el segundo colecta el haz generado y lo dirige al fotomultiplicador. Entre la segunda lente y el fotomultiplicador se coloca una solución de sulfato de cobre, con la intención de que sirva como filtro de color, absorbiendo fuertemente toda la luz infrarroja y dejando pasar luz visible (su densidad óptica es alta en la región de longitudes de onda de 1100 nm a 650 nm, y su valor depende de la concentración del sulfato de cobre en la solución, mientras que la densidad óptica en la región de longitudes de onda que va de 600 nm a 350 nm es prácticamente nula). Así es como el sistema discrimina al haz generado (longitud de onda de 532 nm) del haz

fundamental (longitud de onda de 1064 nm). La figura 2.4.B.2 muestra el espectro de densidad óptica de la solución de sulfato de cobre empleada como filtro pasabanda.

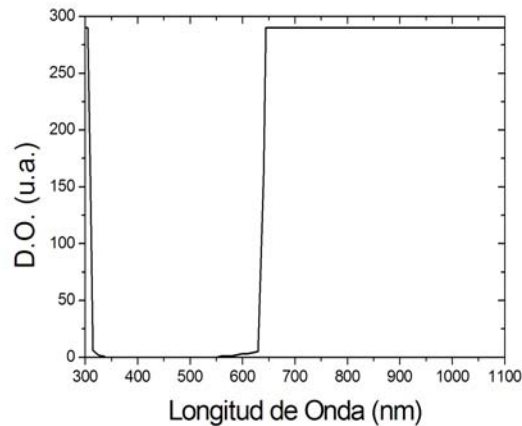


Figura 2.4.B.2 Espectro de densidad óptica de la solución de sulfato de cobre empleada como filtro pasabanda. El espectro aparece como una gráfica de Densidad Óptica vs. Longitud de onda.

Para las cuatro muestras estudiadas, cada una con diferente concentración de cromóforos, las mediciones fueron llevadas a cabo a un ángulo ξ constante de 80° entre la dirección del campo corona y la dirección del haz fundamental (es el ángulo al que se tuvo la señal SHG de mayor intensidad). Los resultados experimentales aparecen en las gráficas de Intensidad de Generación de Segundo Armónico vs. Tiempo de Polarización de la figura 2.4.B.3.

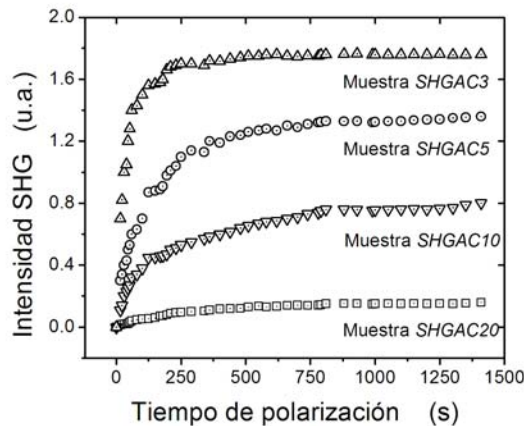


Figura 2.4.B.3 Gráfica de Intensidad de señal de generación de segundo armónico vs. Tiempo de polarización por efecto corona, para los datos experimentales de las muestras SHGAC20, SHGAC10, SHGAC5, SHGAC3. Para efectos de reproducibilidad, los datos que se muestran corresponden a los resultados superpuestos de dos corridas experimentales independientes.

Nótese que los datos de la gráfica que se muestra en la figura 2.4.B.3 aumentan su valor conforme el tiempo de polarización por efecto corona aumenta, e incluso, para tiempos muy largos, los datos parecen tender a un valor de saturación. También es de notarse que a mayor concentración de cromóforos la señal SHG aumenta.

En la sección 3.1.B se extiende el análisis completo de los resultados mostrados en esta sección, e igualmente en la sección 3.1.B se analiza la relación entre el parámetro de orden Φ y la señal SHG como función del tiempo de polarización por efecto corona.

2.4.C Birrefringencia

La medición de la birrefringencia fotoinducida en las películas fue llevada a cabo con el empleo del dispositivo experimental propuesto por I. G. Marino et. al. [22]. El dispositivo consta de dos polarizadores lineales, entre los que se ubica a la película bajo estudio, consta también de dos haces láser con longitudes de onda distintas, y de un fotodiodo. Los ejes de los polarizadores forman un ángulo de 90° entre sí. Uno de los haces es el de “prueba”, el cual no modifica a la película, pero sí sirve de indicador de las modificaciones que experimenta la película al interactuar ésta con el otro haz. A lo largo de la trayectoria del haz de prueba es que se encuentran, en orden, un polarizador, la película, el otro polarizador (analizador) y el fotodiodo. El otro de los haces es el de “bombeo”, el cual provoca una reorientación de los cromóforos en la película. La longitud de onda del haz de bombeo se localiza en la región de absorción de los cromóforos, y está polarizado linealmente, formando un ángulo de 45° con respecto al haz de prueba que incide sobre la película. El haz de prueba empleado es el de un láser de Helio-Neón con una longitud de onda de 633.8 nm y una intensidad de 5 mW/cm^2 , mientras que el haz de bombeo es el de un láser de Argón con una longitud de onda de 488.0 nm y una intensidad de 100 mW/cm^2 . El fotodiodo detecta la intensidad del haz de prueba transmitido a través del sistema polarizador-película-analizador. El fotodiodo está conectado a un amplificador lock-in (cuyo chopper se ubica a la salida del haz de prueba con una frecuencia de 400 Hz), éste a un osciloscopio digital, y éste, a su vez, a una computadora en la que se muestra a la respuesta del fotodiodo como función del tiempo de aplicación del haz de bombeo. La figura 2.4.C.1 muestra esquemáticamente el dispositivo experimental empleado para la medición de la birrefringencia fotoinducida en las muestras.

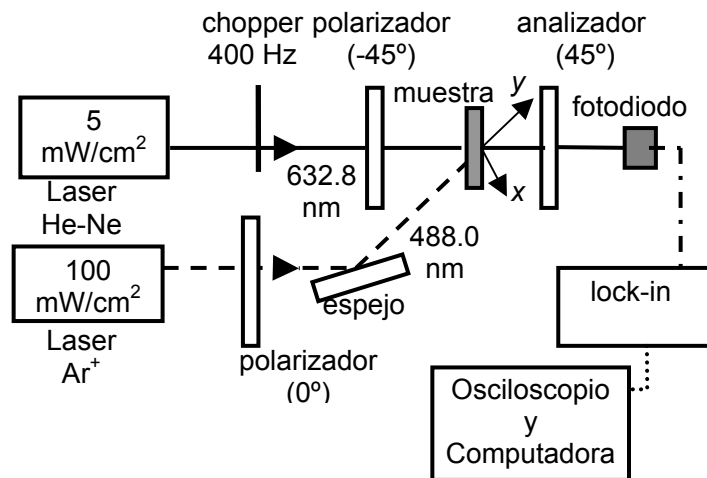


Figura 2.4.C.1 Diagrama esquemático del dispositivo experimental empleado para la medición de la birrefringencia fotoinducida. El sistema coordenado ubica a la dirección del haz de bombeo a lo largo del eje “y”, y al campo eléctrico del haz de bombeo a lo largo del eje “z”.

Los resultados experimentales que se obtuvieron en las muestras aparecen en las gráficas de Intensidad del Haz de Prueba Transmitido vs. Tiempo de Bombeo de la figura 2.4.C.2. Cabe señalar que las mediciones fueron llevadas a cabo tanto en muestras que no habían recibido tratamiento térmico previo como en muestras con idénticas características

pero con un recocido de 80°C, sin un ambiente de atmósfera controlada, durante 12 horas (con excepción de la muestra *BELsI*, que sólo fue estudiada una vez tratada térmicamente).

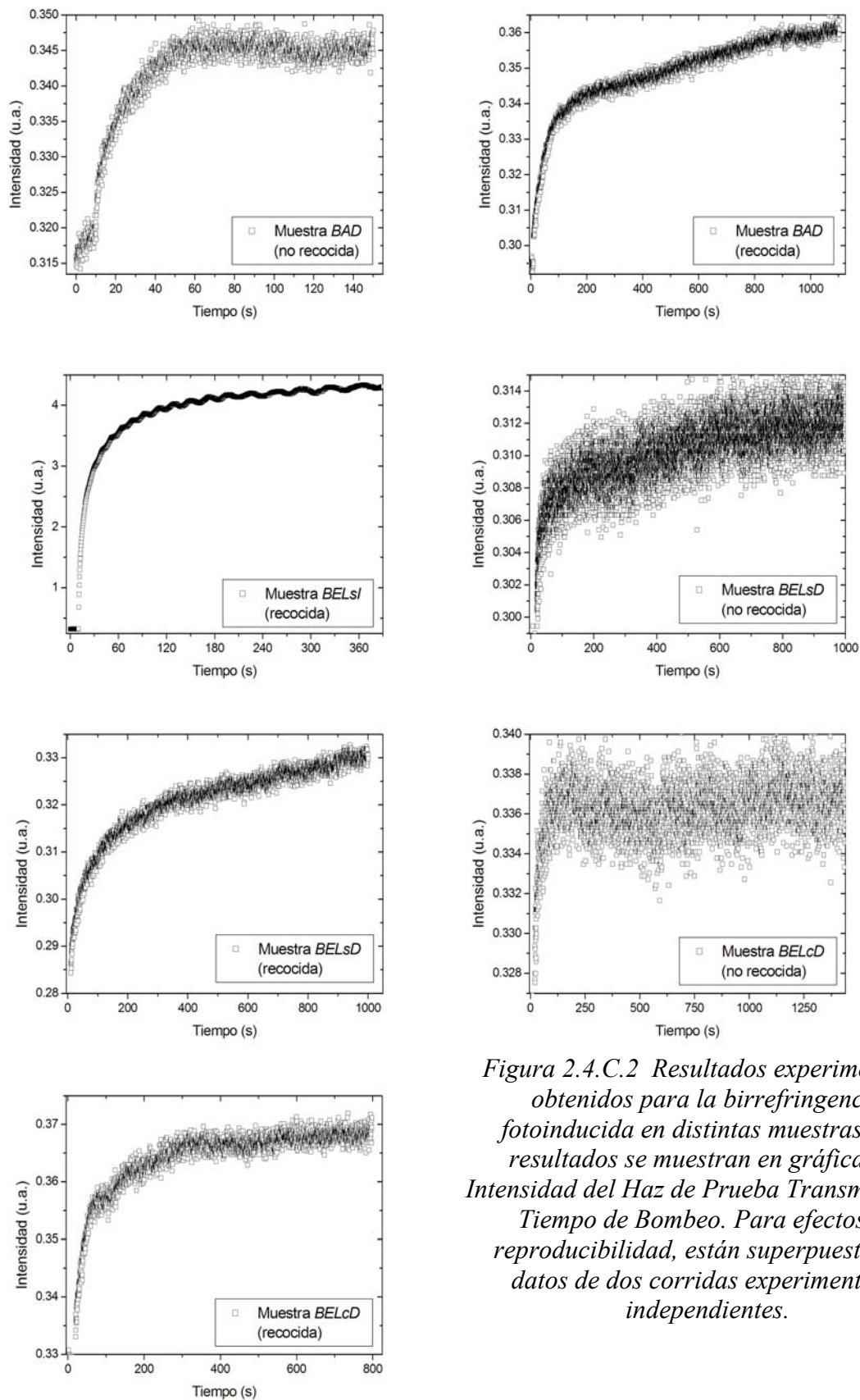


Figura 2.4.C.2 Resultados experimentales obtenidos para la birrefringencia fotoinducida en distintas muestras. Los resultados se muestran en gráficas de Intensidad del Haz de Prueba Transmitido vs. Tiempo de Bombeo. Para efectos de reproducibilidad, están superpuestos los datos de dos corridas experimentales independientes.

Al igual que en los resultados mostrados en las dos secciones anteriores, se tiene un incremento de la señal, que tiende a un valor de saturación, conforme el tiempo aumenta (sólo que en este caso es el tiempo de bombeo el que aumenta, mientras que en las dos secciones anteriores el que aumentaba era el tiempo de aplicación de un campo corona). El origen físico de este comportamiento es distinto al de los casos de parámetro de orden y señal SHG.

De los datos de la figura 2.4.C.2 es de destacar que la muestra *BELsI* proporciona una señal de mayor magnitud que el resto de las muestras, lo cual coincide con que es la muestra con mayor concentración de cromóforos. También es de notarse la diferencia que existe en la dispersión de los datos entre las muestras recocidas y las no recocidas, lo cual puede deberse a que el tratamiento térmico elimina residuos de las reacciones químicas que ocurren durante el proceso sol-gel y que afectan a la estabilidad de la muestra (aunque se desconoce la manera precisa en que estos residuos interactúan con los cromóforos).

Por último, las oscilaciones que aparecen en algunas de las gráficas de la figura 2.4.C.2 muestran que existe una pérdida intermitente de la anisotropía en la muestra, que posiblemente se deba a una intermitencia en la incidencia del haz de bombeo, la cual no necesariamente debe tener la misma frecuencia que la mostrada por las gráficas. A grandes rasgos, la probabilidad de fotoorientación disminuye con el aumento del tiempo de aplicación del haz de bombeo, por lo que un máximo en la señal de birrefringencia no necesariamente corresponde a un máximo en la intensidad del haz de bombeo. Visto así, es posible que exista una competencia entre la rapidez de relajación de la orientación de los cromóforos y su rapidez de reorientación para distintos tiempos de aplicación del haz de bombeo. De hecho, la separación entre los máximos de las oscilaciones no se mantiene constante, sino que es cada vez mayor conforme el tiempo de bombeo aumenta, aunque no se distingue de los resultados mostrados si los tiempos de decaimiento y recuperación de la señal son distintos. Será interesante en un futuro estudiar este fenómeno bajo condiciones controladas.

Un análisis más exhaustivo de los resultados mostrados en esta sección aparece en la sección 3.1.C.

2.4.D Generación de segundo armónico en muestras poliméricas

Los resultados obtenidos para las muestras *SHGAPT0*, *SHGAPT9*, *SHGAPT25*, *SHGELPT0*, *SHGELPT9* y *SHGELPT25* son cualitativos, y se obtuvieron tras recocer las muestras durante dos horas a una temperatura de 80°C, en una ambiente sin atmósfera controlada.

La muestra *SHGELPT0* es una película estructurada de PMMA y contaminada con DR1. De este tipo de material no existe reporte alguno, y mucho menos de materiales estructurados como las muestras *SHGELPT9* y *SHGELPT25*, es decir, se trata de materiales que son totalmente novedosos.

En las seis muestras estudiadas hubo generación de segundo armónico, tras orientar sus cromóforos mediante la técnica corona. La mayor intensidad del haz generado fue obtenida para la muestra *SHGAPT0*. La menor intensidad del haz generado fue obtenida para la muestra *SHGELPT25*. A continuación se enlista el resto de muestras, en orden de mayor a menor intensidad de generación de segundo armónico: muestra *SHGELPT0*, muestra *SHGAPT9*, muestra *SHGELPT9* y muestra *SHGAPT25*.

3. ANÁLISIS

3.1.A Parámetro de orden

La absorción óptica de una molécula orgánica que tenga un momento dipolar grande puede ser expresada en términos de la componente del campo eléctrico de la luz que se proyecta a lo largo de la molécula, $E_0 \sin \theta$, donde E_0 es la magnitud del campo eléctrico de la luz y θ es el ángulo que forman la dirección de propagación del haz de luz y el dipolo de la molécula ($\pi/2 - \theta$ es el ángulo que forman el campo eléctrico de la onda electromagnética y el dipolo). Los ángulos se eligen de esta manera pues interesa considerar primordialmente el ángulo que forman el campo Corona y el eje de la molécula, el cual es, a incidencia normal, el mismo que existe entre la dirección de propagación de la luz y el eje principal de la molécula. Finalmente, el campo corona y el haz de luz incidente comparten la misma dirección. Así, la intensidad de luz absorbida por el cromóforo es proporcional al cuadrado de la proyección del campo eléctrico de la luz sobre el momento dipolar de la molécula $E_0^2 \sin^2 \theta$.

Puesto que se va a considerar la absorción óptica de luz no polarizada que presentan películas sol-gel, para cada orientación de cada cromóforo habrá un ángulo bien definido entre el eje principal del cromóforo y alguna de las componentes del campo eléctrico del haz de luz incidente.

La figura 3.1.A.1 muestra la distribución de los electrones π en una molécula de DR1. La figura 3.1.A.1a) muestra a la molécula orientada en dirección paralela a la dirección de la luz (es decir, perpendicular al campo eléctrico de la luz), se observa una sección eficaz de absorción de luz pequeña en relación a la sección eficaz mostrada en la figura 3.1.A.1b), donde el cromóforo aparece orientado de tal forma que su momento dipolar es perpendicular a la dirección del haz de luz, y su absorción óptica es entonces, máxima.

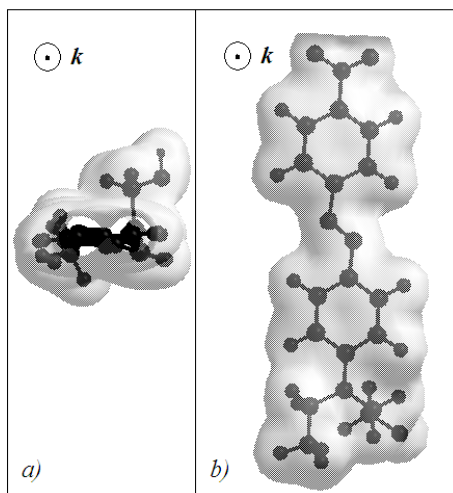


Figura 3.1.A.1 Esquema de una molécula de DR1 con dos orientaciones distintas respecto a \mathbf{k} , el vector de onda de la luz. a) La molécula de DR1 con su momento dipolar paralelo al vector \mathbf{k} . b) La molécula de DR1 con su momento dipolar perpendicular al vector \mathbf{k} . La zona sombreada representa a las nubes electrónicas π .

Así, la absorción óptica de un único cromóforo puede ser escrita como:

$$\alpha(\theta) = \alpha_m \sin^2 \theta, \quad (3.1.A.1)$$

donde α_m es su máxima absorción óptica.

Para considerar a todos los cromóforos de una película, la absorción óptica total (α_T) puede escribirse como la suma de las absorciones ópticas correspondientes a cada cromóforo:

$$\alpha_T(\theta) = \alpha_m \sum_{i=1}^N \sin^2 \theta_i, \quad (3.1.A.2)$$

con N el número total de cromóforos en la película.

El promedio de todas las contribuciones de los cromóforos a la absorción óptica total de la película es

$$A = \langle \alpha_T(\theta) \rangle = \alpha_0 \langle \sin^2 \theta \rangle, \quad (3.1.A.3)$$

en donde α_0 es igual al producto $N\alpha_m$, y el promedio “ $\langle \rangle$ ” se realiza sobre todos los posibles ángulos θ de los cromóforos.

Ahora bien, una molécula rígida con un momento dipolar permanente distinto de cero, bajo la influencia de un campo electrostático como el campo corona, se comporta como un oscilador. Por simplicidad, se considera a cada uno de los cromóforos de la película como osciladores armónicos. La ecuación que describe el comportamiento más general de un oscilador armónico es:

$$\ddot{\theta} + 2\gamma \dot{\theta} + \omega^2 \theta = F, \quad (3.1.A.4)$$

donde los puntos sobre las variables indican derivadas con respecto al tiempo de polarización, θ es el ángulo entre el momento dipolar permanente y la dirección del campo Corona, γ es una constante de amortiguamiento, ω es la frecuencia natural de oscilación del dipolo, y F es una fuerza externa (que no está relacionada con el campo corona). ω se relaciona con el momento dipolar permanente principal (μ_3) del cromóforo, el momento de inercia principal (I_{33}) del cromóforo (debido a la forma de la molécula de DR1 su momento de inercia principal puede considerarse prácticamente alineado con su momento dipolar principal), y el campo electrostático efectivo dentro de la película E , de la siguiente manera:

$$\omega = \sqrt{\frac{\mu_3 E}{I_{33}}}. \quad (3.1.A.5)$$

La solución más general para la ecuación 3.1.A.4 puede escribirse como:

$$\theta\left(t; \theta_0, \dot{\theta}_0\right) = \frac{F}{\omega^2} + \frac{\dot{\theta}_0 + \frac{(\theta_0 \omega^2 - F)(\gamma + \Omega)}{\omega^2}}{2\Omega} e^{-(\gamma - \Omega)t} + \left(\theta_0 - \frac{F}{\omega^2} + \frac{-\dot{\theta}_0 + \frac{(F - \theta_0 \omega^2)(\gamma + \Omega)}{\omega^2}}{2\Omega} \right) e^{-(\gamma + \Omega)t} \quad (3.1.A.6)$$

con θ_0 como la posición angular inicial del cromóforo, $\dot{\theta}_0$ su velocidad angular inicial y $\Omega = \sqrt{\gamma^2 - \omega^2}$.

γ puede interpretarse como la interacción que presentan los cromóforos con la matriz inorgánica de la película, interacción que impide una rápida orientación de los cromóforos ante la aplicación del campo corona. Por su parte, F puede interpretarse como una fuerza externa efectiva actuando sobre cada cromóforo, que se debe a las interacciones electrostáticas dipolo-dipolo, la cual impide una perfecta alineación de los cromóforos a lo largo de la dirección del campo corona.

Antes de que se aplique el campo corona sobre una película sol-gel, los N cromóforos de la película presentan una distribución angular uniforme. Con respecto al eje z , el eje perpendicular a la superficie de la película, el momento dipolar de cada cromóforo puede presentar, con igual probabilidad, una orientación con un ángulo θ en el intervalo $[0, 2\pi]$.

Dado que este sistema posee simetría azimutal, el promedio de la función $\sin^2 \theta$ sobre todas las posibles orientaciones angulares iniciales es:

$$\left\langle \sin^2 \theta\left(t; \theta_0, \dot{\theta}_0\right) \right\rangle_{\theta_0} = \frac{\int_{\theta_0=0}^{\theta_0=\pi} 2\pi \sin \theta_0 \sin^2 \theta\left(t; \theta_0, \dot{\theta}_0\right) d\theta_0}{\int_{\theta_0=0}^{\theta_0=\pi} 2\pi \sin \theta_0 d\theta_0}, \quad (3.1.A.7)$$

con $\theta\left(t; \theta_0, \dot{\theta}_0\right)$ dado por la ecuación 3.1.A.6.

El sistema se encuentra en estado estacionario para $t = 0$, sin embargo los cromóforos pueden tener una velocidad inicial $\dot{\theta}_0$ distinta de cero. Suponiendo que toda la energía térmica del sistema corresponda a la energía rotacional de los cromóforos, éstos pueden tener dos velocidades iniciales más probables, de igual magnitud, pero de sentido opuesto. Estas velocidades iniciales están dadas por:

$$\dot{\theta}_0 = \pm \sqrt{\frac{k_B T}{I_{33}}}, \quad (3.1.A.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del sistema.

Puesto que no existen grandes diferencias en los resultados si se consideran todas las posibles direcciones iniciales del movimiento de los cromóforos, el promedio completo de $\sin^2 \theta$ sobre todas las condiciones iniciales puede escribirse simplemente como:

$$\left\langle \sin^2 \theta(t; \theta_0, \dot{\theta}_0) \right\rangle_{\theta_0, \dot{\theta}_0} = \frac{\left\langle \sin^2 \theta(t; \theta_0, +\dot{\theta}_0) \right\rangle_{\theta_0} + \left\langle \sin^2 \theta(t; \theta_0, -\dot{\theta}_0) \right\rangle_{\theta_0}}{2}. \quad (3.1.A.9)$$

Este promedio completo de la función $\sin^2 \theta$ depende explícitamente del tiempo de polarización. Cabe aclarar que este promedio no es exactamente el mismo que el expresado en la ecuación 3.1.A.3, pues en la ecuación 3.1.A.3 no se consideraron los efectos térmicos (si no se consideran los efectos térmicos, la ecuación 3.1.A.3 daría una absorbancia que tiende a cero conforme el tiempo de polarización aumenta, pero tal situación no corresponde a lo observado experimentalmente en este tipo de materiales). De hecho, la ecuación 3.1.A.9 contiene toda la dinámica de la orientación de los cromóforos. Utilizando la ecuación 3.1.A.9 e incorporándole explícitamente los efectos térmicos es posible describir cómo cambia la absorción óptica de una película que se encuentra a una temperatura T , con respecto al tiempo de aplicación de un campo corona.

En todo momento los cromóforos están en movimiento por efecto de la energía térmica. Esta agitación térmica impide que los cromóforos alcancen, durante el proceso de polarización, una perfecta orientación a lo largo del eje z . El grado de orientación de los cromóforos puede relacionarse con el parámetro de orden Φ , el cual considera a la contribución de la energía térmica por medio del modelo de orientación del gas de moléculas rígidas [53]. Estadísticamente se obtiene que este parámetro de orden Φ está dado por:

$$\Phi(u) = 1 + \frac{3}{u^2} - \frac{3}{u} \coth(u), \quad (3.1.A.10)$$

con u el cociente entre la energía de alineación electrostática de los dipolos y la energía térmica del sistema:

$$u = \frac{\mu_3 E}{k_B T}. \quad (3.1.A.11)$$

Aquí E es el mismo campo eléctrico de la ecuación 3.1.A.5.

El parámetro de orden Φ de la ecuación 3.1.A.10 describe la orientación de los cromóforos cuando la película se encuentra en equilibrio termodinámico. Lo cual significa

que la deducción de Φ proviene de considerar la siguiente distribución estadística centrada en $\theta = 0$:

$$G(\theta) = e^{u \cos \theta} \quad (3.1.A.12)$$

La ecuación 3.1.A.12 es válida únicamente para tiempos de polarización sumamente grandes, por lo que para conocer una expresión para el parámetro de orden Φ que sea válida para todos los tiempos de polarización es necesario considerar una distribución estadística que esté centrada en ángulos distintos a $\theta = 0$.

De la inversión de la ecuación 3.1.A.9 es posible conocer, para cualquier tiempo de polarización, el ángulo de orientación ($\bar{\theta}$) de un cromóforo representativo del sistema:

$$\bar{\theta}(t) = \arcsin \left(\sqrt{\left\langle \sin^2 \theta \left(t; \theta_0, \dot{\theta}_0 \right) \right\rangle_{\theta_0, \dot{\theta}_0}} \right) \quad (3.1.A.13)$$

Nótese que en la ecuación 3.1.A.13 el ángulo $\bar{\theta}(t)$ depende explícitamente del tiempo de polarización. En particular, el ángulo $\bar{\theta}(t)$ tiende a cero cuando el tiempo de polarización es muy grande. Así, para tiempos grandes de polarización, se recupera la ecuación 3.1.A.12 cuando se considera para la descripción del sistema a la siguiente distribución estadística:

$$G(\theta, t) = e^{u \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} \quad (3.1.A.14)$$

El máximo de la función de distribución estadística de la ecuación 3.1.A.14 queda determinado por $\bar{\theta}$. El máximo indica, para cada tiempo de polarización, la orientación angular promedio de los cromóforos en la película. Además, u determina qué tan grande es la agitación térmica de los cromóforos, es decir, u determina el ancho de la función de distribución estadística. En otras palabras, la ecuación 3.1.A.14 es la función distribución de probabilidad, para cada tiempo de polarización, de un cromóforo, a la temperatura T , con una orientación angular igual a la orientación angular promedio de todos los cromóforos de la película.

Así que puede deducirse un parámetro de orden Φ dependiente del tiempo de polarización a partir de la distribución estadística de la ecuación 3.1.A.14.

El parámetro de orden Φ de la ecuación 3.1.A.10 puede medirse experimentalmente por medio de absorción óptica a incidencia normal con luz no polarizada. El parámetro de orden se relaciona con la absorción óptica de la manera en que lo indica la ecuación 2.4.A.1, es decir:

$$\Phi(t) = 1 - \frac{A(t)}{A(t=0)} \quad (3.1.A.15)$$

De hecho, la ecuación 3.1.A.10 proviene directamente de las ecuaciones 3.1.A.12 y 3.1.A.15 para el estado estacionario [53].

Como puede observarse de la ecuación 3.1.A.3, la expresión explícita para el parámetro de orden requiere del promedio de la función $\sin^2 \theta$, para el cual ya se dedujo su dependencia temporal y queda dado por:

$$\langle \sin^2 \theta(t) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta [G(\theta, t) + G(-\theta, t)] \sin^2 \theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta [G(\theta, t) + G(-\theta, t)] d\theta}, \quad (3.1.A.16)$$

donde los términos contenidos en los paréntesis cuadrados corresponden a la función de distribución total del sistema, la cual siempre está centrada en un ángulo igual a cero. Por supuesto, la función de distribución real no solamente está centrada en un ángulo igual a cero, sino que también presenta su valor máximo en tal ángulo. Se considera la aproximación a la función de distribución real por medio de otra que posee los mismos valores de ángulo promedio, pero además se considera en estado estacionario para cada tiempo de polarización, en consecuencia, su valor máximo no siempre corresponde a $\theta = 0$, y su forma nunca cambia. Con las ecuaciones 3.1.A.15 y 3.1.A.16 se tiene un parámetro de orden dependiente del tiempo, que para tiempos de polarización muy grandes, es igual a aquél expresado en la ecuación 3.1.A.10.

En las figuras 3.1.A.2 y 3.1.A.3 aparecen los datos experimentales obtenidos para las muestras sol-gel amorfas y nanoestructuradas, junto a sus respectivos ajustes, los cuales se obtuvieron siguiendo el procedimiento siguiente: primero, el valor máximo del parámetro de orden Φ se deduce mediante observación directa de los resultados experimentales, este valor permite encontrar la magnitud del campo eléctrico E , a partir de resolver numéricamente la ecuación 3.1.A.10. Para resolver la ecuación 3.1.A.10 se emplearon los valores expuestos en la tabla 1.2.I, además de: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ y $T = 393.15 \text{ K}$. Con el valor obtenido para E y la ecuación 3.1.A.5, se deduce el valor de la frecuencia ω . Las velocidades iniciales de los cromóforos se calculan a partir de la ecuación 3.1.A.8. Y así es posible encontrar una expresión explícita para la ecuación 3.1.A.9. Suponiendo que las interacciones electrostáticas dipolo-dipolo son despreciables ($F = 0$) y dejando a γ como el único parámetro de ajuste.

Con una γ dada (sólo se consideran los valores tales que $\gamma \gg \omega$, es decir, sólo se considera el caso de sobreamortiguamiento), de la ecuación 3.1.A.13, es posible calcular los valores correspondientes de $\bar{\theta}(t)$ para cada tiempo de polarización considerado. En consecuencia, existen tantas funciones estadísticas de distribución $G(\theta, t)$ como tiempos de polarización considerados, y es necesario realizar la misma cantidad de integraciones numéricas para obtener al promedio $\langle \sin^2 \theta(t) \rangle$ correspondiente. Cada integración numérica proporciona sólo un punto de la gráfica de $\Phi(t)$ de ajuste.

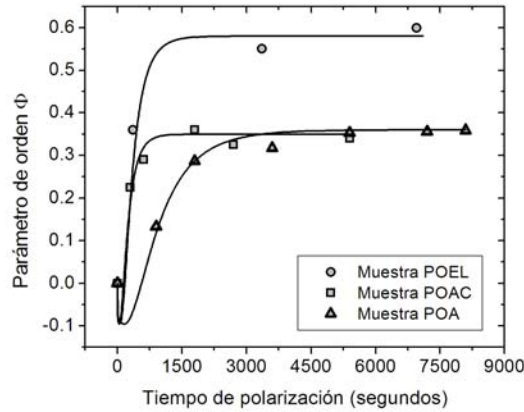


Figura 3.1.A.2 Ajustes hechos a los datos experimentales de las muestras POAC, POA y POEL. Los puntos aislados son los datos experimentales. Las líneas continuas son los ajustes.

$G(\theta,t)$ se obtiene a partir de la ecuación 3.1.A.14, $\langle \sin^2 \theta(t) \rangle$ a partir de la ecuación 3.1.A.16, y las gráficas provienen directamente de la ecuación 3.1.A.15, con el valor calculado de $\langle \sin^2 \theta(t=0) \rangle = \frac{2}{3}$.

Los valores del parámetro de ajuste γ se muestran en la tabla 3.1.A.I. Como se puede observar de la figura 3.1.A.2, el modelo predice la existencia de un valor mínimo para el parámetro de orden Φ a tiempos muy cortos de polarización, donde no existen datos experimentales previamente reportados. Con la finalidad de probar esta predicción, se prepararon nuevas películas sol-gel estructuradas con CTAB y con diferentes concentraciones de carbazol (muestras *POEHC*, *POEMC* y *POELC*). Los resultados experimentales de la dinámica de orientación de los cromóforos para las tres fases obtenidas en las películas sol-gel estructuradas aparecen en la figura 3.1.A.3, así como sus ajustes. Los parámetros de ajuste γ correspondientes a las gráficas de la figura 3.1.A.3 están contenidos en la tabla 3.1.A.I.

Los datos para las películas con una estructura lamelar (muestra *POELC*) confirman la predicción del parámetro de orden Φ negativo. Para las muestras con estructura hexagonal no se detectó el valor mínimo de Φ , posiblemente lo presente ante tiempos de polarización todavía más cortos. En el caso de la muestra con estructura mixta se detectó la existencia del valor mínimo para el parámetro Φ , sin embargo, no es del todo confiable el ajuste realizado a los datos, pues la película exhibe daño irreversible de sus propiedades ópticas, lo cual es evidente a partir de su pérdida persistente de absorbancia. Sin embargo, se ajustaron dichos datos experimentales utilizando una modificación de la ecuación 3.1.A.15. La modificación de la ecuación 3.1.A.15 consiste en agregar un factor extra que representa a la degradación de la película. Esta ecuación es la siguiente:

$$\Phi(t) = 1 - \frac{A(t)}{A(t=0)} e^{-\lambda t}, \quad (3.1.A.17)$$

donde λ da la velocidad de degradación. La línea punteada de la figura 3.1.A.3 para la muestra *E* corresponde a un parámetro de orden máximo $\Phi_{\text{máx}}$ de 0.10, un valor de γ de $1.0 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$, y un valor de λ igual a $1.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

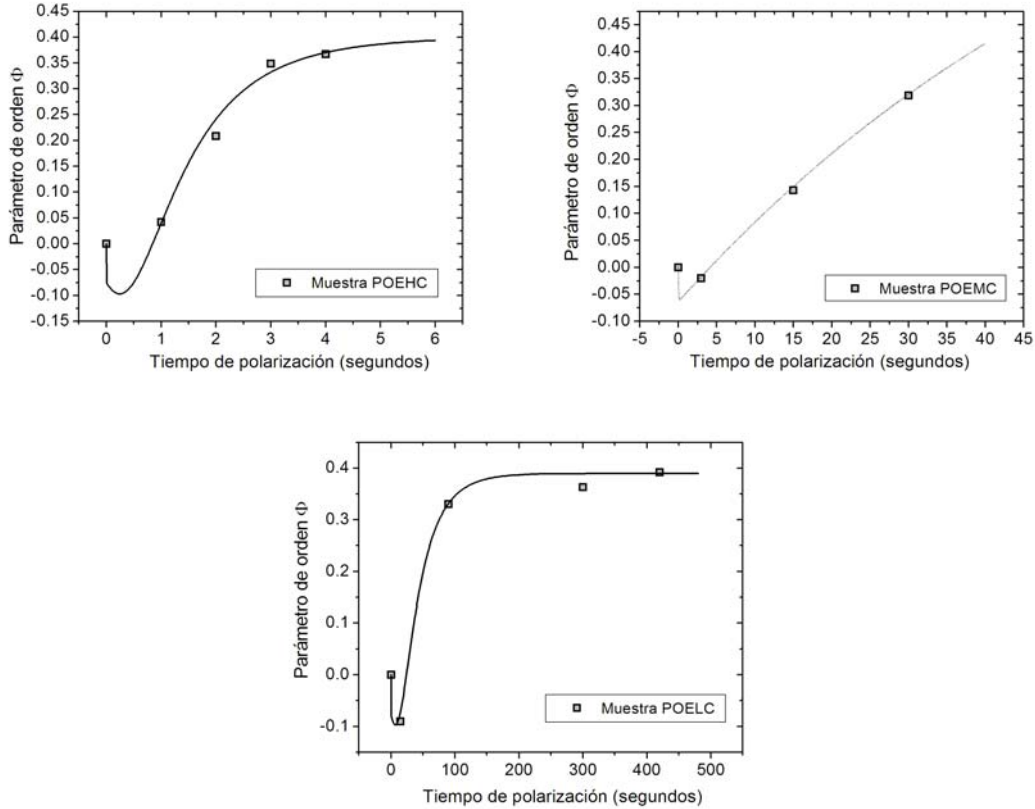


Figura 3.1.A.3 Ajustes hechos a los datos experimentales de las muestras POEHC, POEMC y POELC. Los puntos aislados son los datos experimentales. Las líneas continuas son los ajustes.

Muestra	$\gamma (\text{s}^{-1})$	$\Phi_{\text{máx}}$
POAC	2.5×10^{24}	0.35
POA	1.0×10^{25}	0.36
POEL	7.0×10^{24}	0.58
POEHC	1.8×10^{22}	0.39
POEMC	-----	-----
POELC	5.0×10^{23}	0.39

Tabla 3.1.A.1. Valores empleados para realizar los ajustes mostrados en las figuras 3.1.A.2 y 3.1.A.3.

Como puede verse de las figuras 3.1.A.2 y 3.1.A.3, el modelo propuesto ajusta adecuadamente la respuesta de los cromóforos ante la aplicación del campo corona, tanto en el caso de películas sol-gel amorfas como estructuradas. Tras calcular la bondad del ajuste [57], se encuentra que los resultados experimentales en todos los ajustes van de acuerdo con el modelo propuesto con una confiabilidad superior al 99.5%.

La figura 3.1.A.4 relaciona el valor mínimo del parámetro de orden con la función de distribución estadística $G(\theta)$, es decir, relaciona el incremento en la absorbancia con el comportamiento de la distribución estadística. La existencia del mínimo en el parámetro de orden se debe al desplazamiento del valor máximo de la distribución estadística $G(\theta)$ hacia ángulos más cercanos a $\pi/2$, para tiempos de polarización cortos. Antes de cualquier polarización del material ($t = 0$), la distribución estadística es constante para todos los valores del ángulo θ . Pero la distribución se desplaza hacia ángulos mayores cuando se aplica el campo corona (desde el tiempo t_1 hasta el tiempo t_2 en la figura 3.1.A.4), debido al movimiento de los dipolos que inicialmente se encontraban a un ángulo mayor que $\pi/2$ (el valor máximo de la distribución estadística corresponde al ángulo de orientación $\bar{\theta}$ representativo de todos los cromóforos del sistema, que es calculado directamente de la ecuación 3.1.A.13). Este movimiento da lugar a los valores negativos del parámetro de orden Φ . Para tiempos mayores a t_2 (en la figura 3.1.A.4) la distribución regresa hacia valores menores de θ , y después de un tiempo largo (t_3 en la figura 3.1.A.4) la distribución tiende a quedar centrada en un ángulo igual a cero.

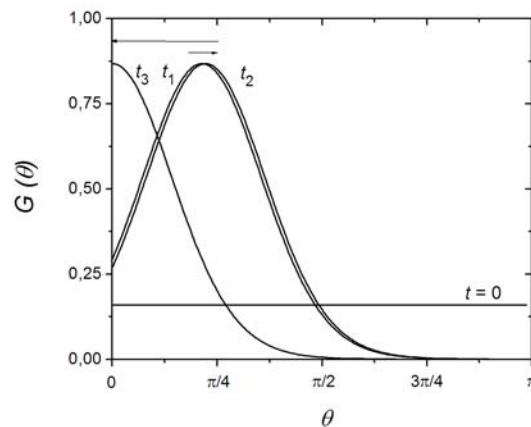


Figura 3.1.A.4 Gráfica de la función de distribución estadística $G(\theta)$ vs. ángulo de orientación θ para distintos tiempos de polarización. La gráfica corresponde a cromóforos con ángulos iniciales pertenecientes al intervalo $[0, \pi]$. La posición del valor máximo de la distribución $G(\theta)$ representa la orientación angular promedio de los cromóforos, la cuál siempre pertenece al intervalo $[0, \pi]$. La anchura de la distribución $G(\theta)$ está relacionada con la agitación térmica de los cromóforos. Para tiempos de polarización grandes, el valor máximo de $G(\theta)$ corresponde prácticamente a $\theta = 0$, y la agitación térmica determina la probabilidad de los cromóforos de estar en otros ángulos alrededor de la posición del máximo de $G(\theta)$. Por simetría, a cada tiempo de polarización, la gráfica es similar para los cromóforos que poseen ángulos iniciales en el intervalo $[-\pi, 0]$.

$t = 0 < t_1 < t_2 < t_3 \rightarrow \infty$. A $t=0$ la distribución se supone constante desde 0 a π y el área bajo esta recta es igual al área bajo la distribución $G(\theta)$ a cualquier tiempo.

El modelo desarrollado tiene dos características principales, la primera consiste en que todos sus parámetros poseen un significado físico claro, la segunda consiste en que para realizar el ajuste de los datos experimentales sólo se requiere determinar un parámetro (si el valor máximo del parámetro de orden Φ es conocido, como es el caso presente pues se ha medido experimentalmente).

De los ajustes realizados puede observarse que en el caso de las muestras nanoestructuradas, debido al empleo de surfactante, las interacciones electrostáticas que se oponen a la orientación de los cromóforos son distintas que en las muestras amorfas, los valores de γ mostrados en la tabla 3.1.A.1 son bien diferentes para los dos tipos de películas. De hecho, en general, los valores de γ para las muestras amorfas son más grandes o comparables con los valores correspondientes a las películas nanoestructuradas. Sin embargo, de los valores máximos de Φ obtenidos para cada caso, se puede decir que existe una mayor orientación preferencial de los dipolos moleculares cuando los surfactantes inducen una estructura lamelar en el sistema.

De las muestras nanoestructuradas, es notorio que todas las que contienen CTAB exhiben valores menores de γ que las muestras que contienen SDS.

De hecho, hay moléculas que modifican las condiciones electrostáticas locales de los cromóforos disminuyendo su interacción, por ejemplo, se ha observado que el carbazol lo consigue [58]. Puede observarse en la tabla 3.1.A.I que las muestras amorfas sin carbazol tienen valores de γ más grandes que los que tienen las muestras amorfas con carbazol.

Nótese que los valores de γ dependen de dos aspectos: el tipo de molécula que rodea al DR1 y la estructura geométrica de la matriz. Por ejemplo, la película sin surfactantes y sin carbazol tiene el valor más grande de γ , mientras que los valores de γ para las películas con estructura lamelar son, al menos, un orden de magnitud mayores que los valores correspondientes para la muestras con estructura hexagonal.

3.1.B Generación de segundo armónico

La intensidad de la Generación de Segundo Armónico de un sistema de moléculas orgánicas depende fuertemente del arreglo geométrico que las moléculas guardan. La Generación de Segundo Armónico ocurre únicamente si el arreglo molecular da lugar a una no-centrosimetría macroscópica del potencial electrostático del material. Esta situación se consigue en los materiales poliméricos mediante la orientación de moléculas orgánicas con un momento dipolar grande, por medio de un campo electrostático intenso, como puede ser el campo corona.

La condición de no centrosimetría convierte en parámetros importantes del sistema molecular para la Generación de Segundo Armónico a la constante de hiperpolarizabilidad molecular de segundo orden β_{ijk} y a la función de susceptibilidad de segundo orden $\chi_{LJK}^{(2)}(t)$ (las letras minúsculas corresponden al sistema de referencia molecular, mientras que las letras mayúsculas corresponden al sistema de referencia macroscópico o de laboratorio).

La polarización microscópica para una sola molécula puede ser escrita como:

$$p_i(t) = \mu_i^0 + \alpha_{ij} E_j(t) + \beta_{ijk} E_j(t) E_k(t) + \gamma_{ijkl} E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots, \quad (3.1.B.1)$$

con p_i la polarización microscópica a lo largo del eje i de la molécula, $E_{j,k,l,\dots}$ los campos eléctricos que actúan sobre la molécula a lo largo de los ejes moleculares j, k, l, \dots , los campos, en general, presentan una dependencia temporal. μ_i^0 es el momento dipolar permanente a lo largo del eje molecular i , α_{ij} es la polarizabilidad lineal de la molécula, β_{ijk} es la hiperpolarizabilidad molecular de segundo orden, γ_{ijkl} es la hiperpolarizabilidad molecular de tercer orden, y t es la variable tiempo de polarización.

La polarización macroscópica para un sistema de moléculas puede escribirse como:

$$P_I(t) = P_I^{(0)}(t) + \chi_{IJ}^{(1)}(t) E_J(t) + \chi_{LJK}^{(2)}(t) E_J(t) E_K(t) + \chi_{LJKL}^{(3)}(t) E_J(t) E_K(t) E_L(t) + \dots, \quad (3.1.B.2)$$

con $P_I(t)$ la polarización macroscópica dependiente del tiempo del sistema de moléculas a lo largo del eje I , $P_I^{(0)}(t)$ la polarización espontánea del sistema, $\chi_{IJ}^{(1)}(t)$ la función de susceptibilidad de primer orden del sistema, $\chi_{LJK}^{(2)}(t)$ la función de susceptibilidad de segundo orden del sistema, $\chi_{LJKL}^{(3)}(t)$ la función de susceptibilidad de tercer orden del sistema, y $E_{J,K,L,\dots}(t)$ los campos eléctricos que actúan sobre el sistema de moléculas a lo largo de los ejes J, K, L, \dots del sistema de referencia macroscópico.

La relación entre los dos sistemas de referencia, el microscópico y el macroscópico, es tal y como Wu [19] lo establece. En la figura 3.1.B.1 se describen ambos sistemas de referencia, los ejes microscópicos se identifican con números mientras que los ejes macroscópicos se identifican con letras, el ángulo polar θ y el azimutal ϕ proporcionan la relación entre los sistemas de referencia.

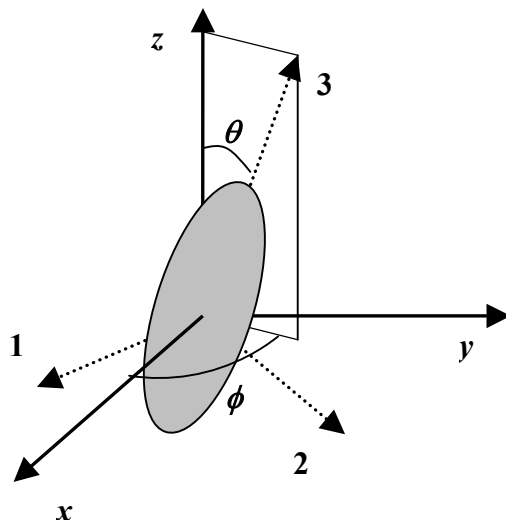


Figura 3.1.B.1 Relación existente entre el sistema de referencia microscópico y el sistema de referencia macroscópico. Las líneas punteadas indican los ejes principales de un cromóforo (1, 2, 3). Las líneas continuas indican el sistema coordenado de laboratorio, el sistema macroscópico. θ es el ángulo polar, que forman los ejes 3 y z. ϕ es el ángulo azimutal.

La orientación macroscópica que experimenta una molécula con simetría cilíndrica con un momento dipolar permanente a lo largo de su eje principal (μ_3^0), bajo la influencia de un campo electrostático externo aplicado a lo largo del eje z (E_z^0), es bien descrito por el ángulo θ , que es independiente del ángulo ϕ . De hecho, el ángulo θ es función del tiempo de polarización, inicialmente tiene un valor aleatorio, y si no hay otro campo eléctrico más que E_z^0 , el ángulo θ debe tender a cero conforme el tiempo de polarización aumenta. El ángulo polar tendería a otro valor conforme el tiempo de polarización aumenta si hubiera otros campos presentes además de E_z^0 .

Es más, la polarización espontánea y las susceptibilidades en la ecuación (3.1.B.2) son dependientes del tiempo de polarización, pues el ángulo polar de cada molécula del sistema es dependiente del tiempo de polarización. Las susceptibilidades tienen, realmente, la información geométrica del sistema molecular. En consecuencia, para realizar una descripción adecuada de la intensidad de la Generación de Segundo Armónico como función del tiempo de polarización en un material polimérico, se requiere calcular su función de susceptibilidad de segundo orden.

Dado que las moléculas con simetría cilíndrica normalmente tienen el término más importante de su constante de hiperpolarizabilidad de segundo orden a lo largo de su eje principal (β_{333}), sus polarizabilidades de segundo orden pueden ser escritas como:

$$p_3^{(2)}(t) = \beta_{333} E_J(t) \cos(3, J)(t) E_K(t) \cos(3, K)(t). \quad (3.1.B.3)$$

Pero las polarizaciones macroscópicas de segundo orden para un sistema de moléculas cilíndricas están dadas por:

$$P_x^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t) \cos(3, x)(t) f(\Omega) d\Omega, \quad (3.1.B.4.1)$$

$$P_y^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t) \cos(3, y)(t) f(\Omega) d\Omega, \quad (3.1.B.4.2)$$

$$P_z^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t) \cos(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega, \quad (3.1.B.4.3)$$

donde N es el número de moléculas reorientables, $f(\Omega)$ es la función de distribución angular de las moléculas y $d\Omega$ es un elemento de ángulo sólido.

Así, los términos distintos de cero de la susceptibilidad de segundo orden son: $\chi_{xx}^{(2)}(t) = \chi_{xy}^{(2)}(t) = \chi_{xz}^{(2)}(t) = \chi_{yx}^{(2)}(t)$, $\chi_{yy}^{(2)}(t) = \chi_{yz}^{(2)}(t) = \chi_{zy}^{(2)}(t) = \chi_{zz}^{(2)}(t)$, $\chi_{zx}^{(2)}(t) = \chi_{zy}^{(2)}(t) = \chi_{xy}^{(2)}(t) = \chi_{yx}^{(2)}(t)$, $\chi_{zz}^{(2)}(t)$, los cuales están expresados explícitamente en las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \chi_{xx}^{(2)}(t) &= N \int \beta_{333} \cos^2(3, x)(t) \cos(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega = \\ & \frac{N}{2} \int \beta_{333} \sin^2(3, z)(t) \cos(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega \end{aligned}, \quad (3.1.B.5.1)$$

$$\begin{aligned} \chi_{yy}^{(2)}(t) &= N \int \beta_{333} \cos^2(3, y)(t) \cos(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega = \\ & \frac{N}{2} \int \beta_{333} \sin^2(3, z)(t) \cos(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega \end{aligned}, \quad (3.1.B.5.2)$$

$$\begin{aligned} \chi_{zz}^{(2)}(t) &= N \int \beta_{333} \cos(3, z)(t) \cos^2(3, x)(t) f(\Omega) d\Omega = \\ & \frac{N}{2} \int \beta_{333} \cos(3, z)(t) \sin^2(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega \end{aligned}, \quad (3.1.B.5.3)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)}(t) = N \int \beta_{333} \cos^3(3, z)(t) f(\Omega) d\Omega, \quad (3.1.B.5.4)$$

o de manera equivalente, en las siguientes ecuaciones:

$$\chi_{xx}^{(2)}(t) = \chi_{xy}^{(2)}(t) = \chi_{xz}^{(2)}(t) = \chi_{yx}^{(2)}(t) = \frac{N\beta_{333}}{2} \left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right), \quad (3.1.B.6.1)$$

$$\chi_{yy}^{(2)}(t) = \chi_{yz}^{(2)}(t) = \chi_{zy}^{(2)}(t) = \chi_{zx}^{(2)}(t) = \frac{N\beta_{333}}{2} \left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right), \quad (3.1.B.6.2)$$

$$\chi_{zz}^{(2)}(t) = \chi_{zy}^{(2)}(t) = \chi_{xy}^{(2)}(t) = \chi_{yx}^{(2)}(t) = \frac{N\beta_{333}}{2} \left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right), \quad (3.1.B.6.3)$$

$$\chi_{zzz}^{(2)}(t) = N\beta_{333} \langle \cos^3 \theta(t) \rangle, \quad (3.1.B.6.4)$$

donde los paréntesis “ $\langle \rangle$ ” se refieren a un promedio angular con su correspondiente función de distribución angular dependiente del tiempo de polarización.

La intensidad de Generación de Segundo Armónico de un material depende de su habilidad de generar un haz de luz con una frecuencia del doble de la del haz fundamental, es decir, depende de la magnitud de su susceptibilidad de segundo orden, y también de la intensidad del haz fundamental. La intensidad del haz fundamental (I^0) puede expresarse en términos de sus vectores de campo eléctrico como:

$$I^\omega = \frac{c\varepsilon_0\pi}{2} \langle |E_x^\omega(t)|^2 + |E_y^\omega(t)|^2 + |E_z^\omega(t)|^2 \rangle, \quad (3.1.B.7)$$

aquí los paréntesis “< >” se refieren al promedio temporal sobre un ciclo completo de la onda electromagnética, c es la velocidad de la luz en el vacío, ε_0 es la permitividad del vacío y ω es la frecuencia temporal del haz fundamental. Si el haz fundamental no estuviera polarizado, entonces cada una de las magnitudes de sus campos eléctricos tomaría los siguientes valores

$$|E_x^\omega| = \sqrt{\frac{I^\omega}{c\varepsilon_0\pi}} \cos \xi, \quad (3.1.B.8.1)$$

$$|E_y^\omega| = \sqrt{\frac{I^\omega}{c\varepsilon_0\pi}}, \quad (3.1.B.8.2)$$

$$|E_z^\omega| = \sqrt{\frac{I^\omega}{c\varepsilon_0\pi}} \sin \xi, \quad (3.1.B.8.3)$$

con ξ el ángulo de incidencia del haz fundamental sobre la superficie de la película. La figura 3.1.B.2 muestra la relación geométrica existente entre un cromóforo y los vectores del campo eléctrico de la luz, y la relación geométrica existente entre un cromóforo y un campo electrostático intenso orientado a lo largo del eje z .

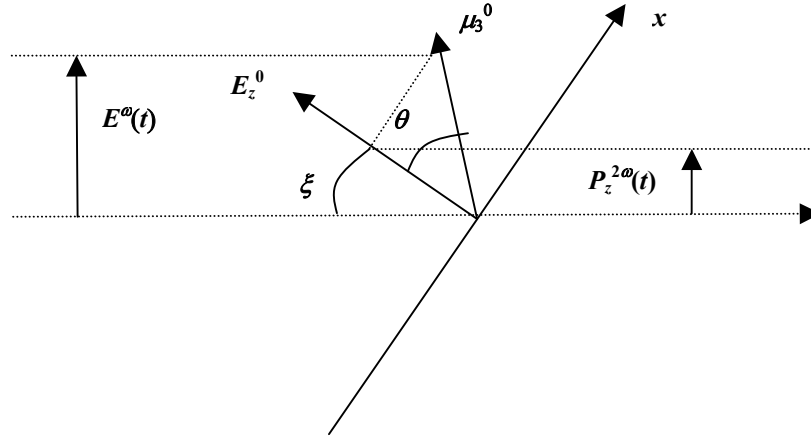


Figura 3.1.B.2 Relación existente entre las coordenadas microscópicas y macroscópicas.

Se muestran los haces fundamental y armónico. θ es el ángulo que forman el momento dipolar de un cromóforo (μ_3^0 a lo largo del eje 3) y el campo corona (E_z^0 a lo largo del eje z). ξ es el ángulo formado por el eje z y la dirección de propagación del haz de luz. El eje x está sobre el plano de incidencia. El eje y es perpendicular al plano de incidencia. E^ω representa a cualquier componente del campo eléctrico del haz fundamental. $P_z^{2\omega}$ representa al vector de polarización relacionado con el campo eléctrico del haz armónico, es la polarización inducida en un cromóforo a lo largo del eje z .

De igual forma, la intensidad del haz armónico generado debe ser directamente proporcional al promedio temporal del cuadrado de la polarización macroscópica de segundo orden inducida ópticamente en el material

$$I^{2\omega}(t) \propto \frac{c\epsilon_0\pi}{2} \left\langle \left| P_x^{(2)}(t) \right|^2 + \left| P_y^{(2)}(t) \right|^2 + \left| P_z^{(2)}(t) \right|^2 \right\rangle. \quad (3.1.B.9)$$

Si el material consta de un sistema de moléculas cilíndricas orientables, como ocurre en los materiales poliméricos contaminados orgánicamente, entonces los componentes de la polarización macroscópica de segundo orden inducida ópticamente toma los valores indicados por las ecuaciones 3.1.B.10, las cuales se obtienen tras combinar las ecuaciones 3.1.B.4, 3.1.B.6 y 3.1.B.8.

$$P_x^{(2)}(t) = \frac{N\beta_{333}I^\omega}{c\epsilon_0\pi} \left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right) (\cos \xi + 1) \sin \xi \cos \xi, \quad (3.1.B.10.1)$$

$$P_y^{(2)}(t) = \frac{N\beta_{333}I^\omega}{c\epsilon_0\pi} \left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right) (\cos \xi + 1) \sin \xi, \quad (3.1.B.10.2)$$

$$P_z^{(2)}(t) = \frac{N\beta_{333}I^\omega}{c\epsilon_0\pi} \left[\left\langle \cos^3 \theta(t) \right\rangle \sin^2 \xi + \left(\left\langle \cos \theta(t) \right\rangle - \left\langle \cos^3 \theta(t) \right\rangle \right) \left(\frac{1}{2} + \cos \xi + \frac{\cos^2 \xi}{2} \right) \right] \sin \xi. \quad (3.1.B.10.3)$$

Ahora bien, con las ecuaciones 3.1.B.9 y 3.1.B.10 es posible obtener una expresión para la intensidad de la Generación de Segundo Armónico en este tipo de materiales, como función del tiempo de polarización:

$$\frac{I^{2\omega}(t)}{(N\beta_{333}I^\omega)^2 \sin^2 \xi} \propto \left[\left(\left\langle \cos \theta(t) \right\rangle - \left\langle \cos^3 \theta(t) \right\rangle \right)^2 (\cos \xi + 1)^2 (\cos^2 \xi + 1) + \left(\left\langle \cos^3 \theta(t) \right\rangle \sin^2 \xi + \left(\left\langle \cos \theta(t) \right\rangle - \left\langle \cos^3 \theta(t) \right\rangle \right) \left(\frac{1}{2} + \cos \xi + \frac{\cos^2 \xi}{2} \right) \right)^2 \right]. \quad (3.1.B.11)$$

El tiempo de polarización pertenece a un intervalo mucho mayor que el de un ciclo de la onda electromagnética, en consecuencia el tiempo de polarización no se considera en el promedio temporal.

De la ecuación 3.1.B.11 se observa claramente que la intensidad del haz generado depende fuertemente del arreglo geométrico de las moléculas cilíndricas en el material, y es claro que la intensidad del haz generado también depende del ángulo de incidencia del haz fundamental.

La dependencia en el tiempo de polarización de la ecuación 3.1.B.11 proviene exclusivamente de la dependencia en el tiempo de polarización del ángulo polar de cada molécula reorientable del sistema. En la ecuación 3.1.B.11 el ángulo polar aparece únicamente en los promedios angulares. El cálculo de los promedios angulares de las

moléculas no se obtiene de manera directa, debido a la dependencia implícita del tiempo de polarización. Para calcularlos, se toma la misma aproximación que en el caso del parámetro de orden Φ , es decir, se considera que la dinámica de cada cromóforo en el sistema, bajo la influencia de un campo electrostático intenso (E_z^0), sigue el mismo comportamiento de un oscilador armónico sobreamortiguado, incluso para ángulos iniciales grandes. La siguiente ecuación describe a tal oscilador:

$$\ddot{\theta} + 2\gamma \dot{\theta} + \omega^2 \theta = \frac{I_{33} E_d}{\mu_3^0}, \quad (3.1.B.12)$$

que es la misma ecuación 3.1.A.4, pero con el término F expresado explícitamente, con E_d un campo extra (que no está relacionado con el campo corona), por ejemplo este campo puede representar un campo efectivo para las interacciones electrostáticas de dipolo-dipolo entre los cromóforos. ω se relaciona con el momento dipolar permanente (μ_3^0) del cromóforo, con el momento de inercia principal (I_{33}) del cromóforo (en moléculas cilíndricas su momento principal de inercia está prácticamente alineado con su momento dipolar permanente), y con el campo electrostático efectivo local (E) dentro del material debido al campo externo aplicado, de igual manera que en la ecuación 3.1.A.5:

$$\omega = \sqrt{\frac{\mu_3^0 E}{I_{33}}}. \quad (3.1.B.13)$$

La solución a la ecuación (3.1.B.12) es el ángulo polar de un cromóforo como función del tiempo de polarización, y dicha solución depende de las condiciones iniciales de velocidad y orientación angular de los cromóforos.

El promedio angular de una función arbitraria que dependa del ángulo polar $\langle g(\theta(t)) \rangle$ requiere del conocimiento de la dependencia en el tiempo de la función de distribución de los cromóforos. Al comienzo la función de distribución angular es uniforme, pero para tiempos de polarización distintos de cero se considera la siguiente función de distribución angular:

$$f(\Omega) = e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))}, \quad (3.1.B.14)$$

con $k_B T$ la energía térmica del sistema y $\bar{\theta}(t)$ como un ángulo en el cual la función de distribución está centrada para cada tiempo de polarización. $\bar{\theta}(t)$ se obtiene de la función inversa de la función promedio sobre las condiciones angulares iniciales con una distribución angular uniforme, es decir, $\bar{\theta}(t) = g^{-1}(\langle g(\theta(t)) \rangle)$. Así, los promedios requeridos en la ecuación 3.1.B.11 pueden ser calculados numéricamente para cada tiempo de polarización con las ecuaciones 3.1.B.15.2 y 3.1.B.15.3:

$$\langle g(\theta(t)) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} g(\theta) d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} d\theta}, \quad (3.1.B.15.1)$$

$$\langle \cos \theta(t) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} \cos \theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} d\theta}, \quad (3.1.B.15.2)$$

$$\langle \cos^3 \theta(t) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} \cos^3 \theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin \theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} d\theta}. \quad (3.1.B.15.3)$$

Las líneas continuas de la figura 3.1.B.3 corresponden a los ajustes hechos a los datos experimentales. Las líneas continuas se graficaron empleando la siguiente ecuación:

$$I^{2\omega}(t) = C \left[\left(\left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right)^2 (\cos \xi + 1)^2 (\cos^2 \xi + 1) + \left(\langle \cos^3 \theta(t) \rangle \sin^2 \xi + \left(\left(\langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right) \left(\frac{1}{2} + \cos \xi + \frac{\cos^2 \xi}{2} \right) \right)^2 \right) \right] \sin^2 \xi, \quad (3.1.B.16)$$

la cual es la misma que la ecuación 3.1.B.11 pero con un factor de proporcionalidad explícito C . Los promedios angulares de la ecuación 3.1.B.16 fueron llevados a cabo con las ecuaciones 3.1.B.15. Los parámetros de ajuste empleados para cada curva están listados en la tabla 3.1.B.I. En todos los casos se consideró un campo eléctrico local efectivo (E) típico para este tipo de películas sol-gel, el valor considerado fue de 6.01×10^8 V/m.

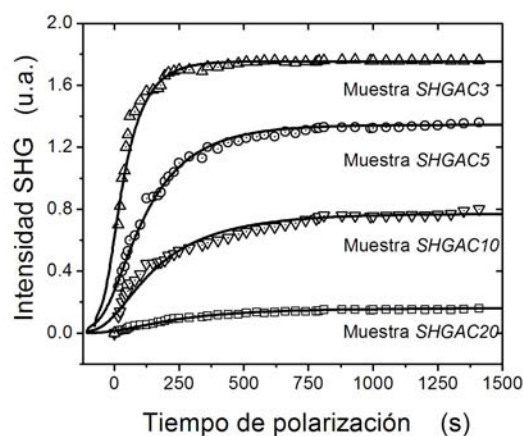


Figura 3.1.B.3 Ajustes hechos a los datos experimentales, en gráficas de intensidad de generación de segundo armónico vs. tiempo de polarización, para muestras amorfas con cuatro concentraciones distintas del cromóforo DRI. Los puntos corresponden a los datos experimentales. Las líneas continuas son los ajustes.

Muestra	γ (s ⁻¹)	C	Desplazamiento en el tiempo (s)	E_d (V/m)
SHGAC20	0.45×10^{25}	0.38	110	0
SHGAC10	0.34×10^{25}	1.84	110	0
SHGAC5	0.22×10^{25}	6.08	110	3.999×10^8
SHGAC3	0.11×10^{25}	17.06	80	6.056×10^8

Tabla 3.1.B.I. Parámetros empleados para realizar los ajustes mostrados en las gráficas de la figura 3.1.B.3.

Los ajustes requieren la determinación de dos parámetros: la constante de sobreamortiguamiento (γ) y el factor C de proporcionalidad (para las muestras con las dos menores concentraciones de cromóforos), o la constante de sobreamortiguamiento (γ) y el campo efectivo de las interacciones cromóforo-cromóforo (E_d) (para las muestras con las dos mayores concentraciones de cromóforos). Adicionalmente, la tabla 3.1.B.I contiene una columna que indica un desplazamiento en el tiempo. Éste es un desplazamiento temporal en los ajustes, es decir, que los ajustes obtenidos de la ecuación 3.1.B.16 tienen su origen desplazado en relación a los datos experimentales, lo cual puede deberse a la suposición de que el movimiento de los cromóforos es armónico, independientemente de su orientación angular inicial (posiblemente los cromóforos con ángulos polares iniciales grandes tengan un movimiento más rápido que el resto de los cromóforos). Es de destacar que las tres muestras de menor concentración de cromóforos tienen el mismo valor de desplazamiento.

En todos los casos el comportamiento asintótico de las muestras queda bien descrito por el modelo propuesto. El valor asintótico que las muestras alcanzan para la intensidad del haz de segundo armónico depende de dos de los parámetros de la tabla 3.1.B.I: la

concentración de cromóforos y el campo efectivo de las interacciones cromóforo-cromóforo (E_d). Para la muestra con la menor concentración de DR1 no se consideraron interacciones cromóforo-cromóforo. Para la muestra *SHGAC10* se esperaría una intensidad del haz de segundo armónico con cuatro veces la intensidad detectada para la muestra *SHGAC20* (la de menor concentración de cromóforos), y los datos experimentales son realmente muy cercanos a este valor, y en consecuencia $E_d = 0$. Pero para la muestra *SHGAC5*, el valor experimental obtenido para la intensidad del haz de segundo armónico es mucho menor que el esperado (6.08), en consecuencia deben existir interacciones cromóforo-cromóforo, y el campo E_d se convierte en un parámetro de ajuste. Para la muestra *SHGAC3* las interacciones cromóforo-cromóforo son muy fuertes (E_d tiene una magnitud similar a la magnitud típica del campo eléctrico local (E) dentro de la película).

Con respecto a la constante de sobreamortiguamiento (γ), que representa a las interacciones matriz-cromóforo, es interesante distinguir que sus valores se vuelven menores conforme la concentración de cromóforos aumenta. Esta situación puede ser observada claramente en la figura 3.1.B.3, porque conforme las muestras incrementan su contenido de moléculas de DR1 las muestras alcanzan más rápidamente su valor asintótico máximo para la intensidad del haz generado.

3.1.C Birrefringencia

Existen trabajos que proponen el estudio de la dinámica de la birrefringencia fotoinducida a partir del empleo de funciones biexponenciales [22] o a partir del empleo de un sistema de ecuaciones diferenciales [16-18]. El primer caso adolece de una falta de relación directa entre los procesos físicos de la birrefringencia fotoinducida y las funciones biexponenciales, el segundo caso considera a detalle los procesos físicos que experimentan los azocromóforos, pero no permite una comparación directa con resultados experimentales. El análisis que se expone a continuación es una manera alternativa de estudiar la dinámica de la birrefringencia fotoinducida, en este caso se logran considerar los procesos físicos más importantes presentes en la birrefringencia fotoinducida y también se realiza una comparación directa con resultados experimentales.

Inicialmente, antes de que el haz de bombeo incida sobre la película bajo estudio, la distribución angular de los cromóforos en la película es uniforme. En cuanto el haz de bombeo incide en la película, los cromóforos comienzan a redistribuirse angularmente. Tal redistribución se debe a la fotoisomerización de los cromóforos, los cuales de estar en un estado estable “trans” pasan por unos momentos al estado “cis” (“angular hole burning” [22]) para decaer de nuevo, ya sea por vía óptica o por vía térmica, al estado “trans” (“angular redistribution” [22]). Cabe mencionar que supondremos que cuando un cromóforo pasa del estado “cis” al estado “trans”, el cromóforo queda con su momento dipolar orientado en dirección aleatoria [59].

La probabilidad de que los azocromóforos de una película se fotoisomericen debido a que la película es iluminada con un haz de luz linealmente polarizado, cuya frecuencia es aquella en la que los azocromóforos presentan su máxima absorbancia, es directamente proporcional al coseno cuadrado del ángulo ψ , que es el ángulo que forma el plano de polarización del haz de luz, o haz de bombeo, con respecto al dipolo de cada uno de los azocromóforos [59].

$$P_{trans \rightarrow cis} \propto \cos^2 \psi . \quad (3.1.C.1)$$

En consecuencia, la probabilidad de que un azocromóforo no se fotoisomerice es directamente proporcional al seno cuadrado del ángulo ψ .

Esquemáticamente, el proceso de fotoorientación de los azocromóforos puede describirse de la siguiente manera: inicialmente existe una distribución uniforme de la orientación de los cromóforos en la película, tras comenzar el bombeo un número igual a $N \cos^2 \psi$ de azocromóforos se fotoisomerizan y un número igual a $N \sin^2 \psi$ de azocromóforos no son alterados, posteriormente los azocromóforos fotoisomerizados decaen a su estado “trans” siguiendo una distribución angular uniforme, de tal forma, que la distribución angular que resulta corresponde a la suma de una distribución uniforme más una distribución proporcional al seno cuadrado del ángulo ψ . Este proceso lo presentan los azocromóforos de la película en tanto el bombeo óptico se mantenga, así que es de esperarse que tras un tiempo largo de bombeo óptico el número de azocromóforos que se fotoisomerizan sea muy pequeño y que la mayoría de los azocromóforos mantengan una orientación perpendicular al plano de polarización del haz de bombeo. La rapidez con la que los azocromóforos alcancen su máxima orientación depende de la intensidad del haz de

bombeo (si la intensidad fuera prácticamente cero entonces el tiempo que le llevaría a los cromóforos orientarse sería prácticamente infinito), de la temperatura a la que se encuentre la película (a mayor temperatura mayor agitación de los azocromóforos y, en consecuencia, desorientación de los cromóforos que ya se habían orientado en dirección perpendicular al plano de polarización del haz de bombeo) y del medio que rodea inmediatamente a los cromóforos (ante mayores restricciones eléctricas o mecánicas para la orientación de los azocromóforos existe una menor rapidez de orientación).

Por su parte, la intensidad del haz de prueba que ha sido transmitida a través del sistema polarizador-muestra-analizador debe verse modificada conforme se modifica la distribución angular de los azocromóforos. Es más, la intensidad del haz de prueba transmitido debe disminuir mientras crezca el número de azocromóforos alineados sobre el plano de polarización del haz de prueba y perpendiculares a la dirección de propagación de éste.

Considérese un sistema de coordenadas esférico, con θ el ángulo polar (aquél formado entre el eje z de un sistema de coordenadas cartesianas y el radio vector) y ϕ el ángulo azimutal (aquél formado entre el eje x de un sistema de coordenadas cartesianas y la proyección del radio vector sobre el plano xy). Como el mostrado en la Figura 3.1.B.1.

Considérese que, en relación al arreglo experimental del sistema de birrefringencia inducida, el campo eléctrico del haz de bombeo se encuentra sobre el eje z y su dirección de propagación es en la dirección positiva del eje y (ver Figura 2.4.C.1). Así, la proyección del campo eléctrico del haz de bombeo sobre el momento dipolar de un azocromóforo con una orientación cualquiera es directamente proporcional a $\cos\theta$, y en consecuencia, la probabilidad de que dicho azocromóforo sea fotoisomerizado es directamente proporcional a $\cos^2\theta$.

Antes de que el haz de bombeo incida sobre la película, la distribución angular de los azocromóforos es uniforme sobre los ángulos θ y ϕ . El valor constante de esta distribución es $\frac{1}{4\pi}$, pues θ está definida en el intervalo $[0, \pi]$ y ϕ en el intervalo $[-\pi, \pi]$.

En la figura 3.1.C.1 se muestra la distribución inicial de los cromóforos.

Una vez que el haz de bombeo incide sobre la película, comienza la fotoorientación de los azocromóforos, es decir, comienzan los cambios en su distribución angular. La distribución que corresponde a los azocromóforos que no se fotoisomerizan es

$$\frac{1}{4\pi} - \frac{1}{4\pi} \cos^2 \theta, \quad (3.1.C.2)$$

mientras que la distribución de los azocromóforos fotoisomerizados se convierte en una distribución uniforme una vez que los azocromóforos han regresado de su estado “cis” a su estado “trans”, la constante que determina a esta distribución uniforme se calcula como el volumen contenido por la distribución de azocromóforos fotoisomerizados dividido por igual entre todas las posibles combinaciones de ángulos θ y ϕ en que pueden quedar los azocromóforos que decaen aleatoriamente a su estado “trans”

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\phi=-\pi}^{\phi=\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{1}{4\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi. \quad (3.1.C.3)$$

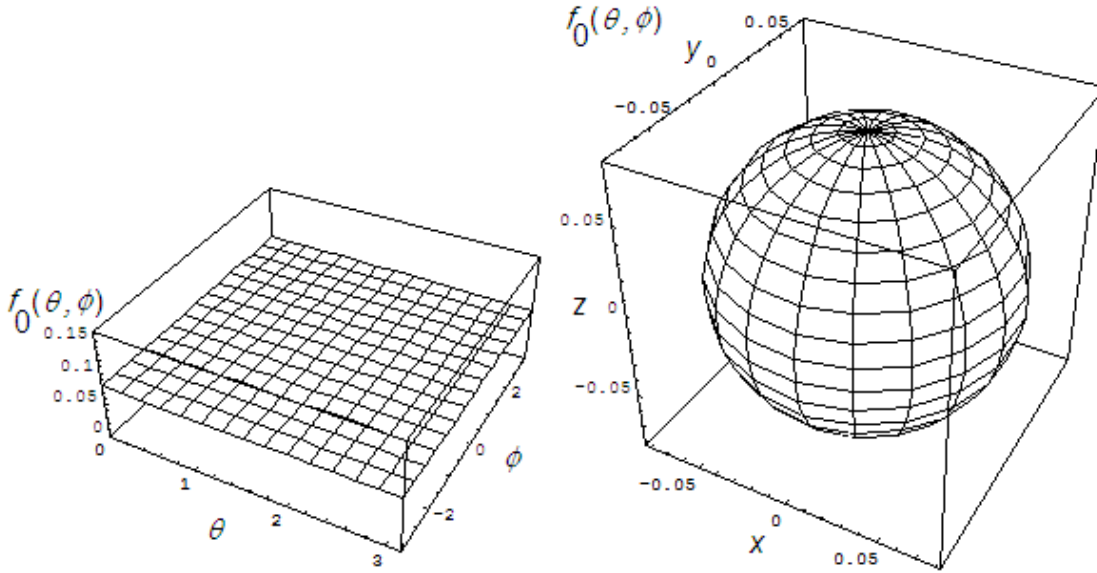


Figura 3.1.C.1 Función inicial de distribución angular de los azocromóforos $f(\theta, \phi)$. En un caso la distribución aparece graficada explícitamente en términos de los ángulos θ y ϕ ; en el otro, la distribución se muestra en coordenadas esféricas.

Así que la distribución angular total se obtiene de la suma de las dos anteriores

$$f(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \int_{\phi=-\pi}^{\phi=\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{1}{4\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi + \left(\frac{1}{4\pi} - \frac{1}{4\pi} \cos^2 \theta \right). \quad (3.1.C.4)$$

Este proceso se repite sucesivamente conforme los azocromóforos se fotoisomerizan, de tal manera que el cálculo de la distribución $f(\theta, \phi)$ requiere de la consideración de más términos conforme aumenta el tiempo de exposición de la película ante el haz de bombeo, así $f(\theta, \phi)$ adquiere una expresión como la siguiente

$$f_j(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} (1 - \eta_T) + \eta_T f_{j-1}(\theta, \phi) \left(1 - \frac{I_{pump} \sigma_{trans} \eta_{trans \rightarrow cis} \lambda}{N_{trans} hc} \cos^2 \theta \right) + \frac{1}{4\pi} \int_{\phi=-\pi}^{\phi=\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \eta_T f_{j-\tau}(\theta, \phi) \frac{I_{pump} \sigma_{trans} \eta_{trans \rightarrow cis} \lambda}{N_{trans} hc} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi, \quad (3.1.C.5)$$

en donde aparece explícitamente los términos de proporcionalidad y se incorpora un término extra, que empíricamente representa la desorientación térmica de los cromóforos. $f_j(\theta, \phi)$ es la distribución de probabilidad angular de los azocromóforos en su estado trans tras j ciclos de fotoisomerización trans-cis-trans (el caso mostrado en la Figura 3.1.C.1 corresponde a $j=0$). El primer término de la derecha de la ecuación 3.1.C.5 representa a una distribución uniforme debida a una reorientación aleatoria de los cromóforos por vías exclusivamente térmicas, aquí se representa la probabilidad de que un cromóforo sea reorientado térmicamente por medio del factor $(1 - \eta_T)$, en consecuencia η_T representa el

porcentaje efectivo de cromóforos trans disponibles para ser fotoisomerizados y mantener su orientación angular. El segundo término de la derecha de la ecuación 3.1.C.5 es la distribución de cromóforos que no se fotoisomerizan, de hecho tiene el mismo significado que la ecuación 3.1.C.2, pero con los términos de proporcionalidad escritos explícitamente:

$\frac{I_{pump} \sigma_{trans} \eta_{trans \rightarrow cis} \lambda}{N_{trans} hc}$ es la proporción existente entre el número de cromóforos

fotoisomerizados y el número total de cromóforos orientados en cualquier ángulo ψ , con I_{pump} la intensidad del haz de bombeo, σ_{trans} la sección eficaz de absorción de un fotón para cada cromóforo trans, $\eta_{trans \rightarrow cis}$ la eficiencia cuántica del proceso trans-cis, λ la longitud de onda del haz de bombeo, N_{trans} el número de cromóforos trans que por unidad de tiempo están propensos a sufrir fotoisomerización, h la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. Por su parte, el tercer término del lado derecho de la ecuación 3.1.C.5 es una distribución uniforme de todos los cromóforos trans después del proceso cis-trans, el significado es el mismo que en 3.1.C.3 pero con las constantes de proporcionalidad escritas explícitamente y suponiendo que tanto el estado cis de los cromóforos se mantiene durante τ procesos de fotoisomerización como que la orientación final de los cromóforos no guarda memoria de sus orientaciones previas.

El comportamiento típico de la distribución $f_j(\theta, \phi)$ se muestra en la figura 3.1.C.2 para distintos valores de j , como función de los ángulos θ y ϕ . En la figura 3.1.C.3 se muestran gráficas de la distribución $f_j(\theta, \phi)$ en un sistema cartesiano de ejes x, y, z . Es de notarse que los cromóforos se orientan predominantemente en el plano perpendicular al eje z , que es el eje en el que se encuentra el campo eléctrico del haz de bombeo.

En las gráficas de la figura 3.1.C.3 se muestra gráficamente la evolución de la distribución angular $f(\theta, \phi)$.

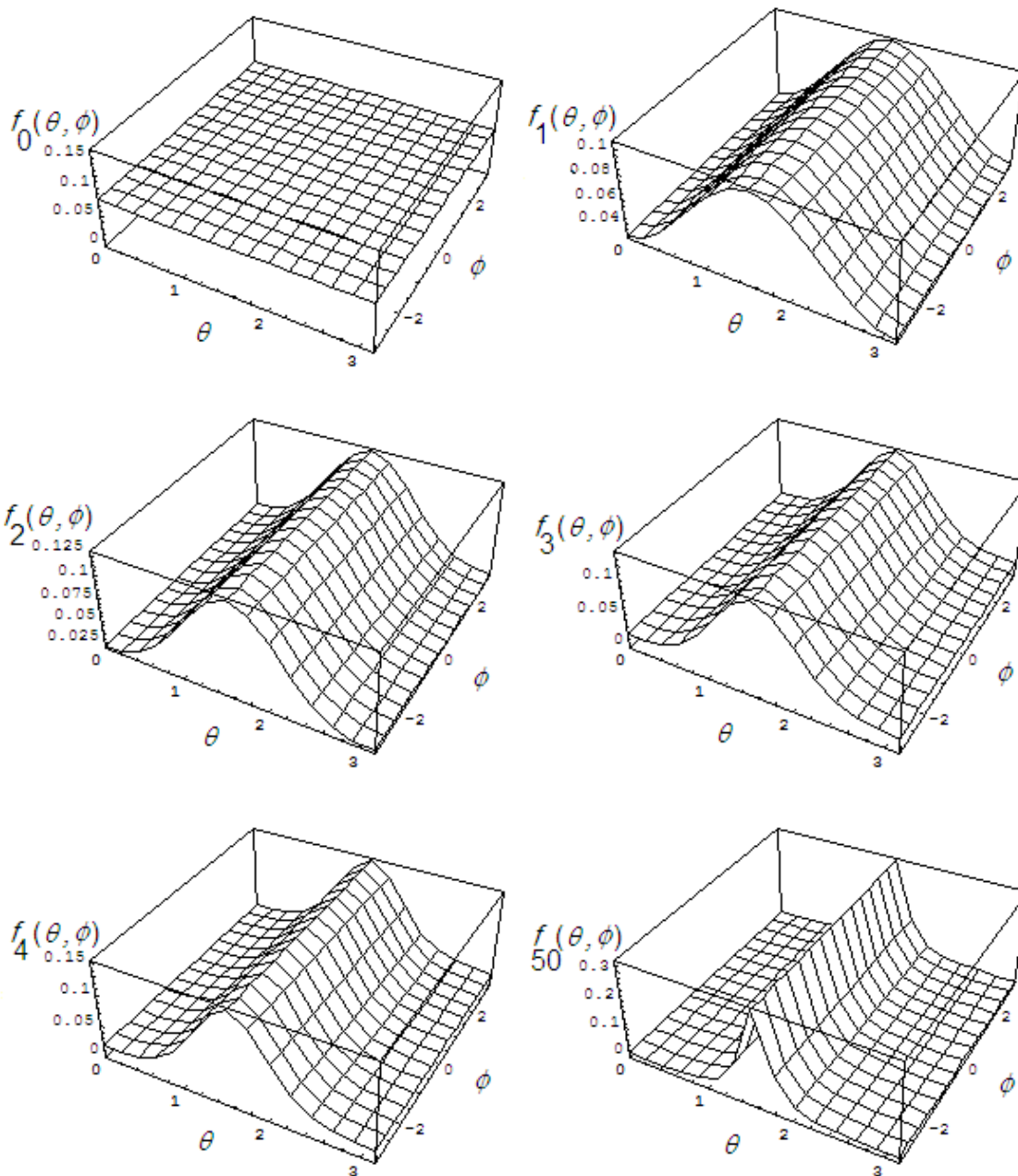


Figura 3.1.C.2. Función de distribución angular de los cromóforos $f_j(\theta, \phi)$ para 0, 1, 2, 3, 4 y 50 procesos trans-cis-trans. Las gráficas aparecen en términos de las coordenadas explícitas de θ y ϕ . Nótese que la distribución se concentra alrededor de $\theta = \pi/2$ para todo ángulo ϕ , es decir, los cromóforos tienden a distribuirse en el plano perpendicular al campo eléctrico del haz de bombeo.

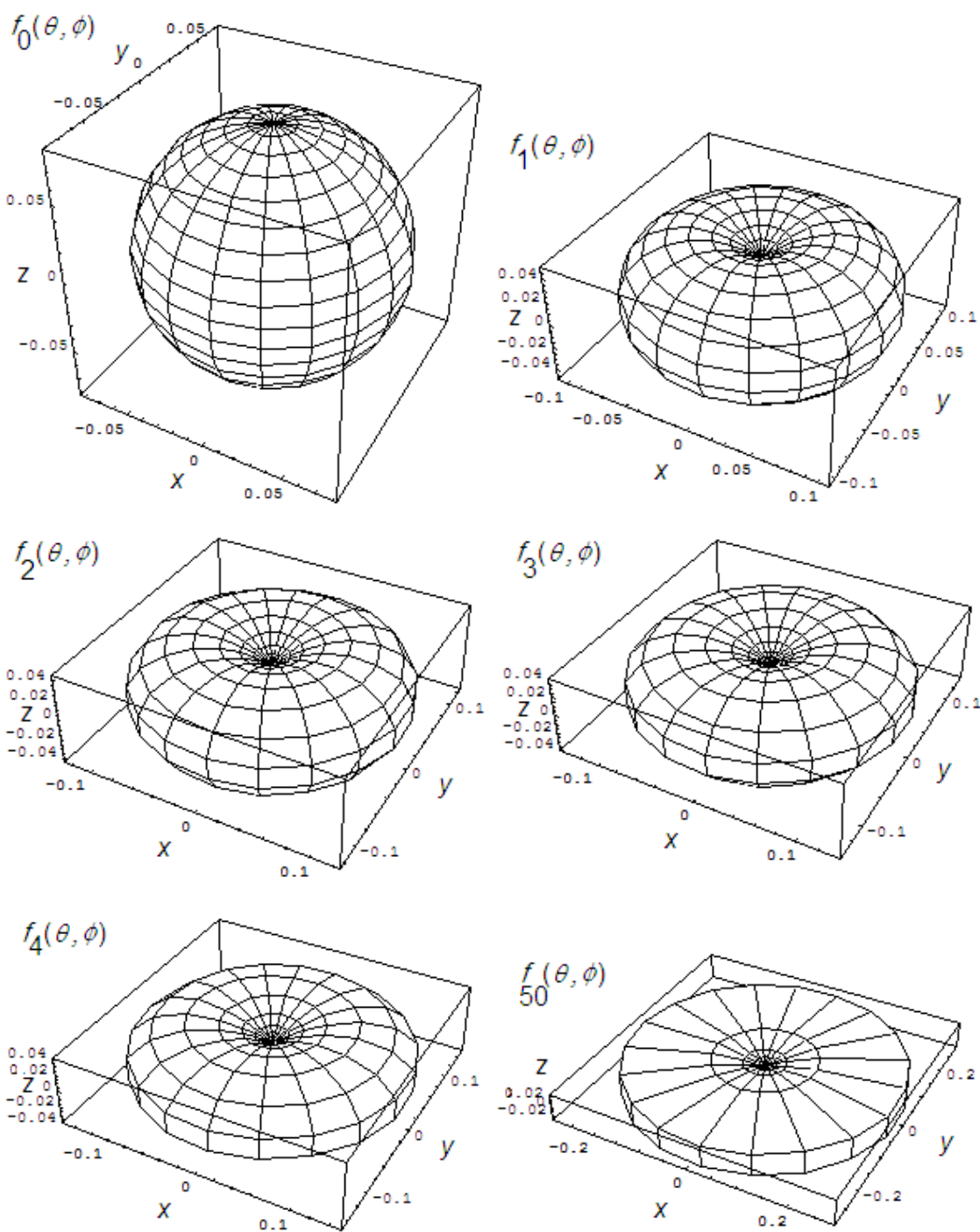


Figura 3.1.C.3 Gráficas de la distribución angular $f_j(\theta, \phi)$ para 0, 1, 2, 3, 4 y 50 procesos trans-cis-trans. Las gráficas aparecen en términos de las coordenadas x, y, z. Nótese que la distribución se concentra en el plano xy, es decir, los cromóforos tienden a distribuirse en el plano perpendicular al campo eléctrico del haz de bombeo.

En cuanto a la intensidad del haz de prueba transmitido, éste depende de la distribución de los cromóforos y de la relación geométrica que éstos guardan con respecto al plano de polarización del haz de prueba. En coordenadas cartesianas, el vector de campo eléctrico del haz de prueba puede escribirse como

$$\mathbf{E}_{probe} \left[\sin \theta' \cos \phi' \hat{x} + \sin \theta' \sin \phi' \hat{y} + \cos \theta' \hat{z} \right], \quad (3.1.C.6)$$

con θ' y ϕ' sus respectivos ángulos polar y azimutal. De manera análoga la distribución angular de los azocromóforos puede escribirse como

$$f_j(\theta, \phi) \left[\sin \theta \cos \phi \hat{x} + \sin \theta \sin \phi \hat{y} + \cos \theta \hat{z} \right], \quad (3.1.C.7)$$

y la suma del producto punto del vector campo eléctrico con respecto a cada uno de los azocromóforos es proporcional al porcentaje de la intensidad del haz de prueba que es susceptible de ser absorbida, es decir, que la intensidad del haz de prueba transmitido es posible escribirla como

$$I_{probe} T_j = I_{probe} - I_{probe} N_{trans} \sigma_{trans} \epsilon_{trans} \times \int_{\phi=-\pi}^{\phi=\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} f_j(\theta, \phi) \left[\frac{\sin^2 \theta \sin^2 \theta' \cos^2(\phi - \phi') + \cos^2 \theta \cos^2 \theta' + \frac{1}{2} \sin(2\theta) \sin(2\theta') \cos(\phi - \phi')}{2} \right] \sin \theta d\theta d\phi', \quad (3.1.C.8)$$

con I_{probe} la intensidad del haz de prueba, T_j la transmitividad óptica del material que contiene al sistema de N_{trans} cromóforos con una distribución angular $f_j(\theta, \phi)$. σ_{trans} es la sección eficaz de cada cromóforo y ϵ_{trans} su coeficiente de extinción correspondiente para la longitud de onda del haz de prueba. No está de más mencionar que el campo eléctrico del haz transmitido es ortogonal al campo eléctrico del haz absorbido.

Para el arreglo experimental con el que se trabajó, el ángulo θ' existente entre los planos de polarización del haz de bombeo y el haz de prueba es de $\frac{\pi}{4}$, mientras que el ángulo ϕ' es igual al ángulo que forman las direcciones de propagación de ambos haces, y también vale $\frac{\pi}{4}$. Considerando tales ángulos y $\tau=1$ (es decir, antes de que se inicie otro ciclo de fotoisomerización, todas las moléculas están en su estado trans), se obtienen valores como los que aparecen en la gráfica de la figura 3.1.C.4, donde el eje horizontal corresponde al número de veces que se repitió el proceso de fotoisomerización y el eje vertical corresponde al porcentaje de la intensidad del haz de prueba transmitido (T_j).

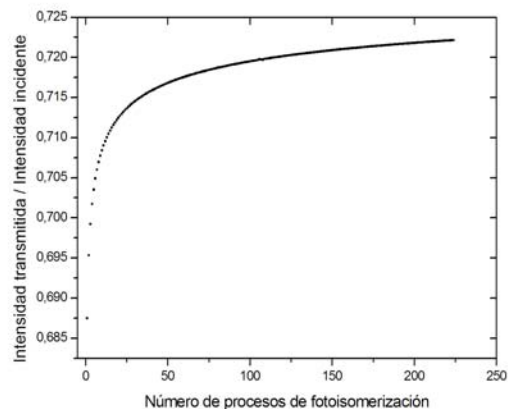


Figura 3.1.C.4 Valores típicos calculados para el porcentaje de la Intensidad del Haz de Prueba Transmitido como función del número de procesos trans-cis-trans.

Nótese que la gráfica es siempre creciente y tiende asintóticamente a un valor máximo del cociente máximo de la intensidad transmitida en relación a la intensidad incidente, dicho valor máximo debe ser menor que 1, y depende del medio en el que se encuentran los cromóforos, la concentración de éstos y la temperatura a la que se encuentra el material.

Es posible relacionar a los valores obtenidos de las ecuaciones 3.1.C.5 y 3.1.C.8 con los resultados experimentales a partir de las siguientes relaciones fenomenológicas

$$t = j\Delta t, \tag{3.1.C.9}$$

$$I = \kappa I_{probe} T_j, \tag{3.1.C.10}$$

con t el tiempo de incidencia del haz de bombeo, Δt un paso de integración, I la intensidad del haz de prueba transmitido, κ una constante de proporcionalidad que relaciona la señal que se obtiene del fotodiodo con la intensidad del haz transmitido, T_j la transmitividad óptica del material para cada ciclo j de fotoisomerización e I_{probe} la intensidad del haz de prueba incidente.

De esta manera, los datos experimentales son ajustados para cada material estudiado, empleando los parámetros de ajuste de la tabla siguiente

MUESTRA	Δt (s)	η_T	$\frac{I_{pump} \sigma_{transDR1} \eta_{trans \rightarrow cis} \lambda}{N_{DR1} hc}$	$N_{DR1} \sigma_{transDR1} \epsilon_{transDR1}$ (u.a.)
<i>BAD</i>	2.80	0.93	0.30	0.0079
<i>BAD</i> (recocida)	34.00	0.99	0.99	0.0086
<i>BELsI</i> (recocida)	7.00	0.98	0.95	0.6400
<i>BELsD</i>	18.00	0.97	0.75	0.0023
<i>BELsD</i> (recocida)	60.00	0.98	0.97	0.0080
<i>BELcD</i>	24.00	0.89	0.89	0.0022
<i>BELcD</i> (recocida)	29.00	0.92	0.92	0.0077

Tabla 3.1.C.1. Valores de los parámetros de ajuste empleados para ajustar los datos experimentales que se obtuvieron de cada una de las muestras.

Los ajustes a los datos experimentales se muestran explícitamente en las gráficas de la figura 3.1.C.5.

A partir de los datos de la tabla 3.1.C.1 se pueden observar diferencias entre el comportamiento de las muestras recocidas y aquellas que no recibieron tratamiento térmico, así como diferencias entre las muestras amorfas y las estructuradas.

Todos los parámetros de ajuste muestran un valor mayor en las muestras recocidas. El que Δt sea mayor implica una menor rapidez en la orientación de los cromóforos hacia el plano perpendicular al campo eléctrico del haz de bombeo, posiblemente debido a que los poros del SiO₂ reducen su tamaño tras el tratamiento térmico. Un aumento en el valor de η_T significa menos pérdidas en la orientación molecular debidas a efectos térmicos, también posiblemente debido a una reducción en el tamaño de los poros del material tras un recocido. Un incremento en el parámetro $\frac{I_{pump} \sigma_{transDR1} \eta_{trans \rightarrow cis} \lambda}{N_{DR1} hc}$ implica un incremento en

la eficiencia cuántica de fotoisomerización $\eta_{trans \rightarrow cis}$, considerando que I_{pump} es la misma para todas las mediciones experimentales y que la sección eficaz de las moléculas de DR1 es una constante; posiblemente la eliminación de los residuos de las reacciones sol-gel por medio del tratamiento térmico incluye la eliminación de residuos que pudieran inhibir las propiedades ópticas de las moléculas de DR1. Y un incremento en el parámetro $N_{DR1} \sigma_{transDR1} \epsilon_{transDR1}$ está relacionado con un incremento en el número de moléculas de DR1 ópticamente activas, suponiendo que la sección eficaz y el coeficiente de extinción de las moléculas de DR1 es constante; este incremento también es posible que se deba a la remoción de residuos de las reacciones sol-gel.

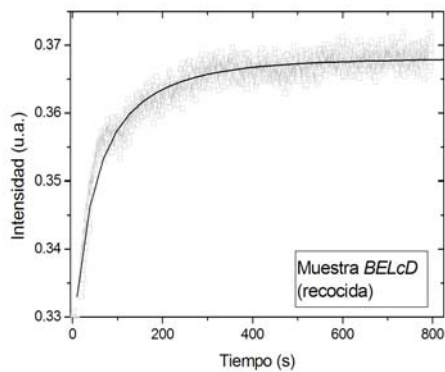
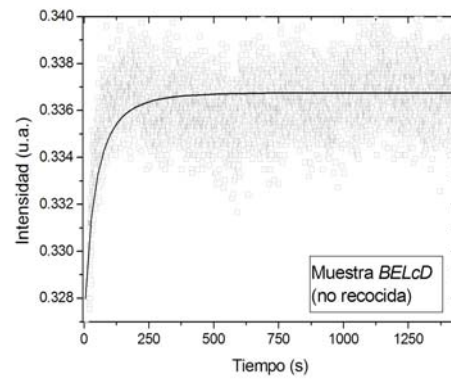
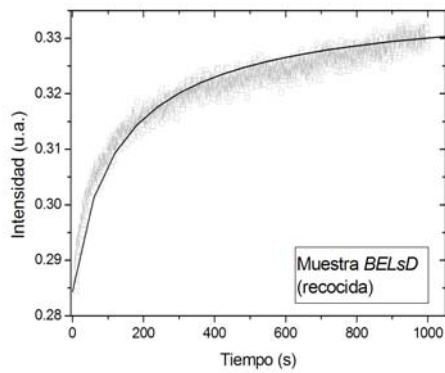
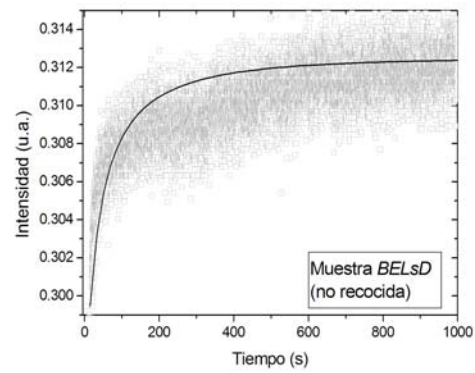
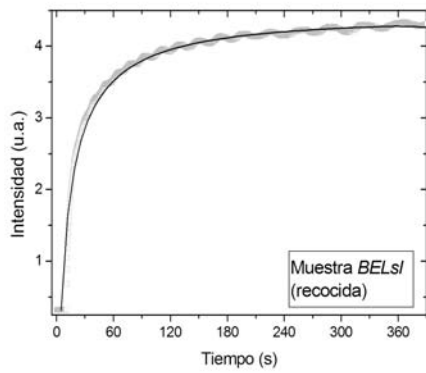
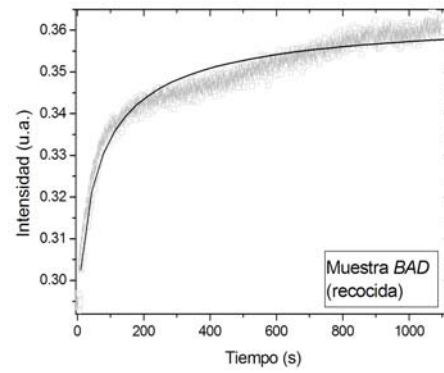
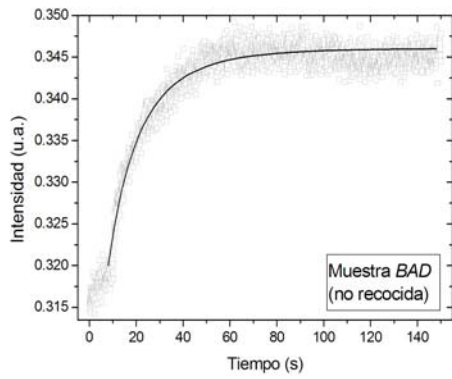


Figura 3.1.C.5 Ajuste a los datos experimentales obtenidos para cada una de las muestras estudiadas por birrefringencia fotoinducida. La línea continua en color negro es el ajuste, y los puntos en color gris son los datos experimentales.

Antes y después del recocido de las muestras dopadas, el parámetro Δt toma el valor más grande para las muestras que contienen CTAB y toma el valor menor para las muestras amorfas, lo que significa que las moléculas de DR1 se orientan más rápidamente en las muestras amorfas que en las estructuradas; y entre las muestras estructuradas, la orientación molecular más rápida se da en las películas de SDS, que son las de mayor d-spacing (véase sección 2.1.C). Es decir, que conforme las películas presentan más restricciones geométricas la orientación de las moléculas de DR1 es más lenta.

Antes y después del recocido de las muestras dopadas, η_T toma el menor valor para las muestras con CTAB, lo cual implica una alta desorientación térmica en este tipo de muestras, y en consecuencia una menor intensidad en la señal de birrefringencia. Todas las muestras dopadas incrementan su valor de η_T después del recocido, pero el mayor cambio ocurre en las películas amorfas, porque antes del tratamiento térmico su valor de η_T era menor que el de las películas con SDS y después del tratamiento térmico su valor de η_T resulta mayor al de todas las muestras, convirtiéndola en la muestra con mayor estabilidad térmica.

Antes del recocido, el parámetro $\frac{I_{pump}\sigma_{transDR1}\eta_{trans\rightarrow cis}\lambda}{N_{DR1}hc}$ tenía por valor máximo al

de las películas con CTAB y como valor mínimo al de las películas amorfas, lo cual implica que la eficiencia cuántica de fotoisomerización es mayor en las películas con CTAB, pero tras el recocido, todas las muestras incrementaron su eficiencia cuántica de fotoisomerización, convirtiéndose las muestras amorfas en aquellas con la mayor eficiencia, y quedándose las películas con CTAB como las muestras con la menor eficiencia.

En el caso del parámetro $N_{DR1}\sigma_{transDR1}\epsilon_{transDR1}$, su valor máximo lo presentaron las películas amorfas, y su valor mínimo fue exhibido por las películas con CTAB, tanto antes como después del tratamiento térmico. En todo los casos las muestras amorfas tuvieron el mayor número de moléculas de DR1 ópticamente activas, mientras las películas con CTAB presentaron la menor concentración de cromóforos ópticamente activos.

Por otra parte, las películas injertadas, que contienen SDS, mostraron valores de ajuste similares a los del resto de las películas con SDS, excepto en el caso del parámetro $N_{DR1}\sigma_{transDR1}\epsilon_{transDR1}$, para el cual las muestras injertadas mostraron el valor más grande, lo cual era de esperarse pues fueron sintetizadas con la mayor concentración de moléculas DR1.

Es necesario mencionar que de las gráficas de la figura 3.1.C.5 puede observarse que en algunas el nivel de señal-ruido es notable y que incluso la línea de ajuste puede no seguir completamente a los datos experimentales, pero esto es debido a las bajas concentraciones de azocromóforos empleadas en las películas, a mayor concentración de cromóforos la relación de señal-ruido debe disminuir y sería de esperar que la línea de ajuste se apegara más a los datos experimentales.

En resumen, los parámetros de ajuste muestran un comportamiento bastante regular para las muestras dopadas después de un tratamiento térmico: la fotoorientación más rápida se logra en las muestras amorfas (la más lenta en las muestras con CTAB), las muestras con la mayor eficiencia cuántica de fotoisomerización son las amorfas (las muestras con la menor eficiencia son las películas con CTAB), las muestras con la mayor estabilidad térmica son las amorfas (la peor estabilidad la presentan las muestras con CTAB) y las muestras con el mayor número de cromóforos activos son también las amorfas (el menor

número se obtiene para las muestras con CTAB). En general se obtuvo que a mayores restricciones geométricas, la velocidad de fotoorientación se vuelve menor, la eficiencia cuántica de fotoisomerización disminuye al igual que la estabilidad térmica y el número de cromóforos ópticamente activos.

Por último, es de destacarse que la fotoorientación de los azocromóforos da lugar a direcciones preferenciales dentro de las películas, sin embargo no provoca una no-centrosimetría que pueda dar lugar a una eficiente generación de segundo armónico por parte de las muestras. Aunque exhibe claramente que los cromóforos presentan movilidad dentro del material, esté o no esté estructurado, y que la estructura de la matriz inorgánica modifica la respuesta óptica de la película en su conjunto, es decir, que debe ser posible trabajar con materiales estructurados que presenten una eficiente generación de segundo armónico, en los que su estructura permita modificar su respuesta óptica no lineal.

3.1.D Generación de segundo armónico en muestras poliméricas

Las muestras *SHGAPT0*, *SHGAPT9*, *SHGAPT25*, *SHGELPT0*, *SHGELPT9* y *SHGELPT25* se estudiaron con la finalidad de determinar la viabilidad de obtener películas estructuradas de SiO₂ que exhiban propiedades ópticas no lineales de segundo orden. Se empleó al PMMA como parte de la matriz del material, pues en películas con PMMA y DR1 las propiedades ópticas no lineales de segundo orden son bien conocidas. La muestra *SHGAPT0* es la referencia, en relación a ésta, la muestra *SHGELPT0* genera luz armónica de menor intensidad, lo cual significa que de alguna manera el SDS inhibe la generación de segundo armónico, sin embargo, el material sí genera luz armónica, y en consecuencia la estructuración de una película a partir de surfactantes iónicos no resulta una limitante para la obtención de propiedades ópticas no lineales de segundo orden. Será interesante revisar la rapidez de orientación de los cromóforos en estos polímeros, de los que no existe información previa.

En general, las muestras sin surfactante muestran una mayor intensidad de luz armónica que las muestras estructuradas, al igual de lo que ocurre en las muestras *SHGAPT0* y *SHGELPT0*. En conclusión, el surfactante provoca cambios en la respuesta óptica no lineal del material, aunque habrá que estudiar si los cambios se deben principalmente a la interacción del surfactante con los cromóforos o al reordenamiento de la matriz.

Conforme se incrementa la cantidad de TEOS en el material se incrementa la cantidad de SiO₂, sigue existiendo generación de segundo armónico, pero disminuye la intensidad del haz generado, muy probablemente debido o a una disminución en la movilidad de los cromóforos [54] o a una separación de fase entre el PMMA y el SiO₂ [60], si la razón es cualquiera de estas dos posibilidades, basta optimizar la preparación de las muestras y el protocolo de la técnica corona para lograr películas estructuradas que contengan exclusivamente SiO₂ y que exhiban una eficiente generación de segundo armónico, materiales de los que no existen referencias en relación a sus aplicaciones en óptica no lineal de segundo orden, ni de la dinámica de orientación de sus cromóforos, ya sea por técnica corona, ya sea por fotoorientación.

4. CONCLUSIONES

El desarrollo de esta tesis siguió la siguiente línea de acción: síntesis de materiales, caracterización física de los materiales y modelación física de los resultados experimentales, con la modelación física se propone una nueva síntesis de materiales, una nueva caracterización y los resultados llevan a nueva modelación física, repitiéndose una y otra vez la misma línea de acción.

Se sintetizaron diversas películas de SiO₂ y/o de PMMA contaminadas con cromóforos DR1. A estas películas se les midió experimentalmente, como función del tiempo de orientación de los cromóforos: la absorbancia óptica, la intensidad de generación de segundo armónico y la birrefringencia fotoinducida.

Se propusieron modelos físicos inéditos para la descripción de la dinámica de orientación de los azocromóforos en las películas.

Se compararon los resultados teóricos con los resultados experimentales para el parámetro de orden, la generación de segundo armónico y la birrefringencia, obteniéndose una satisfactoria relación entre ambos.

Se observó que la rapidez de orientación es menor en las muestras amorfas que en las muestras estructuradas. De las películas estructuradas, las que tienen estructura hexagonal son las que exhiben una mayor rapidez de orientación de sus cromóforos.

Los resultados de birrefringencia exhiben que en las muestras de SiO₂ estructuradas los azocromóforos tienen la movilidad suficiente como para orientarse ante un estímulo externo.

Los resultados de generación de segundo armónico en materiales poliméricos muestran que las películas estructuradas con surfactantes iónicos pueden presentar propiedades ópticas no lineales de segundo orden.

En conclusión, es viable la preparación de películas estructuradas sol-gel de SiO₂ que presenten importantes propiedades ópticas no lineales de segundo orden, que potencialmente puedan servir para aplicaciones fotorrefractivas.

En la búsqueda de materiales que presenten importantes propiedades ópticas no lineales de segundo orden, es posible extender el trabajo expuesto en la presente tesis. Simplemente en el área de síntesis de materiales resulta interesante preparar películas con otros surfactantes, cromóforos y matrices. En el área de caracterización de los materiales sería interesante obtener más datos experimentales alrededor del parámetro de orden negativo, grabar información en las películas orientando los cromóforos de manera distinta en distintas regiones de la película, caracterizar otro de los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden o revisar los cambios en reflectancia y dispersión de las películas para distintas orientaciones moleculares. En el área de modelación física sería interesante estudiar, a partir de lo propuesto en esta tesis, la pérdida de orientación de los cromóforos, la orientación no centrosimétrica de cromóforos por medios exclusivamente ópticos, o la absorción óptica y la generación de segundo armónico ante luz de incidencia polarizada.

5. REFERENCIAS

- [1] F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy and A. Brun. *Chem. Mater.* **8** (1996) 312.
- [2] Frederic Chaumel, Hongwei Jiang, and Ashok Kakkar. *Chem. Mater.* **13** (2001) 3389.
- [3] Dong Hoon Choi, Woongi Jun, Kwang Yong Oh, Jae Hong Kim. *Polymer Bull.* **49** (2002) 173.
- [4] R. Raschellà, I.-G. Marino, P. P. Lottici, D. Bersani, A. Lorenzi, A. Montenero. *Opt. Mater.* **25** (2004) 419.
- [5] Bruno Darracq, Frédéric Chaput, Khalid Lahlil, Jean-Pierre Boilot, Yves Levy, Valérie Alain, Lionel Ventelon, Mireille Blanchard-Desce. *Opt. Mater.* **9** (1998) 265.
- [6] Po-Hou Sung and Tien-Fong Hsu. *Polymer.* **39** (1997) 1453.
- [7] Po-Hou Sung and Tien-Fong Hsu, Yi-Haur Ding and Adam Y. Wu. *Chem. Mater.* **10** (1998) 1642.
- [8] Hwan Kyu Kim, Su-Jin Kang and Sam-Kwon Choi, Yu-Hong Min and Choon-Sup Yoon. *Chem. Mater.* **11** (1999) 779.
- [9] Marcos Zayat and David Levy. *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 727.
- [10] Raffaella Raschellà, Iari-Gabriel Marino, Pier Paolo Lottici, Danilo Bersani, Guglielmina Gnappi, Andrea Lorenzi, Angelo Montenero. *J. Non-Cryst. Sol.* **345&346** (2004) 428.
- [11] Ging-Ho Hsiue, Rong-Ho Lee, and Ru-Jong Jeng. *Chem. Mater.* **9** (1997) 883.
- [12] D. Anastopoulos, G. Tsigaridas, P. Persephonis, V. Giannetas, I. Spiliopoulos, P. Karastatiris, J. Mikroyannidis. *Chem. Phys. Lett.* **390** (2004) 98.
- [13] A. W. Harper, S. S. H. Mao, Y. Ra, C. Zhang, J. Zhu, and L. R. Dalton, Sean Garner, Antao Chen, and William H. Steier. *Chem. Mater.* **11** (1999) 2886.
- [14] S. Brasselet and J. Zyss. *J. Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 257.
- [15] Larry R. Dalton, William H. Steier, Bruce H. Robinson, Chang Zhang, Albert Ren, Sean Garner, Antao Chen, Timothy Londergan, Lindsey Irwin, Brenden Carlson, Leonard Fifield, Gregory Phelan, Clint Kincaid, Joseph Amend and Alex Jen. *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1905.
- [16] Zouheir Sekkat. *Opt. Comm.* **229** (2004) 291.
- [17] A D Kiselev. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** (2002) 13417.
- [18] Thomas Garm Pedersen and Per Michael Johansen. *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 2470.
- [19] J. W. Wu. *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991) 142.
- [20] D. J. Binks, K. Khand, D. P. West. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 231.
- [21] Francesco Michelotti, Eric Toussaere. *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 5729.
- [22] I. G. Marino, D. Bersani, P. P. Lottici. *Opt. Mat.* **15** (2000) 175.
- [23] D. Apitz, P. M. Johansen. *J. Appl. Phys.* **97** (2005).
- [24] M. G. Kuzyk, R. C. Moore, and L. A. King. *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990) 64.
- [25] T. G. Pedersen, K. Jespersen, P. M. Johansen, J. Wyller. *J. Opt. Soc. Am. B* **19** (2002) 2622.
- [26] A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier and B. H. Robinson. *J. Opt. Soc. Am. B* **15** (1998) 329.
- [27] B. H. Robinson, L. R. Dalton. *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 4785.

- [28] J. A. Reyes-Esqueda, B. Darracq, J. García-Macedo, M. Canva, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, A. Brun, Y. Lévy. *Optics Comm.* **198** (2001) 207.
- [29] Jianye Wen and Garth L. Wilkes. *Chem. Mater.* **8** (1996) 1667.
- [30] J. A. García M., Guadalupe Valverde and Jeffrey I. Zink. *Langmuir* **19** (2003) 4411.
- [31] J. García M., G. Valverde, D. Cruz, A. Franco, J. I. Zink, and P. Minoofar. *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 2249.
- [32] Partha Dutta and Kankan Bhattacharyya. *J. Chem. Sci.* **116** (2004) 5.
- [33] R. Nagarajan. *Chem. Eng. Com.* **55** (1987) 251.
- [34] Dhaval A. Doshi, Alain Gibaud, Valerie Goletto, Mengcheng Lu, Henry Gerung, Benjamin Ocko, Sang M. Han, and C. Jeffrey Brinker. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11646.
- [35] L. D. Landau, B.G. Levich, *Acta Physiochim.* **17** (1942) 42.
- [36] Clément Sanchez and Bénédicte Lebeau. *Pure. Appl. Opt.* **5** (1996) 689.
- [37] Douglas A. Loy, Brigitta M. Baugher, Colleen R. Baugher, Duane A. Schneider, and Kamyar Rahimian. *Chem. Mater.* **12** (2000) 3624.
- [38] Wenyan Li, Sudipta Seal. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **8** (2004) 49. H. S. Nalwa. American Scientific Publishers.
- [39] Tomàs Pliska, Wook-Rae Cho, Joachim Meier, Anne-Claire Le Duff, Vincent Ricci, Akira Otomo, Michael Canva, and George I. Stegeman, Paul Raimond and François Kajzar. *J. Opt. Soc. Am. B* **17** (2000) 1554.
- [40] Won-Ho Lee, Minhaeng Cho, Seung-Joon Jeon, and Bong Rae Cho. *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 11033.
- [41] Schäfer F. P., *Dye Lasers, Topics in Applied Physics*, vol.1; Springer-Verlag, 1990, EUA, 1a edición.
- [42] Rainer Glaser, Grace Shiahuy Chen. *J. Comp. Chem.* **19** (1998) 1130.
- [43] J. Jens Wolff, Rüdiger Wortmann. *J. Prakt. Chem.* **340** (1998) 99.
- [44] Zuhail Sainudeen, Paresh Chandra Ray. *Int. J. Quantum. Chem.* **105** (2005) 348.
- [45] Tatsuya Fujino, Sergei Yu. Arzhantsev, and Tahei Tahara. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 8123.
- [46] Yomen Atassi, Jerome Chauvin, Jacques A. Delaire, Jean-Francois Delouis, Isabelle Fanton-Maltey and Keitaro Nakatani. *Pure & Appl. Chem.* **70** (1998) 2157.
- [47] P. N. Prasad, D. J. Williams. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: Wiley, 1991.
- [48] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*. New York: Benjamin, 1965.
- [49] A. V. Vannikov, A. D. Grishina, R. W. Rychwalski, A. T. Ponomarenko. *Russ. Chem. Rev.* **67** (1998) 451.
- [50] Michael Tiemann and Michael Fröba. *Chem. Mater.* **13** (2001) 3211.
- [51] Paschalis Alexandridis, Ulf Olsson, and Björn Lindman. *Langmuir* **14** (1998) 2627.
- [52] Po-Hou Sung, Shao-Ling Wu, Chien-Yang Lin. *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 2443.
- [53] R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, C. G. Wilson. *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990) 1239.
- [54] Zhanjia J. Hou, Liying Y. Liu, Lei Xu, Zhiling L. Xu, Wencheng C. Wang, and Fuming M. Li, Mingxin X. Ye. *Chem. Mater.* **11** (1999) 3177.
- [55] José A. Giacometti, Sergei Fedosov and Mauro M. Costa. *Brazilian J. Phys.* **29** (1999) 269.

- [56] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, and S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* **6** (1989) 733.
- [57] E. Kreyszig. "Introductory mathematical statistics: Principles and Methods". John Wiley & sons, New York, 1970.
- [58] J. A. Reyes-Esqueda, A. Franco, M. Bizarro, J. García-Macedo, M. Canva, B. Darracq, Y. Lévy, K. Lahlil, F. Chaput, J. P. Boilot. *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* **26** (2003) 1011.
- [59] Raffaella Raschellà, Iari-Gabriel Marino, Pier Paolo Lottici, and Danilo Bersani. *Opt. Lett.* **28** (2003) 2240.
- [60] E. J. A. Pope, M. Asami, and J. D. Mackenzie. *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1018