

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

**“GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO COMO FUNCIÓN DE LA  
TEMPERATURA EN PELÍCULAS SOL-GEL DE PMMA:DO3”**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A:  
JONATAN MENDOZA GUTIÉRREZ

DIRECTOR DE TESIS DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

2007



Facultad de Ciencias



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

*Quien ante el brillo de tus ojos caricia divina, puede no mas que sentirse atraído por el vórtice de estos, y al sentirse en ellos cree que ha alcanzado un trozo del cielo?*

*Quien ante tus labios, no sueña con tomar de estos tan solo un beso, y guardarlo como el mas cálido de sus recuerdos?*

*Quien ante el calor de tus manos no sueña con llevárselas al pacho para que le den calor a su marchito recuerdo?*

*Quien ante tu presencia puede no pensar que esta con una princesa, y ofrendarse así mismo, como la mas humilde de las ofrendas?*

*Quien puede no decirte lo bello que es tu rostro y soñar con la profundidad de tus ojos? tan solo dime quien puede no ser ... Quien?*

-----  
*no vasta con encontrar las palabras para y en el momento indicado, también hay que callar lo inadecuado en el momento adecuado.*  
-----

*Existen personas en el mundo; que hemos nacido amando a una sola persona, consecuentemente es poco probable que tropezar con ella, sí esa feliz casualidad te ha conseguido tal gracia, entonces; a pesar de todo, no habrás vivido en vano.*

-----  
*Todas las decisiones tienen un costo...  
incluso quien cree no tomar decisiones ha tomado una, esa.  
Las hay que uno debe tomar, y otras que a uno no le corresponde tomar.  
Sobre las primeras, hay que prestar la máxima atención,  
En las demás, sólo podemos jugar con las reglas que dejan las decisiones aquellas  
...aquellas que no te corresponde a ti tomar.*

-----  
*El poeta que pide a su amada  
le brinde la sonrisa  
de la tan esperada caricia  
de su palabra escrita*

*...esa es su melancolía  
espera en vano tu palabra escrita  
como quien espera a su princesita  
para regalarle aquella estrella  
que lozana tintinea, para ella*

*ese es tan sólo un enamorado  
un poeta ilusionado  
de su amor encadenado  
esperando en vano*

*ese es un poeta  
que pide a su amada  
un poco de sus palabras  
carisias para su alma.*

# ÍNDICE

	Página
<b>Resumen</b> .....	1
<b>I. Introducción</b> .....	2
<b>1. Marco Teórico</b>	4
1.1 Proceso sol-gel.....	5
1.1.1 Moléculas Push-Pull.....	9
1.1.2 Molécula de DO3.....	10
1.2.a Absorción óptica.....	11
1.2.b Parámetro de orden.....	15
1.3 Generación de Segundo Armónico.....	16
1.4 Modelo para la Generación de Segundo Armónico .....	18
<b>Objetivos</b> .....	25
<b>2. Técnicas experimentales</b>	26
2.1 Procedimiento experimental.....	27
2.2 Absorción óptica Experimental.....	28
2.3 Dinámica de la Orientación de los Cromóforos.....	29
2.4 Generación de Segundo Armónico.....	34
<b>3. Resultados, Análisis y Conclusiones</b> .....	36
3.1 Resultados, Análisis .....	37
3.1.a Absorción Óptica-Parámetro de Orden.....	38
3.1.b Segundo armónico .....	40
3.1.c Modelado .....	43
3.1.d Comparación SHG DO3 vs DR1.....	48
3.2 Conclusiones.....	51
<b>Referencias</b> .....	52

## Resumen

Esta tesis es el resultado de una serie de experimentos realizados en películas de PMMA dopadas con las moléculas orgánicas Disperse Orange 3 (DO3, un cromóforo ópticamente no lineal). Las películas fueron sintetizadas un proceso que si bien, no es análogo al proceso sol-gel, nos da muestras con características totalmente análogas, debido a que la matriz de SiO<sub>2</sub> es inorgánica, la de PMMA no lo es, estas fueron preparadas sobre sustratos de vidrio a través de la técnica conocida como recubrimiento por inmersión (*dip coating*).

Las moléculas dopantes proporcionan al material interesantes propiedades no-lineales, que requieren de la ruptura de la centro-simetría dentro de la película, es decir, la orientación de las moléculas dopantes en una dirección privilegiada dentro de la matriz. Esta orientación se consigue mediante el efecto corona. Debido a que la orientación de las moléculas al aplicar el campo eléctrico, depende de la movilidad que estas tengan dentro de la matriz, esto a su vez dependiente de parámetros como la interacción matriz-dopante, dipolo-dipolo de las moléculas dopantes, entre otros, las muestras de las películas presentan intensidad diferente de cero (medible), a temperatura ambiente.

La ruptura de la centro-simetría dentro de la película, afecta de manera importante varias de las propiedades físicas de esta, entre las que se encuentra el espectro de absorción óptica, gracias a lo cual es posible determinar al estado de polarización de la muestra (el grado de orientación de las moléculas dopantes). Para ello, antes y después de cada tratamiento (calentamiento de la muestra a la temperatura seleccionada y aplicación del campo corona) se procedía a obtener el espectro de absorción de la película a través de un espectrofotómetro.

Se midió la intensidad de la señal del segundo armónico *in situ*, que presentaba la película al incidir sobre ésta un haz láser de YAG:Nd, como función del tiempo de aplicación de un campo corona, a través de un fotomultiplicador, adquiriendo los datos en tiempo real mediante un osciloscopio, empleando el haz fundamental tal como lo emite el láser (con longitud de onda de 1064 nm), detectando la intensidad del haz de segundo armónico sin discriminar polarización alguna. Esto se realizó a temperaturas fijas entre la temperatura ambiente y 79°C. Con los datos obtenidos sobre el tiempo de saturación de la señal del segundo armónico, se midió la absorción óptica y con ello se calculó el parámetro de orden, parámetro importante para el ajuste de los datos experimentales, así como lo son el momento de inercia principal y el momento dipolar permanente de la molécula DO3, los cuales tras extensa búsqueda se encontraron en la poca literatura (artículos científicos) que existe sobre el estudio de las propiedades ópticas no-lineales de la molécula. Finalmente se ajustaron curvas a los datos experimentales y se compararon estos y los datos experimentales con películas de PMMA dopadas de DR1.

Se encontró un buen ajuste a la intensidad de la señal de segundo armónico a bajas altas temperaturas, según el rango de temperaturas tomado, además de que las muestras de PMMA:DO3 presentan generación del segundo armónico con mayor rapidez que las muestras de PMMA:DR1, pero estas presentan menor intensidad y exhiben señal a menor temperatura. Esto probablemente por el menor tamaño físico y momento dipolar del DO3. Se observa que el ajuste que se realizó a los datos es apropiado para temperaturas inferiores y superiores, mas no próximas, a lo que creemos son los indicios de la temperatura de transición vítrea para las muestras estudiadas, el cual se halla entre los 60 y 64° C, esto al estudiar los cambios de la intensidad de la señal del segundo armónico.

## I. INTRODUCCIÓN

Existe un fuerte interés en la investigación y el desarrollo de materiales que presentan propiedades ópticas no lineales para aplicaciones en óptica no lineal y opto- electrónica. Su utilización conjuntamente con diversas técnicas de óptica no lineal como son el mezclado de cuatro ondas degeneradas (Degenerate four-wave mixing, DFWM), conjugación de fase (optical phase conjugation, OPC) y acoplamiento de dos ondas (two-beam coupling, TBC) tiene un gran potencial en holografía dinámica, óptica correctiva computación óptica y en guías de ondas.

Los sistemas de nanopartículas semiconductoras o metálicas dispersas en matrices transparentes, presentan un alto comportamiento óptico no lineal y una rápida respuesta [1]. Los procesos de sol-gel, es uno de los procesos que permiten obtener matrices transparentes (vidrios, xerogeles u ormoceres) con la calidad óptica y distribución homogénea de los dopantes, necesarias para ser usados como dispositivos ópticos.

Antes de la década de 1990 los estudios acerca de las propiedades ópticas no lineales en materiales se centraban principalmente en cristales inorgánicos, sin embargo, la preparación de polímeros que presentan altas susceptibilidades dieléctricas de orden superior a la unidad renovaron el interés por el tema [2-5]. Esto ha hecho surgir el interés por el estudio de las propiedades ópticas no lineales en materiales dopados con moléculas orgánicas, entre los que destacan los materiales sol-gel, debido a que presentan gran estabilidad, son de relativa fácil preparación y presentan alta calidad óptica.

En particular, los estudios sobre las propiedades ópticas no lineales de segundo orden en los materiales sol-gel resultan de suma importancia, debido a su potencial empleo como materiales fotorrefractivos eficientes. Ésta propiedad los ubica como materiales promisorios para diversas aplicaciones tecnológicas en áreas como son el almacenamiento de información y la comunicación óptica.

Al estudiar estos materiales se ha buscado la optimización en su preparación, siendo estrategias recurrentes la incorporación de más de un tipo de moléculas orgánicas, la incorporación de enlaces químicos entre moléculas orgánicas y matrices inorgánicas, la modificación de los enlaces químicos en la matriz del material, o la incorporación de moléculas orgánicas con altos momentos dipolares y altas hiperpolarizabilidades.

Uno de los principales retos que existen con 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 resolver esto es necesario conocer a detalle los procesos moleculares que dan origen al comportamiento óptico no lineal de estos materiales. Existen reportados modelos físicos que describen la modificación de las propiedades ópticas de estos materiales ante estímulos externos, tales como la iluminación o la aplicación de un campo electrostático intenso, sin embargo, la mayoría de estos modelos adolecen de no proporcionar una relación directa entre la teoría y los datos experimentales o de relacionarlos a costa de la pérdida de información física del sistema.

Debemos reconocer que estos modelos sí exhiben fenómenos que necesariamente influyen en la respuesta óptica de los materiales, como son las interacciones matriz-cromóforo y las interacciones cromóforo-cromóforo [6-8].

En el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM se ha elaborado un modelo físico para estudiar la generación de segundo armónico en función del tiempo de orientación de las moléculas orgánicas en el material, lo que se logra a través de un campo corona aplicado a la muestra.

En esta tesis se estudiará la generación de segundo armónico en películas producidas con un proceso similar al conocido como sol-gel (matrices inorgánicas), sólo que para una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) con el cromóforo 4-(4-nitrophenylazo)anilina (DO3) (Disperse Orange 3), en función del tiempo de polarización y de la temperatura. Se ajustaran los datos experimentales con el modelo mencionado, el cual se encuentra basado en un oscilador armónico amortiguado, mostraremos que éste modelo puede ajustar la generación del segundo armónico para el azocromóforo DO3 de manera adecuada. Los resultados se compararán con los obtenidos para películas de PMMA dopados con DR1, las cuales fueron obtenidas por el mismo grupo y con el mismo procedimiento.

Se procederá a obtener la absorción óptica a un tiempo de polarización por efecto Corona, posteriormente se obtendrá la señal de generación de segundo armónico con un haz láser de YAG:Nd, mediante un equipo diseñado para ello, que se ilustra más adelante. Se procederá a seguir obteniendo estos datos para otras temperaturas y se polarizará hasta alcanzar la saturación de la señal del SHG, los que nos determina un tiempo para el cual se logra la orientación de las moléculas, lo cual podemos conocer a través de la absorción óptica. Para usar el modelo es necesario conocer el momento dipolar de la molécula de DO3, así como su momento de inercia rotacional.

Se realizó una búsqueda bibliográfica para obtener estos datos y se usará el programa Chem Draw para calcular aquellos que no fueron encontrados, como es el caso del momento de inercia. Esto se logra con Chem Draw al conocer la distribución espacial y las masas de los componentes de la molécula. Hasta el momento se ha encontrado un número reducido de artículos sobre el estudio de la molécula, que es lo que se esperaba al ser una molécula a la cual recientemente se le han comenzado a analizar sus propiedades, sobre todo aquellas que le confieren la propiedad de la generación de segundo armónico.

Alimentado el programa con los datos de la intensidad de generación de segundo armónico, se determinará si es posible hacer el ajuste planteado y se compararán los resultados con los que se han estado obteniendo para películas sol-gel de PMMA:DR1, donde DR1 no es más que la molécula; (N-ethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-4-(p-nitrophenylazo)aniline, mejor conocido como Disperse Red dye1 (DR1). Se obtendrán las conclusiones respectivas y perspectiva para futuros estudios.

CAPÍTULO 1.  
**MARCO TEORICO**



## 1.1 Proceso sol-gel

Un proceso, que en años pasados, ha alcanzado una gran relevancia en cerámicas y cristales, es la reacción SOL-GEL. Esta química produce una variedad de redes inorgánicas de silicio o precursores de monómeros de alcóxidos de metal. Aunque descubierto a finales de 1800 y estudiado más extensamente en la década de los 1930s, ha tenido un interés renovado desde los años setenta, cuando geles inorgánicos monolíticos se produjeron a temperaturas bajas y fueron convertidos en cristales sin usar una temperatura alta que funde el material [7-8].

Mediante esta técnica se pueden producir materiales inorgánicos homogéneos de óxido con propiedades deseables de dureza, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad y de resistencia térmica, a temperatura ambiente. Los usos específicos de sol-gel, produjeron materiales como cristales y cerámicas de varias formas que se derivan del estado de gel, es decir, los monolitos, las películas, las fibras, y polvos homogéneos. Muchas aplicaciones específicas incluyen la óptica, las películas protectoras y porosas, capas ópticas, aislantes de ventana, capas dieléctricas y electrónicas, los superconductores de alta temperatura, fibras de refuerzo y los catalizadores.

El proceso de sol-gel, implica la evolución de redes inorgánicas por la formación de una suspensión coloidal (sol) y gelación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). La figura 1.1.1 presenta un esquema de las rutas de este proceso.

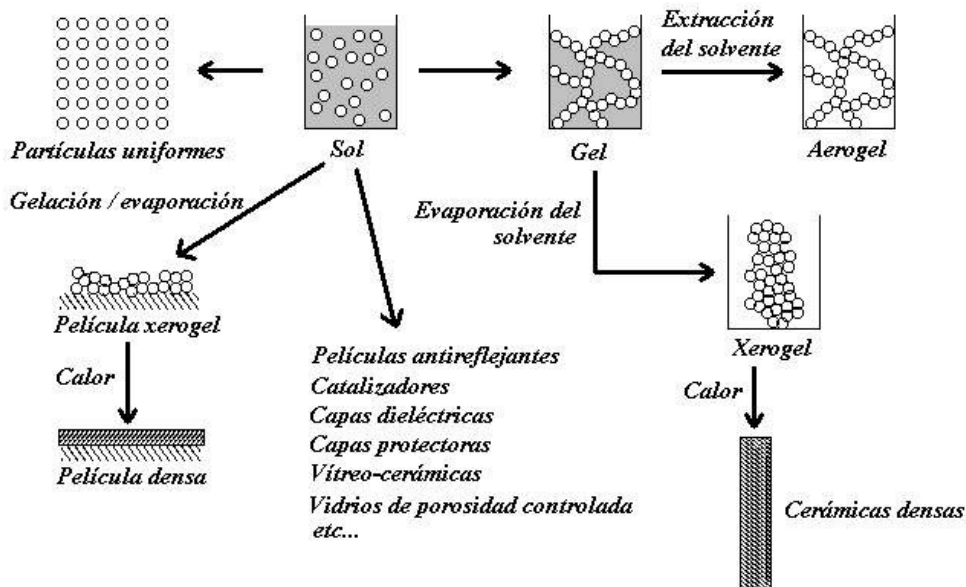


Figura 1.1.1 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel supera la preparación de sílica en vidrio tradicional debido a que es un método que se realiza a bajas temperaturas. Las moléculas biológicas tales como proteínas y enzimas pueden ser encapsuladas dentro de los poros y mantener su actividad [9]. Tales materiales tienen aplicaciones como biosensores. Otras clases de especies orgánicas u organometálicas pueden ser encapsuladas para producir materiales con las propiedades que se requieran [10]. Pueden prepararse muestras con una gran variedad de morfologías, como monolitos, películas, fibras y polvos. De estas opciones, las películas son las más importantes desde el punto de vista tecnológico [11].

Como su nombre indica, el proceso involucra la evolución de redes inorgánicas en una suspensión coloidal (pequeñas partículas suspendidas en un líquido), un *sol*, y la posterior *gelación* de este *sol*, lo cual lleva a la formación de una red tridimensional continua sólida en una fase líquida continua [12]. Recordemos que un *coloide* es una suspensión en la cual la fase suspendida es lo suficientemente pequeña como para que la interacción gravitacional se vuelva despreciable, y el panorama se vea dominado por interacciones de corto alcance como la atracción de van der Waals. El proceso sol-gel comienza usualmente con la preparación de una solución de silicatos, los cuales claramente son inorgánicos, para esta tesis se utilizara un proceso que si bien no es análogo al proceso sol-gel, nos da muestras con características totalmente análogas, debido a que la matriz de SiO<sub>2</sub> es inorgánica, la de PMMA no lo es.

Colocaremos la reacción para el caso de silicatos tan sólo para ilustrar el procedimiento y reacciones, sin embargo hay que aclarar que este no es el proceso por el cual se realizaron las películas de PMMA:DO3, sin embargo las características finales de las películas son muy similares, de ahí que se puedan comparar.

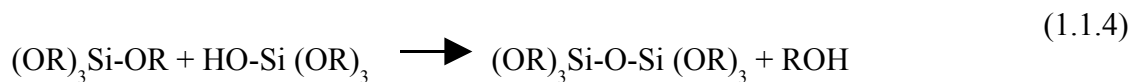
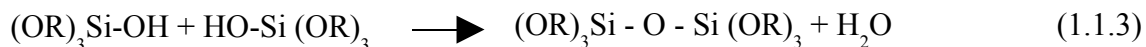
Los precursores de sílice usados normalmente son el *tetraetil ortosilicato* (TEOS) y el *tetrametil ortosilicato* (TMOS). Ambos se caracterizan por reaccionar rápidamente con agua. Esta reacción es llamada hidrólisis y es ilustrada por la siguiente ecuación:



Donde R representa un grupo *metil* o *etil*. Las especies parcialmente hidrolizadas de esta manera pueden ser representadas como Si(OR)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>. Cuando la cantidad de agua es suficiente, puede completarse la hidrolización de las especies Si(OR)<sub>4</sub>,



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, ejemplificada por las siguientes:



Es común utilizar etanol o metanol como solvente para los compuestos. Una cantidad apropiada de agua es añadida además para lograr la hidrólisis. La reacción es acelerada por la acción de catalizadores –bases o ácidos- como el ácido clorhídrico HCl.

La condensación puede formar moléculas cada vez más grandes a través del proceso de *polimerización*. Durante éste, los enlaces siloxanos Si-O-Si comienzan a formarse en cantidades cada vez mayores, dando como resultado un polímero. Un polímero es una gran molécula formada por cientos o miles de unidades, llamadas monómeros, que puedan realizar al menos dos enlaces. En principio, no hay límite para el tamaño de un polímero. Si alcanza dimensiones macroscópicas, de manera que se extienda a través del sol, se dice que la sustancia se ha transformado en un *gel*. El punto de gelación es el momento en que ésta molécula gigante es completada al formarse su último enlace. De este modo, un gel es una sustancia que consiste de un esqueleto sólido continuo (la red polimérica), que encierra una fase líquida (el agua y solvente restantes) también continua [13]. Eventualmente la fase líquida se evapora, al tiempo que reacciones de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros continúan en lo que se conoce como la etapa de *envejecimiento* del gel. Cuando la evaporación de la fase líquida se da bajo condiciones normales, la presión capilar causa un encogimiento de la red, originando un decremento importante en el volumen del material. El resultado es un gel seco conocido como *xerogel*, que suele tener un volumen reducido en un factor de 5 a 10 con respecto al gel húmedo original. Por el contrario, cuando el secado se lleva a cabo en condiciones supercríticas, de modo que no haya en ningún momento interface agua/vapor, el encogimiento es mínimo, obteniéndose un *aerogel*.

El método de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) es un proceso de formación continuo, mediante el cual grandes secciones del sustrato o superficie son cubiertas uniformemente. El proceso de *dip coating* se ha dividido en cinco fases, a saber: inmersión, extracción, depósito (acompañado usualmente de drenaje), drenaje y evaporación, éstas se muestran en la figura 1.1.2. En esta técnica es accionado un complejo mecanismo de autoensamblaje por evaporación inducida (*evaporation-induced self-assembly*), e implica procesos paralelos que compiten entre sí en un período de tiempo muy corto:

Evaporación del solvente (etanol / agua)

Auto-ensamblaje y segregación en escala de nanómetros de las fases orgánica e inorgánica.

Formación de una mesoestructura híbrida.

La reacción de hidrólisis / condensación, auxiliada por la evaporación de HCl, y difusión de agua dentro de la película delgada.

Las películas sol-gel preparadas por la técnica de *dip-coating* también siguen etapas similares a las del proceso sol-gel. Sin embargo, debido a que es un proceso de formación rápido del material sol-gel, las diferentes etapas se traslapan. La formación del sol a gel y luego a *xerogel* puede ser completada en 10 segundos.

El grosor de una película obtenida por *dip coating* depende de factores como la viscosidad del sol y la velocidad de extracción del sustrato. Del mismo modo, es posible controlar la microestructura de la película (porosidad, tamaño del poro, área superficial, etc.) al elegir precursores cuya ramificación, al formar redes poliméricas, sea de una cierta extensión y tamaño; las tasas relativas de evaporación y condensación del sol durante el depósito de la película interfieren también en estos parámetros.

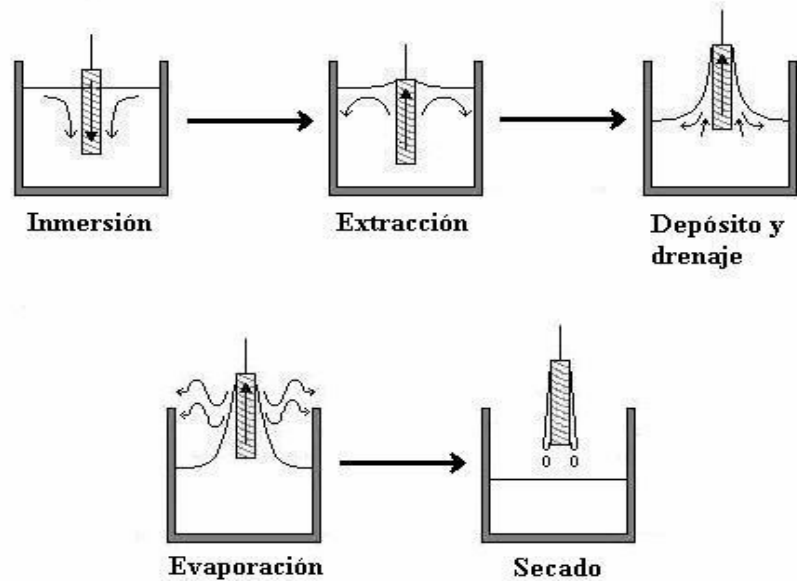


Figura 1.1.2 Preparación de películas por inmersión (*dip coating*)

La morfología de las películas delgadas no solo permite preparar materiales macroscópicos, nos permite que la química y la dinámica del proceso de ensamblaje se den en tiempo real debido a que los pasos implicados en la formación del material mesoestructurado están separados espacial y temporalmente. El punto inicial del proceso es una solución que contiene todos los componentes que se unen para formar el sólido final. Todos los pasos conducen al material final, incluyendo las reacciones de hidrólisis y condensación que forman la sílica, todo esto ocurre al depositarse la solución sobre el sustrato conforme este es extraído. Cuando el sustrato es extraído a una velocidad constante de la solución, la película que se forma estará homogéneamente distribuida.

Con ésta técnica (*dip coating*) se realizaron las películas de PMMA:DO3, donde la solución se forma a partir de la agregación de un disolvente como lo es el tetrahidrofurano (THF) a una cantidad de DO3, se agita la mezcla por medio de un agitador magnético, a temperatura ambiente, se agrega el PMMA y se agita por un tiempo similar. Las proporciones de estos influyen en alcanzar la viscosidad y fluidez adecuadas para la formación de las películas por inmersión (*dip coating*). Se dice que el material se encuentra “dopado” si las moléculas que se le han incorporado no presentan enlace alguno con la red polimérica (en este caso a las moléculas se les conoce como “huéspedes” del material o “dopantes” de éste). Posteriormente se realiza la evaporación del THF residual, es decir aquel que aun permanezca en el interior de la matriz, lo cual se logra al calentar la muestra en un horno y manteniendo tal temperatura, para el ulterior estudio de la generación del segundo armónico debido a la presencia de las moléculas dopantes (más información en el capítulo 2).

### 1.1.1 Moléculas Push-Pull

Las moléculas orgánicas han tomado importancia como dopantes de materiales, ya que al material lo proveen de propiedades ópticas y electrónicas interesantes, dándole una eficiencia en sus respuestas opto-electrónicas llegando a ser comparables con la de algunos cristales [14-22].

Las moléculas orgánicas más empleadas en propiedades ópticas y de transporte son aquellas que en su estructura presentan un sistema de enlaces dobles conjugados, es decir, que cada átomo del sistema conjugado presenta un enlace sencillo con otro átomo y a la vez un enlace doble con un átomo distinto del anterior. Este sistema de enlaces dobles conjugados  $\pi\sigma$  provee a la molécula de una estructura rígida, de manera que sus átomos se ubican en un solo plano. Los electrones involucrados en los enlaces que se ubican en el plano se conocen como electrones  $\sigma$ , mientras que los electrones cuyo enlace está fuera del plano se conocen como electrones  $\pi$ . Estos electrones  $\pi$  tienen la peculiaridad de encontrarse delocalizados a lo largo de toda la molécula, ya que se enlazan con los electrones de los átomos vecinos y su energía de enlace es pequeña [23-25].

Los electrones de los enlaces  $\pi$  contribuyen menos a la energía de unión de los átomos, lo cual les permite tener una distribución de probabilidad no bien definida, es decir, se haya en gran parte de la molécula con enlaces dobles conjugados.

Un dato más sobre los electrones  $\sigma$ , estos se concentran simétricamente a lo largo del eje que une a los átomos de la molécula, mientras que los electrones  $\pi$  se distribuyen alrededor de todos los átomos de carbono, y se convierten en los responsables de las corrientes eléctricas que se presentan a través de la molécula.

Dada la estructura rígida y la presencia de los electrones  $\pi$  en estas moléculas, suele considerarse un modelo semiclásico para describir sus propiedades ópticas y electrónicas más nobles. El modelo consiste en considerar un pozo de potencial infinito en el que se encuentran los electrones libres. La longitud del pozo corresponde a la longitud del sistema de enlaces dobles conjugados de la molécula, y se considera a los niveles energéticos permisibles a los electrones como los niveles de las moléculas. Así que la absorción y emisión de luz en el visible quedan descritas por los cambios de los electrones entre los niveles energéticos, y el ancho de las energías prohibidas a los electrones queda determinado por la longitud de la molécula. Este modelo describe a la mayoría de las moléculas que presentan un sistema de enlaces dobles conjugados, que mediante perturbaciones que se hacen al potencial local que “siente” un electrón, a través de la interacción del campo eléctrico que una onda electromagnética ejerce sobre los electrones  $\pi$  conforme la interacción aumenta de intensidad, los electrones  $\pi$  dejan de desplazarse sólo linealmente hacia la dirección del campo eléctrico, y la polarización deja de responder armónicamente, de hecho, el medio material emite una superposición de ondas armónicas. A partir del tipo de molécula de que se trate, la correspondencia entre el modelo y los valores experimentales se vuelven todavía mejor, [26].

### 1.1.2 Molécula DO3

El colorante que se estudia en esta tesis es el 4-(4-nitrophenylazo)anilina (DO3) (Disperse Orange 3), cuya fórmula estructural se muestra en la siguiente figura 1.1.2.1. Nótese que posee un sistema de enlaces dobles conjugados en su región central, que está formado por un par de anillos bencénicos y un grupo azo (-N=N-). En este sistema conjugado la molécula debe de presentar una estructura planar y una nube electrónica a lo largo de todo el plano, pero fuera de éste. Este sistema debe de ser el responsable de las propiedades ópticas para los azocromoforos DO3 (4-(4-nitrophenylazo)anilina (Disperse Orange 3)) y DR1 (((N-ethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-4-(p-nitro-phenylazo)aniline) Disperse Red dye 1) [19], [23], [27].

El grupo *azo* presenta dos configuraciones estables posibles, conocidas como *trans* y *cis*. Las diferencias entre las dos configuraciones es puramente geométrica, es decir, que se trata de los mismos átomos (isómeros) pero con ubicaciones espaciales distintas, para llevar una molécula de su estado *trans* a su estado *cis* y viceversa, hay que brindarle energía, que en particular puede tratarse de energía luminosa, y sí es así se dice que la molécula fotoisomeriza [19]. En particular, las moléculas DR1 y DO3 son moléculas que presenta isomerización así que puede tener dos configuraciones posibles, según sea la configuración del grupo *azo*, las cuales pueden ser reconocidas por las diferencias en el espectro de absorción que presenta cada una, esto último no forma parte del estudio realizado en esta tesis.

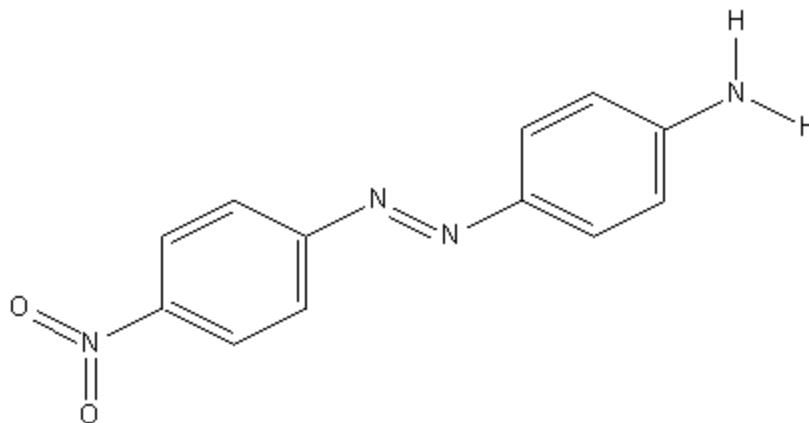


Figura 1.1.2.1 Estructura molecular del DO3  
4-(4-nitrophenylazo)anilina

En los extremos del sistema de enlaces dobles conjugados de moléculas de DO3, aparece otro grupo de átomos. En uno de los extremos aparece un grupo “donador” ( $NH_2$ ) de electrones, mientras que en el otro extremo aparece un grupo “aceptor” ( $NO_2$ ) de electrones. Las moléculas con este tipo de configuración *acceptor-enlaces dobles conjugados-donador* se conoce como molécula de empuje-jalón (push-pull) [28-31].

Las moléculas push-pull presentan un alto momento dipolar permanente a lo largo de su eje principal, debido a la presencia de grupos donador y aceptor, tal dipolo va del grupo donador al grupo aceptor. Además, a mayor longitud del sistema de enlaces dobles conjugados es mayor el momento dipolar de las moléculas. Sin embargo, para las distribuciones geométricas distintas de los enlaces dobles conjugados, el momento dipolar de la molécula es distinto. Así que la molécula DO3 tiene un momento dipolar distinto para cada configuración *cis* o *trans*.

Es posible convertir a un azocromóforo de su configuración “*trans*” a su configuración “*cis*” aportándole energía lumínica. 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. La transformación *cis-trans* es 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*”.

## 1.2.a Absorción Óptica

El fenómeno de absorción puede ser explicado de forma simple si se toma en cuenta la visión cuántica de la estructura de un material: los electrones en los átomos que lo constituyen pueden acceder a ciertos estados o niveles de energía discretos, determinados por la forma específica del átomo en cuestión. Al incidir radiación electromagnética sobre el sistema, los electrones que se encuentren en un estado de energía  $E_1$  pueden ser excitados al siguiente estado energético,  $E_2$ , si los fotones incidentes tienen una longitud de onda tal que  $E_2 - E_1 = hc/\lambda$  donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda de estos fotones. Así, un fotón excita un electrón llevándolo al estado  $E_2$ , siendo él mismo absorbido por el átomo para cumplir con la conservación de la energía. Cuando el modelo se extiende para describir el comportamiento de moléculas poliatómicas, las complicaciones necesarias hacen difícil un tratamiento tan simplificado.

La absorción de una solución aumenta cuando la atenuación del haz incidente que el espectrofotómetro le hace incidir, llega a ser más grande. La figura 1.2.1 ilustra este proceso. La absorción de una solución se mide en el laboratorio de la siguiente manera: se deposita la solución en un contenedor transparente o celda, y se hace incidir sobre ella un haz de determinada longitud de onda. Como lo muestra la figura 1.2.1, la reflexión ocurre en las dos interfaces aire/pared y en las otras dos interfaces pared/solución. La atenuación del haz puede ocurrir por dispersión debido a moléculas grandes y algunas veces porque las paredes del contenedor absorben. Para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por una solución es comparada con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contenga sólo el solvente que se está utilizando.

La absorción experimental se aproxima a la experimental mediante la siguiente ecuación:

$$O.D = \log (P_{\text{solvente}}/P_{\text{solución}}) \approx \log (I_1/I) \quad (1.2.1)$$

Donde  $I_1$  es la intensidad que transmite la muestra, e  $I$  la intensidad del haz incidente. Cuando sobre la superficie de un material dado incide radiación electromagnética, una parte es reflejada, mientras otra atraviesa el material y otra más es absorbida por él. El espectro de absorción es la región del espectro electromagnético que resulta absorbida, puede ser encontrado con ayuda de un espectrofotómetro, un aparato que mide la cantidad de luz absorbida por la sustancia en cuestión al ser iluminada con diferentes longitudes de onda.

Los estados admisibles de los electrones en el caso de moléculas orgánicas se han llamado; HOMO al estado de mayor energía que se encuentre ocupado por los electrones (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO al estado de menor energía que se halle desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Como los electrones llenan los estados en orden ascendente sin dejar uno sólo desocupado, HOMO se refiere al último estado que contiene electrones, y el LUMO no es más que el siguiente estado. Así, es claro que el primero corresponde a una energía menor que el segundo. Entonces, la radiación electromagnética incidente excita electrones haciéndolos pasar del estado HOMO al estado LUMO, proceso que se muestra esquemáticamente en la figura 1.2.1b; donde los fotones involucrados son absorbidos.

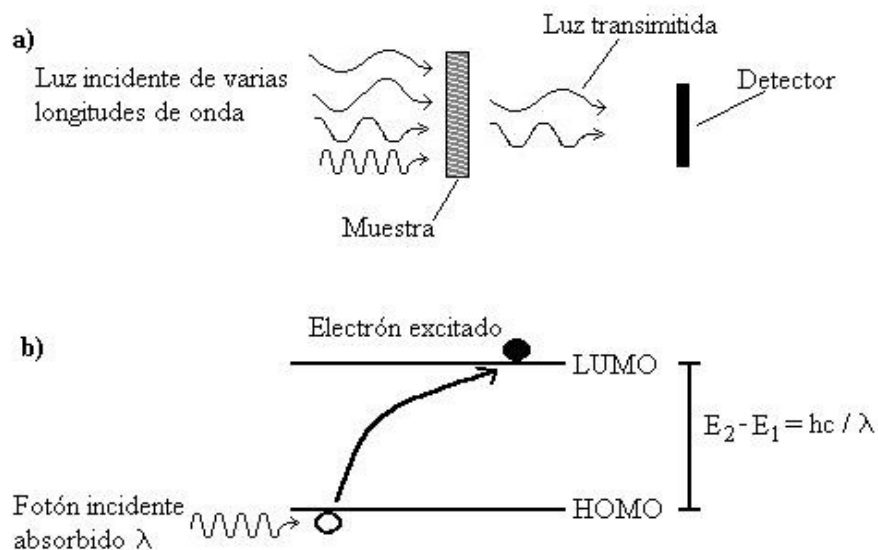


Figura 1.2.1. a) Un espectrofotómetro detecta la radiación electromagnética que atraviesa una muestra de un material determinado, infiriendo así las longitudes de onda que son absorbidas por él. b) La incidencia de luz sobre un material orgánico puede excitar los electrones en sus moléculas, llevándolos del nivel HOMO al nivel LUMO si la longitud de onda es tal que  $E_2 - E_1 = hc/\lambda$



Un espectro de absorción se presenta usualmente como una gráfica de *densidad óptica* (*O.D.*, también llamada *absorbancia*) vs *longitud de onda de la iluminación*. La densidad óptica es un parámetro cuyo significado puede aclararse al considerar el siguiente modelo para la absorción: Supóngase que una muestra de cierto material es iluminada con luz que, en su superficie, tiene una intensidad  $I_0$ . Parte de la luz es reflejada y parte transmitida a través de la muestra. La intensidad de la onda electromagnética incidente propagándose en el medio sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer [32-33], de acuerdo a la cual está dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.2.2)$$

Donde  $I_1 = I_0(1-R^2)$  (con  $R$  el coeficiente de reflexión del material) es la intensidad de la luz que logra penetrar en la muestra,  $d$  es la distancia recorrida por la onda electromagnética dentro de ella y  $\alpha(\lambda)$  es su *coeficiente de absorción óptica*. La razón entre la intensidad  $I_1$  que penetra en el material y la intensidad  $I$  que se observa después de recorrida una distancia  $d$  es un parámetro que revela la cantidad de luz absorbida por el objeto iluminado. La *densidad óptica* (*O.D.*) es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala. Puede entonces verse fácilmente que la densidad óptica está dada por:

$$O.D. = \log_{10} \left( \frac{I_1}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (1.2.3)$$

De manera que si se conoce el espesor  $d$  de la muestra estudiada, y se cuenta con un espectro en el cual se ha determinado la densidad óptica absorbida por ella, el coeficiente de absorción  $\alpha$  se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación 1.2.3;  $\alpha$  queda dado por:

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.2.4)$$

En la figura 1.2.2 aparece un espectro de absorción característico de una muestra de película de  $\text{SiO}_2$  dopada con DR1. Puesto que la película se halla sobre un sustrato de vidrio, el espectro muestra la absorbancia (*O.D.*) del sistema conjunto película-sustrato, y no puede obtenerse directamente el coeficiente de absorción de la película a partir del espectro de absorción. Por fortuna el problema es de fácil solución, a este espectro se le sustrae el espectro de la matriz, que para el caso de una película de  $\text{SiO}_2$  dopada con DR1, es el  $\text{SiO}_2$ . Algo muy similar ocurre para las películas de PMMA:DO3, sólo que en estas el espectro a extraer es el de PMMA.

En tanto la línea sólida en la figura 1.2.2 representa el espectro del sistema película-sustrato, la línea punteada representa el espectro de la matriz, en ausencia del dopante. Entonces, si se sustrae el segundo del primero, el resultado será la densidad óptica de el dopante. Una vez realizada esta operación puede aplicarse la ecuación (1.2.4), hallándose así el coeficiente de absorción  $\alpha$  para la longitud de onda de interés.

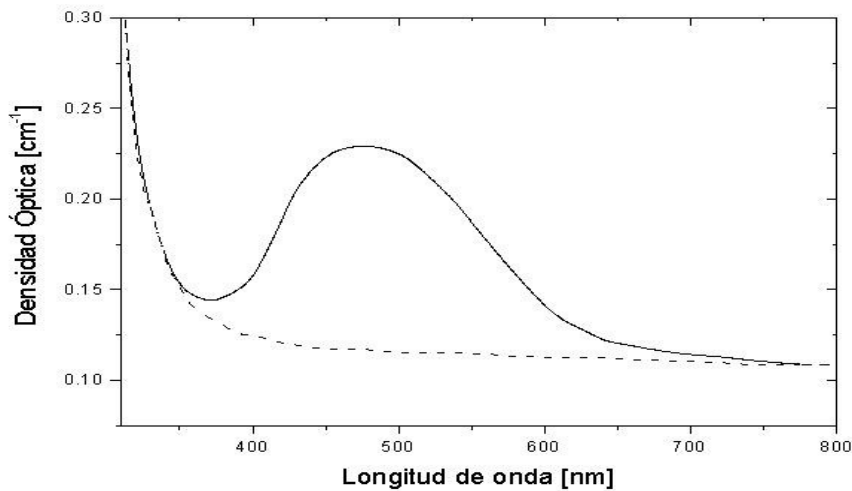


Figura 1.2.2 Espectro de absorción típico de una película de SiO<sub>2</sub> dopada con DR1, sobre un sustrato de vidrio. Las línea sólida es el espectro del sistema matriz dopante. La línea punteada es el espectro de la matriz (SiO<sub>2</sub>) [34]. Solo que el espectro de absorción para DO3, tiene una diferencia particular, la cual consta de un salto, o discontinuidad para la longitud de 430-433nm, la cual no es debida a un cambio de lampara, sino que parece ser debida a la cantidad de THF que fue añadida al PMMA al preparar la solución [38]. Para realizar el ajuste, procedemos a suavizar el espectro ajustando los dos extremos de la curva, de esta forma obtenemos una línea continua suave, la cual se asemeja a la forma de los espectros típicos de absorción para las películas de PMMA:DR1.

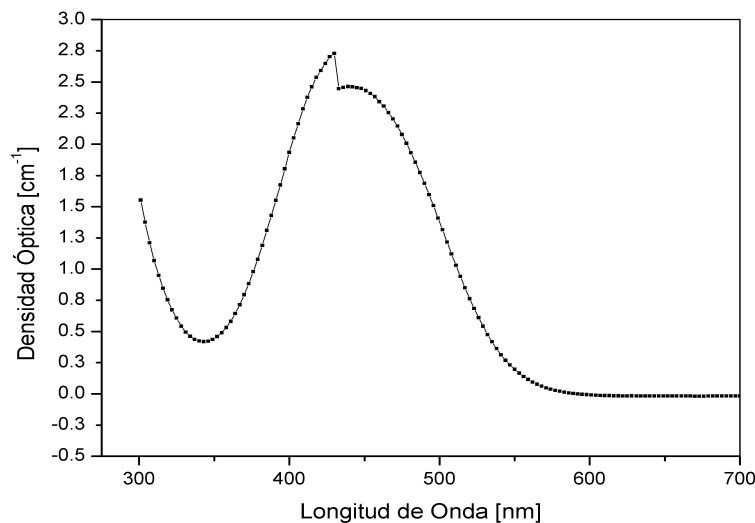


Figura 1.2.3 Espectro de absorción típico de una película de PMMA:DO3, sobre un sustrato de vidrio, notese la discontinuidad entre 430-433nm, el cual no es debido a un cambio de lampara en el espectrometro, sino a un fenomeno aun no entendido, el cual tiene que ver con la cantidad de THF (generación de segregados) con el cual se realizan las muestras, o por cambios en el pH de la solución precursora de la película, en ambos casos las propiedades ópticas no lineales del material resultan afectadas [35]. Después de suavizar la grafica se ajusta una línea suave, esta es el espectro del vidrio, al restar tales gráficas, obtenemos el espectro tan sólo de la película, la cual nos dara la información de la absorbancia al comparar el espectro de la película polarizada y sin polarizar, una vez que ha sido sustraído el espectro del sustrato a ambas gráficas.

## 1.2.b *Parámetro de orden*

A partir de los cambios en el espectro de absorción de las muestras, para distintos tiempos de polarización por efecto corona, se estudia la dinámica de orientación de los cromóforos. Aunque la técnica de absorción óptica no detecta si los cromóforos se orientan centro-simétrica o no centro-simétricamente, se espera que sea no centro-simétricamente, pues la orientación se realiza mediante la técnica corona, es decir por medio de la aplicación de un campo corona externo.

Para cada una de las muestras se tomó el espectro de absorción, de tal manera que el haz del espectrofotómetro incide en la cara principal de la película, paralelo a la normal de su superficie. El haz incidente es luz (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 la longitud de onda de 445 nm). Los espectros de las muestras se adquirieron por medio de un espectrofotómetro Milton Roy 5000.

Con la finalidad de relacionar a la absorbancia de la película con el ordenamiento de sus cromóforos inmersos en la matriz, se emplea el parámetro de orden  $\Phi$ . El parámetro de orden  $\Phi$  nos indica cual es la cantidad normalizada de cromóforos orientados en la misma dirección en que se hace incidir el haz de luz del espectrofotómetro, o bien del láser para la generación del segundo armónico de la muestra.

El parámetro de orden  $\Phi$  se calcula a partir de los valores máximos de los espectros de absorción de las muestras a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi(t) = 1 - \frac{O.D.(t)}{O.D.(t=0)}, \quad (1.2.5)$$

Donde  $O.D.(t)$  es la absorbancia de la película tras un tiempo  $t$  de aplicación del campo corona, y  $O.D.(t=0)$  es la absorbancia de la película antes de la aplicación del campo corona, cuando no existe, una no centro-simetría de la muestra, mas que la intrínseca, es decir sin la orientación de las moléculas dopantes, ésta es una manera usual de relacionar al parámetro de orden con la absorbancia [36].

### 1.3 Generación de Segundo Armónico

La generación de segundo armónico (por sus siglas en inglés, SHG) es un fenómeno descrito por la óptica no lineal, en la cual se considera que no existe una relación lineal entre la polarización de un medio y el campo eléctrico que la provoca, es decir, el medio no responde linealmente ante un campo eléctrico que lo altere. De hecho, la relación no lineal entre polarización y campo eléctrico se hace más evidente conforme el campo eléctrico es más intenso.

En general, la relación no lineal entre la polarización de un medio y el campo eléctrico que se le aplique puede escribirse como una serie de potencias del campo eléctrico, esto es:

$$P_I(t) = P_I^{(0)}(t) + \chi_{IJ}^{(1)}(t) E_J(t) + \chi_{IJK}^{(2)}(t) E_J(t) E_K(t) + \chi_{IJKL}^{(3)}(t) E_J(t) E_K(t) E_L(t) + \dots, \quad (1.3.1)$$

Donde sólo el segundo término corresponde a la parte lineal de la relación, aquí  $P_I$  es la respuesta del medio, a lo largo del eje coordenado  $I$ , ante la aplicación de un campo eléctrico  $E_J$ , a lo largo del eje coordenado  $J$ , es decir, es la polarización del medio;  $\chi_{IJ}^{(i)}$ , por su parte, se conoce como la susceptibilidad dieléctrica de orden  $i$  del medio, o bien hiperpolarizabilidad, y contiene toda la información física del medio y por lo tanto determina la forma en que se relacionan la polarización y el campo. Los fenómenos ópticos que resultan descritos al considerar al resto de los términos de la ecuación (1.4.1) son conocidos como fenómenos ópticos no lineales de orden  $i$ , donde  $i$  indica el término de la expansión en potencias que hubo de ser considerado. De la ecuación (1.4.1) se observa que para hacer evidentes los términos no lineales de orden cada vez mayor se requieren intensidades de campo eléctrico, también cada vez mayores.

En particular, la generación de segundo armónico es un fenómeno óptico no lineal de segundo orden. Sin embargo no es el único, tenemos que los efectos ópticos no lineales pueden ser clasificados dentro de dos grupos (por su importancia experimental):

Los efectos de segundo orden que son dependientes del primer término del tensor de hiperpolarizabilidad  $\chi_{IJ}^{(2)}$  y el efecto de tercer-orden que es dependiente del segundo término del tensor de hiperpolarizabilidad  $\chi_{IJK}^{(3)}$ , los efectos de ordenes mayores resultan difíciles de observar experimentalmente [39].

Nótese que si en la ecuación (1.4.1) se considera que todos los campos eléctricos actúan en una misma dirección y tienen la misma dependencia temporal, entonces se distinguen tanto términos de potencia par como términos de potencia impar. Los términos de potencia impar logran que la polarización preserve el sentido del campo eléctrico aplicado, en cambio los términos de potencia par siempre dan lugar a una polarización positiva, sea cual sea el sentido del campo eléctrico.

En otras palabras, un medio que no sea invariante ante la reversibilidad de coordenadas espaciales, un medio no centro-simétrico, es un medio que presenta susceptibilidades de orden par distintas de cero, y en consecuencia fenómenos ópticos no lineales de orden par. Un medio centro-simétrico no presenta susceptibilidades de orden par y en consecuencia sólo da lugar a fenómenos ópticos no lineales de orden impar.

La generación de segundo armónico requiere de un medio no centro-simétrico para hacerse evidente. Por ejemplo, un medio que contenga 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  $\pi$  principalmente, induciendo una polarización, si la interacción es de baja intensidad y armónica, la polarización sigue linealmente al campo y también lo sigue de manera armónica y con la misma frecuencia, pero conforme la interacción aumenta de intensidad los electrones  $\pi$  dejan de responder linealmente al campo eléctrico y la polarización deja de responder armónicamente y con la misma frecuencia, en cambio la polarización se convierte en una superposición de respuestas armónicas con distintas frecuencias (esto es como una serie de Fourier sobre la polarización que “siente” el electrón, el cual le hace radiar luz en estas frecuencias).

Considérese exclusivamente el término de segundo orden de la ecuación (1.4.1) para algún medio no centro-simétrico, considérese que dos ondas armónicas de distintas frecuencias le inciden. Ahora bien para ejemplificar esto tomemos; el caso unidimensional para la polarización de segundo orden  $P^{(2)}(t)$  para campos ópticos con frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , con amplitudes  $E_1$  y  $E_2$ , entonces:

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

Por lo que la polarización del medio resulta en la superposición de dos términos armónicos con frecuencias distintas: la suma y la diferencia de las frecuencias incidentes. En el caso en que las dos ondas incidentes tengan la misma frecuencia, entonces la polarización resulta en una superposición de un término armónico con el doble de la frecuencia incidente y un término de frecuencia cero (polarización estática). En caso de que una de las frecuencias incidentes fuera cero (campo d.c.) y la otra no, entonces se presenta efecto Pockels. En éste último el material no centro-simétrico radia luz con la misma frecuencia que aquella del campo óptico incidente, pero existe un cambio en el índice de refracción del material, el cual cambia linealmente con la magnitud del campo constante. En resumen, existen cinco posibles fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, a saber: suma de frecuencias ( $P(\omega_1 + \omega_2)$ ), diferencia de frecuencias ( $P(\omega_1 - \omega_2)$ ), generación de segundo armónico ( $P(2\omega)$ ), rectificación ( $P(\omega=0)$ ) y efecto Pockels ( $P(\omega_i)$ ).

En conclusión, la generación de segundo armónico es un fenómeno óptico no lineal de segundo orden que consiste en la conversión de un haz fundamental de frecuencia  $\omega$  en un haz armónico de frecuencia  $2\omega$ .

## 1.4 Modelo para la 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 y rígidas en estructura, por medio de un campo electrostático intenso, como puede ser el campo corona, el cual es utilizado en los experimentos que dieron lugar a esta tesis.

La condición de no centro-simetría convierte en parámetros importantes del sistema molecular para la Generación de Segundo Armónico a la constante de hiperpolarizabilidad molecular de segundo orden  $\beta_{ijk}$  y a la función de susceptibilidad de segundo orden  $\chi_{ijk}^{(2)}(t)$  (las letras minúsculas corresponden al sistema de referencia de 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:

$$p_i(t) = \mu_i^0 + \alpha_{ij} E_j(t) + \beta_{ijk} E_j(t) E_k(t) + \gamma_{ijkl} E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots, \quad (1.4.1)$$

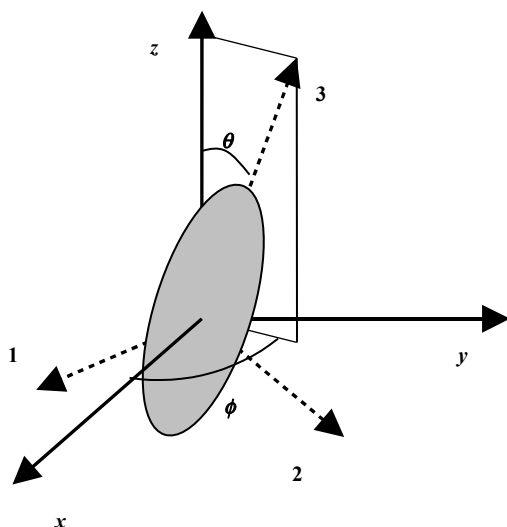
Con  $p_i$  la polarización microscópica a lo largo del eje  $i$  de la molécula,  $E_{j,k,l}(t)$ ... los campos eléctricos que actúan sobre la molécula a lo largo de los ejes moleculares  $j, k, l, \dots$ ,  $\mu_i^0$  es el momento dipolar permanente a lo largo del eje molecular  $i$ ,  $\alpha_{ij}$  es la polarizabilidad lineal de la molécula,  $\beta_{ijk}$  es la hiperpolarizabilidad molecular de segundo orden,  $\gamma_{ijkl}$  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:

$$P_I(t) = P_I^{(0)}(t) + \chi_{IJ}^{(1)}(t) E_J(t) + \chi_{IJK}^{(2)}(t) E_J(t) E_K(t) + \chi_{IJKL}^{(3)}(t) E_J(t) E_K(t) E_L(t) + \dots, \quad (1.4.2)$$

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,  $\chi_{IJK}^{(2)}(t)$  la función de susceptibilidad de segundo orden del sistema,  $\chi_{IJKL}^{(3)}(t)$  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 [39] lo establece. En la figura 1.4.1 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  $\theta$  y el azimutal  $\phi$  proporcionan la relación entre los sistemas de referencia.



*Figura 1.4.1 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.  $\theta$  es el ángulo polar, que forman los ejes 3 y z.  $\phi$  es el ángulo azimutal.*

La orientación macroscópica que sufre una molécula con simetría cilíndrica con un momento dipolar permanente a lo largo de su eje principal ( $\mu_3^0$ ), bajo la influencia de un campo electrostático externo aplicado a lo largo del eje z ( $E_z^0$ ), es bien descrito por el ángulo  $\theta$ , que es independiente del ángulo  $\phi$ . De hecho, el ángulo  $\theta$  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  $\theta$  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 (1.4.2) 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 ( $\beta_{333}$ ), sus polarizabilidades de segundo orden pueden ser escritas como:

$$p_3^{(2)}(t) = \beta_{333} E_J(t) \cos(3, J)(t) E_K(t) \cos(3, K)(t). \quad (1.4.3)$$

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

$$P_x^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t) \sin(3, x)(t) f(\Omega) d\Omega, \quad (1.4.4)$$

Donde  $N$  es el número de moléculas re-orientables,  $f(\Omega)$  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:  $\chi_{zx}^{(2)}(t) = \chi_{xy}^{(2)}(t) = \chi_{xz}^{(2)}(t) = \chi_{yz}^{(2)}(t)$ ,  $\chi_{zy}^{(2)}(t) = \chi_{yx}^{(2)}(t) = \chi_{yz}^{(2)}(t) = \chi_{xz}^{(2)}(t)$ ,  $\chi_{zx}^{(2)}(t) = \chi_{zy}^{(2)}(t) = \chi_{xy}^{(2)}(t) = \chi_{yx}^{(2)}(t)$ ,  $\chi_{zz}^{(2)}(t)$ . Para una mejor revisión de esto ver [26].

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 ( $I^\omega$ ) puede expresarse en términos de sus vectores de campo eléctrico como:

$$I^\omega = \frac{c\epsilon_0\pi}{2} \left\langle |E_x^\omega(t)|^2 + |E_y^\omega(t)|^2 + |E_z^\omega(t)|^2 \right\rangle, \quad (1.4.5)$$

Aquí los paréntesis “ $\langle \rangle$ ” se refieren al promedio temporal sobre un ciclo completo de la onda electromagnética,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\omega$  es la frecuencia temporal del haz fundamental.

La figura 1.4.2 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  $z$ .



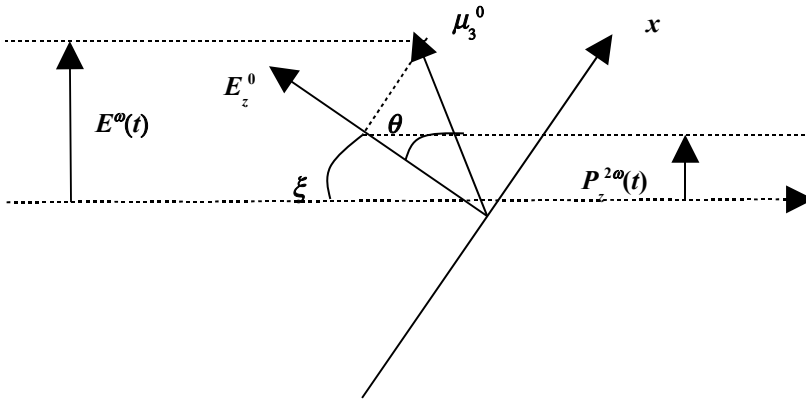


Figura 1.4.2 Relación existente entre las coordenadas microscópicas y macroscópicas. Se muestran los haces fundamental y armónico.  $\theta$  es el ángulo que forman el momento dipolar de un cromóforo ( $\mu_3^0$  a lo largo del eje 3) y el campo corona ( $E_z^0$  a lo largo del eje z).  $\xi$  es el 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.  $E^\omega$  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 tal forma que 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

$$I^{2\omega}(t) \propto \frac{c\epsilon_0\pi}{2} \left\langle |P_x^{(2)}(t)|^2 + |P_y^{(2)}(t)|^2 + |P_z^{(2)}(t)|^2 \right\rangle. \quad (1.4.6)$$

Si el material consta de un sistema de moléculas cilíndricas orientables, como ocurre en los materiales poliméricos dopados orgánicamente, entonces los componentes de la polarización macroscópica de segundo orden inducida ópticamente se pueden calcular, mas no es el propósito de este trabajo. Es posible obtener una expresión para la intensidad de la Generación de Segundo Armónico en éste tipo de materiales, como función del tiempo de polarización [38].

De [38] se tiene que la intensidad del haz generado depende fuertemente del arreglo geométrico de las moléculas cilíndricas en el material, y por ello es claro que la intensidad del haz generado también depende el ángulo de incidencia del haz fundamental.

La dependencia en el tiempo de polarización proviene de la dependencia en el tiempo de polarización del ángulo polar de cada molécula re-orientable del sistema. El cálculo de los promedios angulares de las moléculas no se obtiene de manera directa, debido a la dependencia implícita del tiempo de polarización [37]. Para calcularlos, se toma una aproximación; 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 sobre-amortiguado, incluso para ángulos iniciales grandes. La siguiente ecuación describe a tal oscilador:

$$\ddot{\theta} + 2\gamma \dot{\theta} + \omega^2 \theta = \frac{I_{33} E_d}{\mu_3^0}, \quad (1.4.7)$$

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,  $\omega$  se relaciona con el momento dipolar permanente ( $\mu_3^0$ ) 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 tal manera que el campo efectivo sobre las moléculas en la matriz puede calcularse con la siguiente expresión[38]:

$$\rho = 1 - \frac{A(t)}{A(t=0)} = 1 + \frac{3}{u^2} - \frac{3}{u} \text{Coth}(u); \quad u = \frac{\mu E}{k_B T}. \quad (1.4.8)$$

Este campo cambia según el tratamiento al cual fue sometida la muestra. Ahora bien, podemos relacionar el campo efectivo sobre la muestra con la frecuencia natural de oscilación de la siguiente manera:

$$\omega = \sqrt{\frac{\mu_3^0 E}{I_{33}}}. \quad (1.4.9)$$

Entonces el ángulo polar de un cromóforo es función del tiempo de polarización, y la 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:

$$f(\Omega) = e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))}, \quad (1.4.9)$$

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,  $\bar{\theta}(t) = g^{-1}(\langle g(\theta(t)) \rangle)$ .

De esa forma los promedios requeridos [38] pueden ser calculados numéricamente para cada tiempo de polarización, además como el tiempo de polarización se halla en un intervalo mucho mayor que el de un ciclo de la onda electromagnética, entonces el tiempo de polarización no se considera en el promedio temporal, por lo que tenemos:

$$\langle g(\theta(t)) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin\theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} g(\theta) d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin\theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} d\theta}, \quad (1.4.10.a)$$

$$\langle \cos\theta(t) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin\theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} \cos\theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin\theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} d\theta}, \quad (1.4.10.b)$$

$$\langle \cos^3\theta(t) \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin\theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} \cos^3\theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} 2\pi \sin\theta e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))} d\theta}. \quad (1.4.10.c)$$

Y con ello, se logra obtener una ecuación para la amplitud del SHG, tenemos:

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

Esta intensidad es proporcional al cuadrado del ángulo ( $\xi$ ) que la placa hace (donde se halla la muestra) respecto a un vector paralelo al haz, por un factor de ajuste sobre la amplitud del segundo armónico (A) (Capítulo 3), éste es un valor de ajuste y nos referimos a éste como; amplitud máxima del ajuste el cual se muestra en la sección 3 del presente trabajo. Por otro lado se puede considerar una fase sobre los ajustes, es decir un corrimiento en los valores de éstos sobre la coordenada tiempo, en general es un parámetro muy pequeño respecto al tiempo de saturación de la señal, por lo que no hacemos mayor referencia al respecto.

Las líneas de la figura 1.2.3 corresponden a los ajustes hechos a los datos experimentales. Las líneas se graficaron empleando la ecuación 3.1.B.11 [38]. Los parámetros de ajuste empleados para cada curva están listados en la tabla 1.2.1.

Como hemos dicho, se pueden hacer desplazamientos temporales en los ajustes, es decir, los ajustes obtenidos a través de la ecuación 3.1.B.11 para la intensidad del SHG, pueden ajustarse de mejor forma si son desplazados en relación a los datos experimentales en un pequeño factor temporal, lo cual probablemente se deba 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). Debe hacerse notar que para muestras de menor concentración de moléculas dopantes (cromóforos) estas tienen el mismo valor de desplazamiento temporal de los datos a los ajustes realizados con esta aproximación [38].

Ahora bien se observará si para diferentes temperaturas y tiempos de polarización, se puede ajustar una línea a los datos experimentales a través de la ecuación 3.1.B.11, esto para películas de PMMA dopadas con DO3 y se compara con los ajustes que el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM ha realizado para películas de PMMA dopadas con el colorante DR1, es claro que al tratarse de moléculas diferentes los parámetros como; momento dipolar permanente y momento de Inercia principal, son diferentes. Así como las temperaturas a las cuales se realizó el estudio.

En resumen tenemos; que se requiere de la no-centro-simetría del material, lo cual se logra bajo la acción de un campo corona externo constante, además una polarizabilidad molecular de segundo orden de gran “magnitud” constante, una matriz no opaca ante la radiación que absorba y emitan las moléculas dopantes que se encuentren en su interior, las cuales deben poseer un momento dipolar “permanente” y un momento de inercia principal también constante. Es decir se requieren de moléculas rígidas cuyos enlaces sean  $\sigma$ , los cuales le confieren rigidez aún ante fuerzas y torques debido a la orientación producida por el campo corona externo, una polarización espontánea y susceptibilidades no lineales dependientes del tiempo de polarización debido a la distribución que se tiene sobre los ángulos a los cuales se hallan las moléculas respecto a la orientación del campo corona, también requerimos que las interacciones entre los momentos dipolares de las moléculas dopantes sean despreciables, así como las interacciones dipolos-interfaces, en comparación con la interacción campo-momento dipolar permanente.

Se considera un campo efectivo el cual se calcula según el campo externo (Campo Corona), la distribución de las moléculas dopantes, cuya función de distribución se supone sigue la estadística de Boltzmann, pequeñas interacciones dipolo-dipolo entre estas últimas, además se supone una aproximación a segundo orden sobre la dinámica de cada cromóforo en la matriz (a través del parámetro de orden  $\phi$ ), debido al campo electrostático efectivo que siente cada molécula, es decir, la dinámica de estos se supone se ajusta a un movimiento de oscilador armónico amortiguado, incluso para ángulos iniciales “grandes”, y condiciones iniciales sobre la distribución molecular dependiente de la energía térmica promedio del medio (matriz).

## Objetivos

Los Obejetivos perseguidos durante la realización de éste trabajo fueron:

- Estudiar la intensidad de la señal del segundo armónico, de las películas de PMMA:DO3, tras la ruptura de la centro-simetría del material por medio de la aplicación de un campo electrico externo (campo corona), *in situ* (que presenta la película al incidir sobre ésta un haz láser de YAG:Nd) como función del tiempo de aplicación de un campo corona, como función de la temperatura, esto es, para temperaturas fijas entre la temperatura ambiente y en este caso 79°C.
- Detemira el estado de polarización de las moléculas dopantes, para tiempos en los cuales la intensidad de la señal del segundo armónico de las muestras de PMMA:DO3 se ha saturado, es decir, una medida de alineamiento de las moléculas dopantes en una matriz de PMMA, como resultado de la aplicación de un campo eléctrico de polarización (campo corona), por medio de la tecnica de absorción óptica se determina el estado de polarización..
- Ajuste y comparación entre los datos experimentales y los ajustes a realizar con el programa que modela la intensidad de la señal del segundo armónico desarrollado por el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM, cuya base es el comportamiento del oscilador armónico.
- Finalmente se busca comparar los ajustes y los datos experimentales para películas de PMMA:DO3 y PMMA:DR1, estas últimas (PMMA:DR1) realizadas por el mismo grupo, así como los datos y ajustes de esta

**CAPÍTULO 2.**  
**TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

## 2.1 Procedimiento experimental

Los experimentos realizados se han hecho con la finalidad de observar la generación de segundo armónico como función de la temperatura y el tiempo de polarización, para ello:

Se preparó, por un proceso similar al proceso solgel las películas de PMMA:DO3 (una matriz orgánica). El cual consiste en realizar con la técnica *dip coating* las películas de PMMA:DO3, estas se obtienen a partir de la solución que se tiene a partir de la agregación de un disolvente como lo es el tetrahidrofurano (THF) a una cantidad de (4-(4-nitrophenylazo)anilina (Disperse Orange 3)) DO3, se agitan magnéticamente por espacio de 15 minutos a temperatura ambiente, posteriormente se agrega el polimetilmetacrilato (PMMA) agitando por medio de un agitador magnético un tiempo similar. Las proporciones de estos influyen en alcanzar la viscosidad y fluidez adecuadas, para la formación de la película por la técnica de inmersión (*dip coating*), la cual se realizó con una velocidad de extracción de 20 cm/min. Se dice que el material está “dopado” si las moléculas que se le han incorporado no presentan enlace alguno con la red polimérica (en este caso a las moléculas se les conoce como “huéspedes” del material o “dopante”), en este caso el material dopante no es más que el DO3. Posteriormente se realiza la evaporación del THF residual, aquel que haya quedado en los poros que forma la matriz (se dice poros a los huecos que resultan en la matriz y estos tienen escalas manométricas), es decir aquel que aun permanezca en el interior de la matriz, lo cual se logra al calentar la muestra en un horno a 60°C por espacio de cuatro horas. Posteriormente se realiza el estudio de la generación del segundo armónico debido a la presencia de las moléculas de DO3. Esta serie de películas de PMMA dopadas con el colorante DO3 (PMMA:DO3), han sido colocadas en un sustrato de SiO<sub>2</sub>, las cuales cuentan con el recubrimiento de la película de PMMA:DO3 en tan sólo una de sus caras.

La finalidad de esto es la obtención de los datos de SHG, para películas de PMMA dopadas con el colorante DO3, posteriormente se les ajustará una línea a través del modelo de bases físicas realizado el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM, el cual ajusta una línea a la gráfica de los datos experimentales para la generación de segundo armónico de las películas de PMMA dopadas con el colorante DO3, además se compararán estos ajustes con los obtenidos por éste mismo grupo, para películas de PMMA dopadas con el colorante DR1, esto para saber cuán bueno es el modelo propuesto, este tiene la finalidad de tratar de entender la naturaleza del fenómeno de la generación del segundo armónico (SHG) en películas realizadas por medio de la técnica de *dip coating* dopadas con colorantes que presentan un momento dipolar permanente y un momento de inercia principal, además, claro está de las propiedades ópticas no lineales.

## 2.2 Absorción Óptica Experimental

Las moléculas que poseen enlaces dobles conjugados, como es el caso de la molécula DO3, presentan enlaces rígidos entre sus átomos, brindándole una estructura plana a la molécula, los electrones  $\pi$  que se ubican fuera del plano determinado por los átomos de la molécula, pero distribuidos a lo largo de toda la molécula, son los responsables de la absorción óptica de la molécula en la región visible del espectro electromagnético. Lo cual aprovecharemos para conocer, a través del parámetro de orden; cuan ordenadas se hayan las moléculas cuando tienen movilidad debido a su energía cinética y un campo corona externo aplicado.

La medición experimental que se hace sobre las películas es macroscópica, es decir, se mide la absorbancia en todo el material. Para medir la absorbancia de las películas se empleó un espectrofotómetro Thermo Spectronic Génesis 2. El Génesis 2 cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, dos lámparas para iluminación en el intervalo de longitudes de onda de los 300 nm a los 700 nm y un fotodetector para determinar las que logran pasar a través de una muestra del material de interés, colocada en uno de los portamuestras (ver figura 2.2.1).

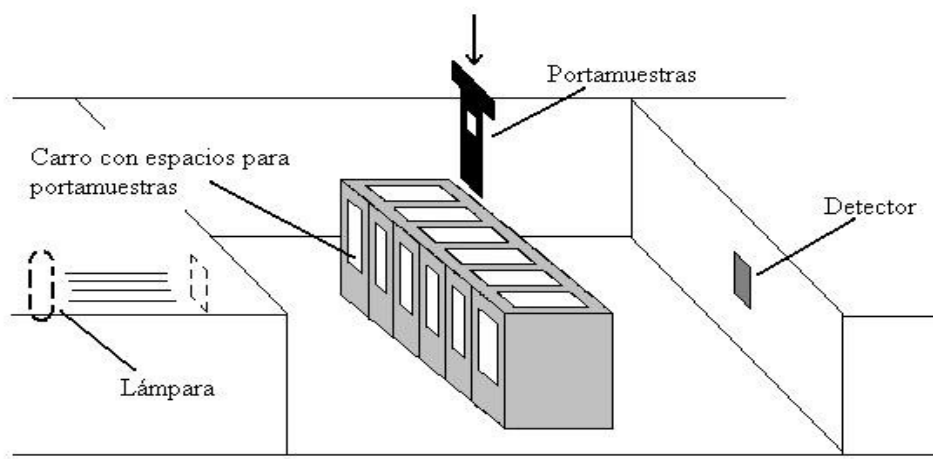


Figura 2.2.1 Esquema del espectrofotómetro Milton Roy Génesis PC2. La muestra es colocada en el portamuestras y este en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite luz en las longitudes de onda deseadas y el detector en el otro extremo registra la radiación que no ha sido absorbida



Los portamuestras son pequeñas piezas de cartoncillo negro con un orificio cuadrado en el centro de  $0.25\text{cm}^2$ . La muestra (en el presente caso, la película que se encuentra en sustrato de  $\text{SiO}_2$ ) se fija sobre el cartoncillo de modo que el orificio se centre en el área de interés, la cual es el lugar donde la punta metálica del campo corona externo señalaba. El portamuestras es entonces colocado en su lugar en el carro con espacios para portamuestras y se procede a tomar el espectro de absorción.

El software que controla el aparato solicita se tome un espectro de referencia. Para la referencia se utilizó un sustrato limpio de  $\text{SiO}_2$ , esta referencia se toma en uno de los espacios vacíos del carro, y una vez obtenida, se procede a obtener el espectro de absorción de la película.

Es de hacer notar que la polarización del material se debe exclusivamente a la aplicación del campo de polarización (campo corona) sobre la muestra, y no al campo eléctrico de la luz con que se ilumina el material o bien al campo debido a las cargas libres del medio. Y que el análisis de la absorción óptica se realiza para luz no polarizada y sin considerar pérdidas por reflexión en las interfaces.

## 2.3 Dinámica de la orientación de los cromóforos

### Técnica corona

Es posible ordenar no centro-simétricamente 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, como es el caso de la molécula DO3, se distinguen por poseer un momento dipolar permanente, además de rigidez, así que la aplicación de un campo electrostático intenso sobre de ellas usualmente las orienta en la dirección del campo, sin deformarlas, siempre y cuando la molécula tengan la movilidad suficiente en la matriz, que en este caso es un matriz de PMMA.

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-centro-simétrico.

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 1.2 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 es una variable).

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.

El campo electrostático es perpendicular a la placa de cobre, así que prácticamente mantiene la misma dirección en toda la película, perpendicular a su cara principal en la región más próxima a esta. El Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM tras probar diversas geometrías, corroboró que la mejor forma de obtener campos eléctricos intensos, con geometrías que permitieran enfocar un láser en el experimento *in situ*, fue por medio de un campo corona, y este a su vez a través de una punta metálica de punta fina como electrodo, así que esta geometría y técnica corona fue utilizada en este trabajo.

Adicionalmente, el campo electrostático ioniza al aire que rodea a la película, por lo que sobre ésta se depositan iones que refuerzan el campo que sienten los cromóforos de la película, pero tal carga genera un campo eléctrico despreciable con respecto al campo corona externo [38].

La figura 2.3.1.1 (siguiente figura) muestra esquemáticamente el arreglo experimental para la polarización de películas por efecto corona.

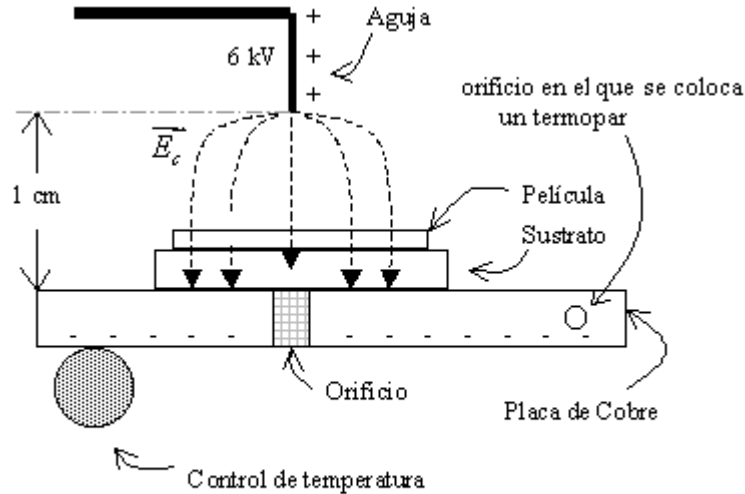


Figura 2.3.1.1 Diagrama esquemático de un arreglo experimental de orientación de cromóforos por medio de la técnica corona.  $\overline{E}_c$  Es el campo corona generado entre los electrodos.

La manera en que se emplea el campo corona para orientar no centro-simétricamente a los cromóforos de las películas es la siguiente: primero se les da movilidad a los cromóforos (se lleva a la temperatura a estudiar), posteriormente se orientan no-centro-simétricamente los cromóforos en dirección perpendicular a la cara de la película (se aplica el campo electrostático durante el tiempo que se requiera), 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 2.3.1.2 muestra esquemáticamente el comportamiento de los cromóforos dentro de la película para una temperatura dada. Hay que hacer notar que la temperatura a la cual se encuentra la película es inferior a aquella a la cual se haya la platina, esto debido a los procesos de difusión con el medio y difusión con el sustrato y este a su vez con la placa de cobre, (ésta última es a la cual se le ha regulado su temperatura). Pero ello no impide que se observen fenómenos de orientación de las moléculas dopantes, los experimentos así lo indican, además de una respuesta a cambios de temperatura (movilidad de las moléculas dopantes), de tal forma que a pesar de no tener una calibración sobre la temperatura de la platina y la temperatura de la película PMMA:DO3 pueden y se hacen las mediciones de la intensidad del SHG como función de la temperatura, que es la razón del presente trabajo.

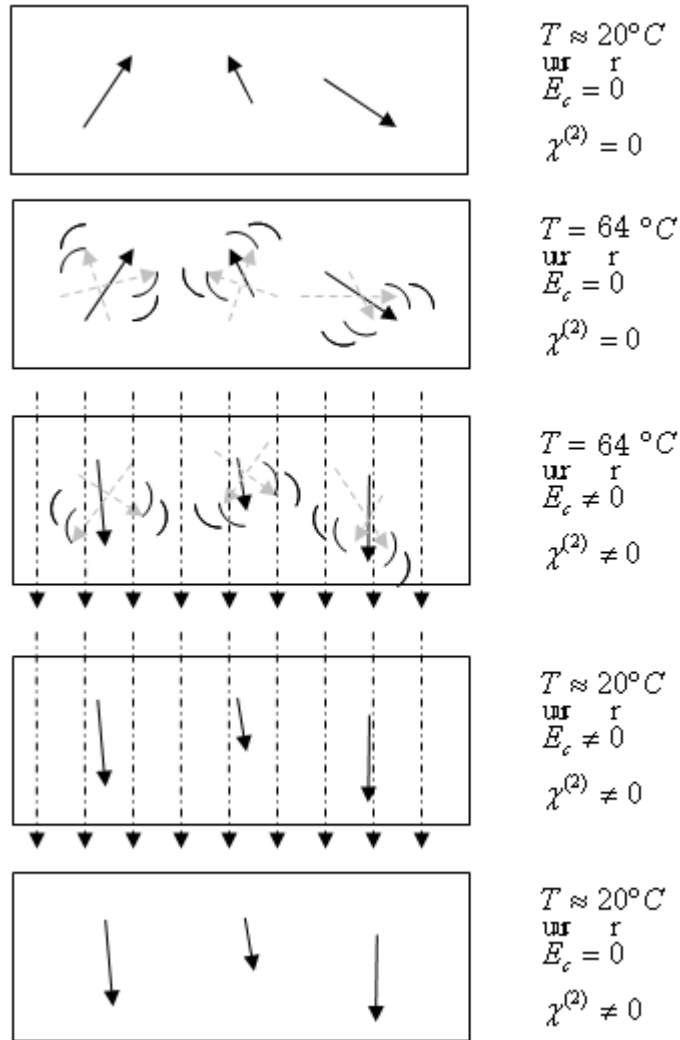


Figura 2.3.1.2 Esquema de la orientación de los cromóforos en una película sol-gel durante la aplicación de la técnica corona. Las flechas representan al momento dipolar permanente de los cromóforos.  $\chi^{(2)}$  es la susceptibilidad dieléctrica de segundo orden, que toma valores distintos de cero exclusivamente para cuando existe una orientación no centro-simétrica de los cromóforos.

La preparación de las películas sol-gel no ordena a las moléculas orgánicas en dirección preferencial, por lo que es necesario ordenarlas por otra vía una vez que el material esté formado. La manera en la cuales se suelen orientar a las moléculas de las películas antes mencionadas es por el método de polarización. Esta técnica consiste en aplicar un campo eléctrico intenso de forma paralela a la película, de tal manera que las moléculas tiendan alinear su momento dipolar con el campo aplicado.

El dispositivo utilizado para la polarización consiste en una placa metálica que esta unida a una resistencia calefactora con cual se estabiliza la temperatura, al ser este uno de los parametros, se analizaran temperaturas como; tamperatuar ambiente y, de 60°C hasta los 79°C con incrementos de 5°C. Las muestras son calentadas con la finalidad de aumetar la movilidad de las moléculas en la película (esta no se debe exeder 120 °C para evitar dañar las moléculas orgánicas), sin embargo nuestro rango de temperaturas se encuentra por debajo de ese valor. Este dispositivo también cuenta con una fuente de alto voltaje que se utiliza para aplicar el campo eléctrico sobre la muestra, el cual se encuentra controlado por un variack.

Una vez colocada la muestra en el dispositivo de polarización, ver figura 2.3.1.1, es necesario llevar a la platina hasta la temperatura deseada, la temperatura se mide mediante un termopar que se halla encontacto con la platina, un multimetro nos dara el milivoltaje para cada temperatura de la platina, esta relación de voltaje-temperatura puede ser consultada en tablas de acuerdo al tipo de termopar que se esté utilizando. Despues de haber elevado la temperatura, se aplica el campo eléctrico aplicando una diferencia de potencial entre los electrodos; hasta antes de que exista ruptura eléctrica entre los electrodos, la cual es de aproximadamente de 8 kV ( la ruptura puede variar de acuerdo a la distancia en la cual estos se encuentren), en nuetro aparato tal distancia es de 1.2cm. Ya que ha transcurrido el tiempo elegido de polarización, sin quitar el campo eléctrico, se desconecta la alimentación de la resistencia de calentamiento para llevar a la platina a temperatura ambiente, de tal formaque estas quedan orientadas en direccion al campo aplicado. Una vez que ha llegado la platina a temperatura hambiente, se quita la diferencia de potencial electrico, así se obtiene una polarización “permanente” en la muestra y se procede a medir la absorcion óptica.

Los tiempos de polarización empleados para la muestra que contienen DO3 se muestran más adelante, se eligieron estos tiempo de forma que estos se encuentren en el intervalo para el cual la señal de ganeración del segundo armónico se ha saturado, esto se obtubo de los experimentos de SHG. Cabe mencionar, que en cada polarización se tomaron los espectros de absorción antes de polarizar y despues de la polararización, obteniendo una referencia de las cualidades de la muestra, de esa forma es posible conocer el parametro de absoción óptica ( $\alpha$ ). Una vez tomada la absorción óptica se calienta la muestra a 85°C, se deja reposar a esta temperatura por espacio de 30minutos, de ésta forma se le confiere movilidad a las moleculas (no son sometidas a campo eléctrico alguno), por lo que la orientacion de los dipolos es practicamente nula, una vez que alcanza la temperatura ambiente deebido a que el sistema pretende llegar a un estado de mínima energía, se deja reposar por espacio de 5 horas y puede volverse a utilizar la muestra, es decir, se tiene la perdidad de la orientación en las moleculas, obteniendo un sistema no alterado.

## 2.4. Generación de segundo armónico

Se midió la generación de segundo armónico (SHG) en las muestras de la sección 1.3, empleando el dispositivo experimental mostrado en la figura 2.4.1, como función del tiempo de polarización.

La orientación de las moléculas de DO3 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: 50 $\mu$ J 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 empleado no está polarizado, y la detección de la intensidad del haz de segundo armónico fue llevada a cabo sin discriminar polarización alguna.

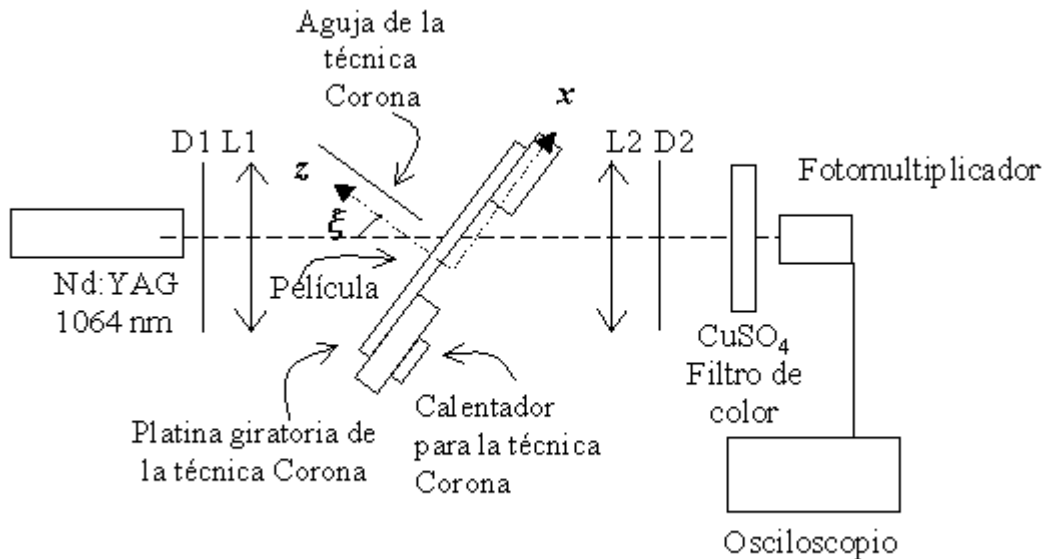


Figura 2.4.1 Esquema del dispositivo experimental empleado para la medición de generación de segundo armónico (SHG). Se establece el sistema de referencia del laboratorio con el eje z en la dirección del campo corona, y con el eje x como el eje de giro de la platina. D: diafragma, L: lente convergente.

Además, en el dispositivo experimental mostrado en la figura 2.4.1 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, 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 (la absorbancia del sulfato de cobre es muy grande en la región infrarroja del espectro y muy pequeña en la región visible). 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 aplicación de un campo eléctrico intenso sobre el material provoca un ordenamiento de moléculas con un alto momento dipolar, como es el caso del DO3. Las moléculas de DO3 de la película rotan ante la presencia del campo eléctrico externo, mas no se desplazan, pues están restringidas a permanecer dentro de la matriz de PMMA.

Para las muestras estudiadas, las mediciones fueron llevadas a cabo a un ángulo  $\theta$  constante de  $50^\circ$  entre la dirección del campo corona y la dirección del haz fundamental. Los resultados experimentales aparecen en las Gráficas de Intensidad de Generación de Segundo Armónico vs. Tiempo de Polarización en capítulo 3.

En todos los casos las graficas de la intensidad de la señal de SHG alcanzan su saturación, posteriormente una vez que la señal ha alcanzado su saturación es retirada la diferencia de potencial que genera el campo corona, de tal forma que se sigue la intensidad del SHG hasta que este decrece en su totalidad debido a que el material vuelve a ser centrosimétrico. Si bien el estudio del decremento en la señal del SHG una vez que ha alcanzado su saturación no es el fin de la tesis, esto puede dar pie a ulteriores estudios.

En el capítulo 3 se realiza un análisis de los resultados mostrados en tal sección, e igualmente se analiza la relación entre el parámetro de orden  $\Phi$  y la señal SHG como función del tiempo de polarización por efecto corona.

## **CAPÍTULO 3.**

### **Resultados, Análisis y Conclusiones**



### 3.1 Resultados y Análisis

En este capítulo mostraremos los resultados más importantes que son la obtención de ajustes con el modelo que se explica brevemente en el capítulo 2, sobre los datos de la generación de segundo armónico. Es decir; 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, midiendo la intensidad del haz generado con un fotomultiplicador marca Hamamatsu H5784 y adquiriendo los datos en tiempo real mediante un osciloscopio marca Tektronix TDS 3052B, y empleando el haz fundamental tal como lo emite el láser (con una longitud de onda de 1064 nm), y detectando la intensidad del haz de segundo armónico sin discriminar polarización alguna, en películas de PMMA:DO3. Esto es, se midió la generación de segundo armónico (SHG) como función del tiempo de polarización, mostraremos los resultados más importantes y daremos algunas interpretaciones de lo que nos indican los datos y resultados obtenidos.

En la siguiente sección presentamos una descripción del comportamiento en la generación de segundo armónico (SHG) de las películas de PMMA:DO3, así como la absorción óptica de éstas, cuando se polarizan al aplicar un campo eléctrico externo. También se presenta la comparación entre los datos experimentales y los ajustes hechos con el programa desarrollado por el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM [38]. Tras lo cual haremos la comparación con películas de PMMA:DR1.

Se midió la intensidad de la señal del segundo armónico *in situ* (que presentaba la película al incidir sobre ésta un haz láser de YAG:Nd) como función del tiempo de aplicación de un campo corona. Esto se realizó a temperaturas fijas entre temperatura ambiente y 79°C. Los resultados obtenidos se ilustran en la gráfica 3.1

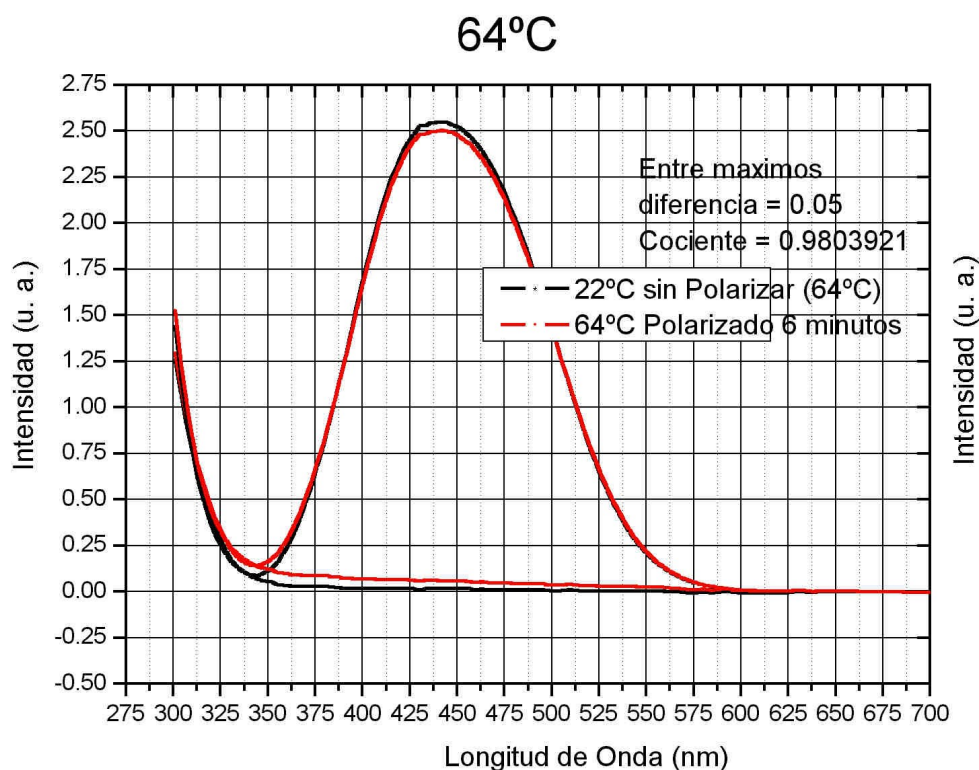
Posteriormente se ajustan curvas a los datos obtenidos experimentalmente, los cuales se compararan con los ajustes realizados con el mismo modelo para muestras de PMMA:DR1 realizadas por el mismo grupo, que si bien no fueron parte de ésta tesis, es importante para tratar de comprender la dinámica de sistemas como los que se estudiaron en éste trabajo.

Finalmente se presentan las conclusiones al final de éste capítulo.

### 3.1.a Absorción Óptica-Parámetro de Orden

Sabemos que la aplicación de un campo eléctrico intenso sobre el material provoca el ordenamiento de moléculas rígidas con un alto momento dipolar, como es el caso del DR1 y DO3[38]. Así, las moléculas de DO3 en la matriz de PMMA rotan ante la presencia de un campo eléctrico externo, aunque no se desplazan, pues están restringidas a permanecer dentro de los poros en que están confinadas, aunque por supuesto existe movimiento vibracional debido a su energía térmica.

Los cambios que se presentan en la absorción óptica y la generación de segundo armónico para las películas de PMMA:DO3 son debido a la no centro-simetría del material lograda a partir de la aplicación de un campo eléctrico externo intenso (campo Corona). El aumento en la temperatura debe aumentar la movilidad, y sin la presencia del campo externo que oriente los dipolos moleculares, se tiene la desorientación de las moléculas, como consecuencia, se obtiene la caída en la intensidad de la señal del SHG, así como en el parámetro de orden, puesto que es una manifestación del orden molecular.

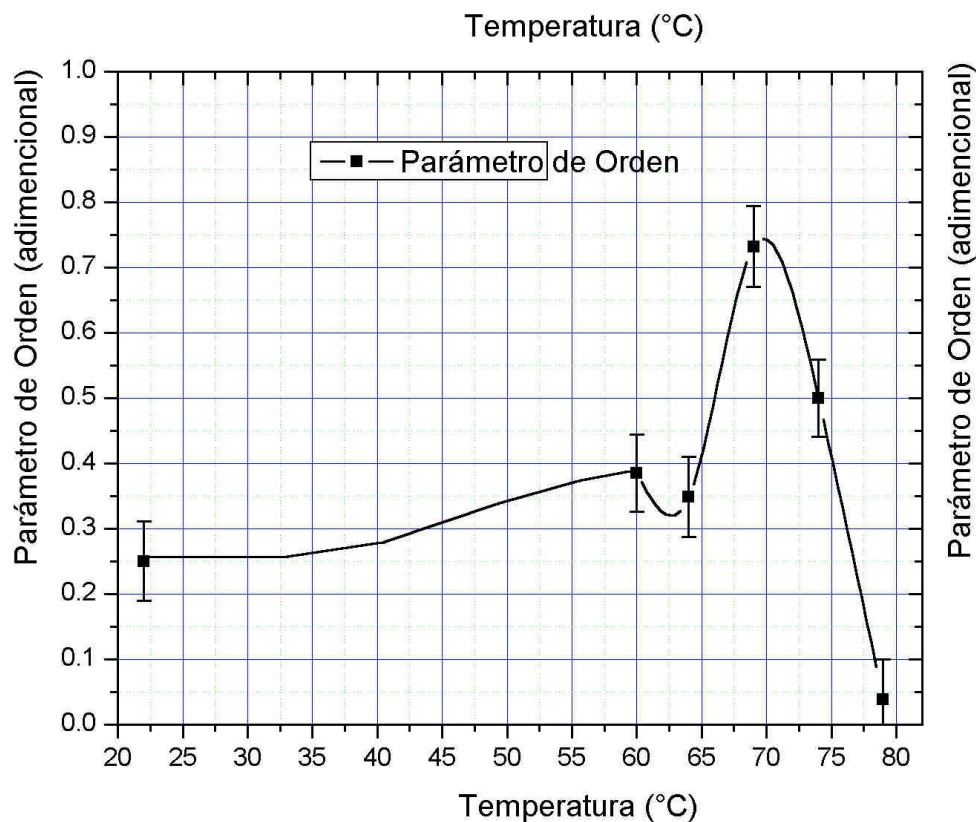


Gráfica 3.1; Espectro de absorción óptica característico como función de longitud de onda, para la temperatura de 64°C, en la cual el tiempo de exposición para la polarización de la muestra se tomó como el valor intermedio del tiempo para el cual una vez que la señal de la generación del segundo armónico ha alcanzado su saturación, ésta se mantiene constante.

Estos datos nos ayudan a calcular el parámetro de orden, necesario para el ajuste de la curva de intensidad de la generación del segundo armónico (SHG) realizados con el programa antes citado. La Gráfica 3.2 muestra al parámetro de orden como función de la temperatura, con base en los datos que nos proporciona la absorción óptica, podemos calcular el parámetro de orden. Éste se encuentra como función de la temperatura en la curva que se muestra en el la Gráfica 3.2, él cual es calculado con base en:

$$\Phi(t) = 1 - \frac{O.D.(t)}{O.D.(t=0)}$$

Para el cálculo del parámetro de orden se consideró exclusivamente el valor máximo en los espectros de absorción (ubicado en la longitud de onda de 445 nm).

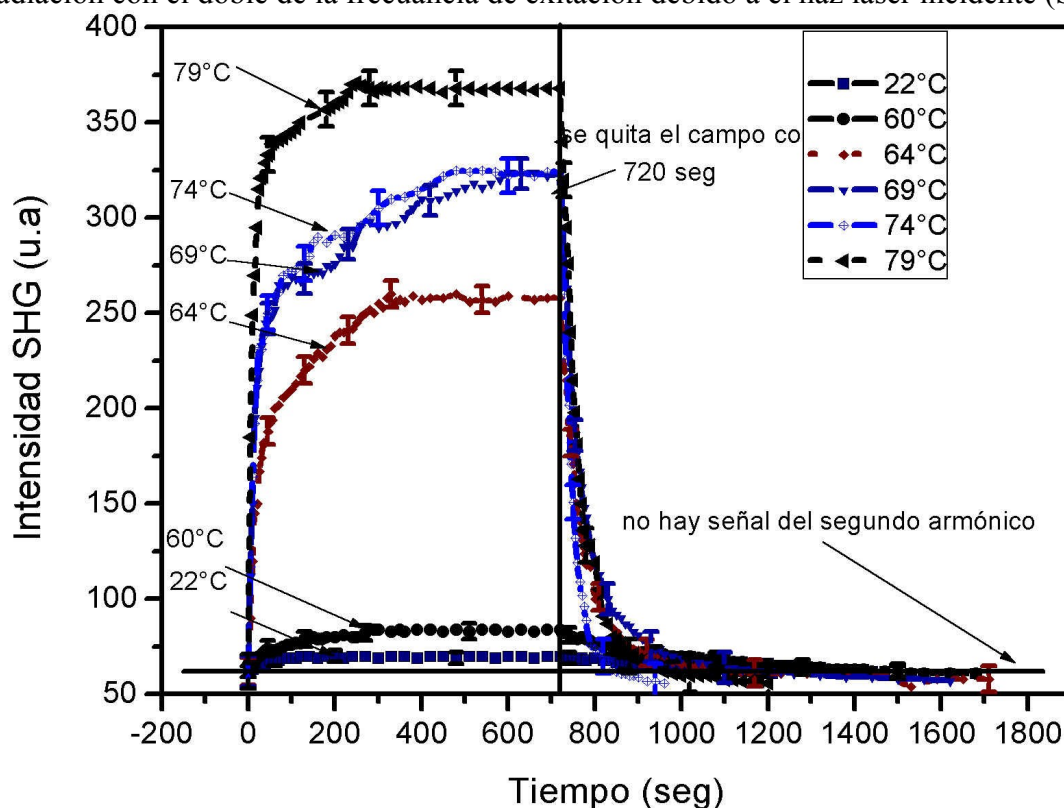


Gráfica (3.2) Parámetro de Orden para Películas de PMMA:DO3, en función de la temperatura y utilizando tiempos de polarización superiores a la saturación de la señal en la generación del segundo armónico.

### 3.1.b Segundo armónico

Hay que recordar que los parámetros que se obtuvieron de manera experimental son el parámetro de orden (a través de la absorción óptica) y la intensidad de la señal del segundo armónico, por tanto, tenemos que la intensidad máxima del ajuste, que es el valor asintótico a tiempos largos es altamente dependiente de tales parámetros.

Una vez más, la rigidez de la molécula DO3 es debida a que poseen enlaces dobles conjugados, estos además le brinda una estructura plana a la molécula. Los electrones  $\pi$  que se ubican fuera del plano determinado por los átomos de la molécula, pero distribuidos a lo largo de toda la molécula, son los responsables de la absorción óptica de ésta, lo cual es de suma importancia; a través de la absorción óptica, es decir, con el parámetro de orden, se tiene una “idea” de cuan ordenadas se encuentran las moléculas dentro de la matriz, lo cual es importante ya que si el parámetro de orden es proximo a uno, las moléculas están ordenadas en alguna dirección privilegiada, con lo que podemos aumentar la probabilidad de que un electron ligado a la molécula dopante, sea excitado con la intensidad de campo adecuada, a través de la excitación por medio de un haz laser, éste a su vez radiará de forma no lineal, si las características del material así lo permiten, es decir, que emita radiación con el doble de la frecuencia de excitación debido a el haz laser incidente (SHG).



Gráfica 3.3. Intensidad de la señal del segundo armónico para las películas de PMMA:DO3, como función del tiempo de polarización. Las temperaturas son las que se muestran en la tabla 3.1. También se observa la caída de la intensidad una vez que se quita repentinamente el campo corona (a 720 segundos). Se han colocado sólo unas cuantas barras de error, ya que de colocar todas, la gráfica se saturaría.

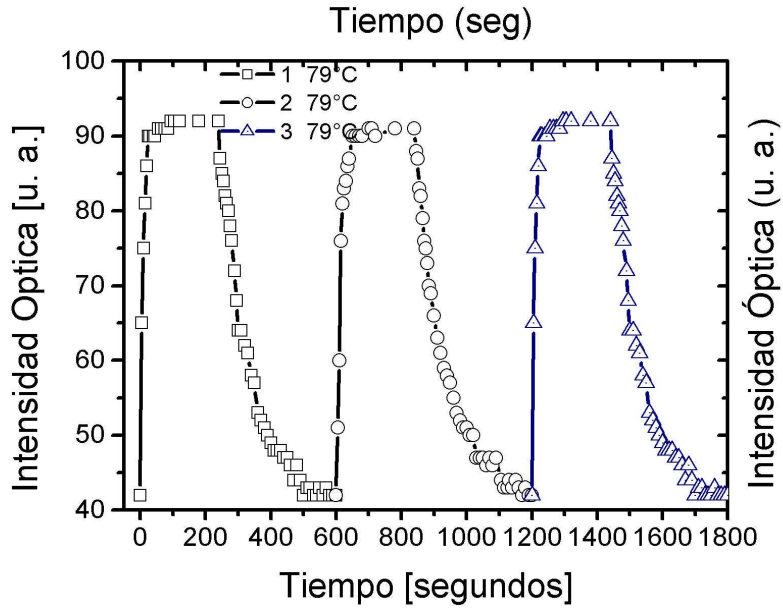
Estos datos fueron adquiridos en el experimento que se indico en el capitulo 2, note que a 74°C la intensidad de la señal del segundo armónico no crece lo suficiente respecto a la intensidad del segundo armónico a 69°C, por otro lado vemos que el parámetro de orden empieza a decrecer, con lo que tenemos un máximo local en el parámetro de orden para temperaturas próximas a 64°C, estos comportamientos afectan al ajuste de forma significativa, dando un mínimo local en la amplitud en el ajuste de la señal del segundo armónico.

El hecho de que la intensidad de la señal del segundo armónico (SHG) aumenta drásticamente entre las temperaturas 60°C y 64°C, nos indica que entre estas dos temperaturas se encuentra la temperatura de transición vítrea, la cual depende del espesor de la película, el elemento dopante y la cantidad de monómeros enlazados en las cadenas del polímero entre otros [41-43], si bien la temperatura de transición vítrea para el PMMA según la literatura se encuentra entre los valores de 94 – 138 °C, según el espesor de la misma, se reporta que esto depende fuertemente del grueso de las moléculas (cantidad de monómeros promedio que da lugar al polímero), así como de la energía de interacción entre el sustrato y la película, de tal forma que, según sean estos parámetros la temperatura de transición vítrea medida puede llegar a ser de 56°C [42]. Si bien la estimación de la temperatura de transición vítrea no es la razón de éste trabajo, éste es un resultado colateral, el cual podrá dar lugar a trabajos posteriores, más no es la razón de éste trabajo, en particular el análisis de tal resultado.

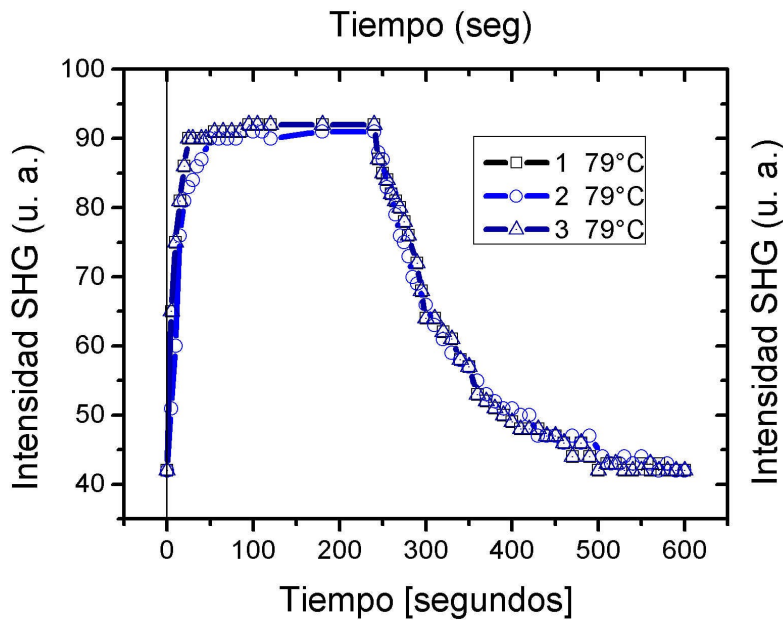
La temperatura de transición vítrea es una forma análoga a el cambio del coeficiente de fricción, es decir, del cambio del coeficiente de fricción estática al coeficiente de fricción dinámica, donde una vez alcanzado tal umbral, las moléculas adquieren mayor movilidad y con ello la señal del segundo armónico se intensifica.

Para conocer la reproducibilidad de la respuesta en la generación del segundo armónico, se hicieron repeticiones cíclicas del experimento. Los resultados se ilustran en la Gráfica 3.4 y son prueba de esta reproducibilidad.

La Gráfica 3.5 tiene la finalidad de asignar una incertidumbre a los valores experimentales para la señal del SHG, esta necesidad se debe a que la incertidumbre asociada a los instrumentos nos genera barras de error importantes, con lo cual perdemos información para los ajustes. Sin embargo, debido a la reproducibilidad del experimento tenemos una forma de asignar una incertidumbre que podemos asociar a los datos experimentales. Ahora bien la incertidumbre en la medición de los tiempos no fue mayor a 1 segundo, por lo que hemos omitido las barras de error para este tipo de mediciones ya que la escala para los tiempos es sumamente grande comparada con 1 segundo.



Grafica 3.4. Se ilustran tres ciclos consecutivos para la generación y pérdida del segundo armónico. La generación se da cuando se aplica el campo externo, una vez alcanzada la saturación de la señal, se quita el campo y tenemos el decremento de la señal del SHG, al perder la no centro-simetría debida al campo, tanto por acción de la movilidad térmica, como de la interacción cromóforo-cromóforo.



Grafica 3.5; Superposición de los ciclos anteriores, para la determinación de la incertidumbre en los datos de SHG.

### 3.1.c Ajustes a través del Modelo

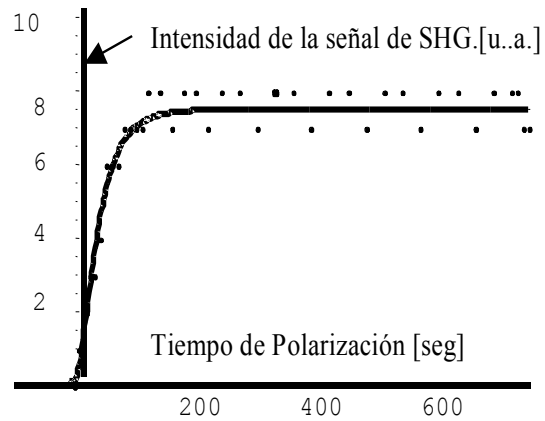
Como hemos dicho con anterioridad se toma una aproximación en la cual se considera que la dinámica de cada cromóforo en el sistema, bajo la influencia de un campo electrostático intenso ( $E_z^0$ ), sigue el mismo comportamiento que el de un oscilador armónico sobreamortiguado, con constante de amortiguamiento ( $\gamma$ ). La siguiente ecuación es precisamente la ecuación de un oscilador amortiguado:

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

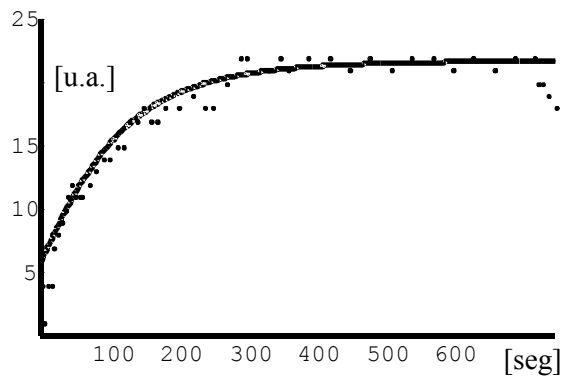
Con  $E_d$  un campo que representa, un campo efectivo para las interacciones electrostáticas de dipolo-dipolo entre los cromóforos.  $\omega$  se relaciona con el momento dipolar permanente ( $\mu_3^0$ ) del cromóforo y con el momento de inercia principal ( $I_{33}$ ) del cromóforo (en moléculas cilíndricas el momento principal de inercia está prácticamente alineado con su momento dipolar permanente).

Los ajustes requieren la determinación de dos parámetros: la constante de sobreamortiguamiento ( $\gamma$ ) y el factor  $C$  de proporcionalidad (para muestras a diferentes temperaturas), o la constante de sobreamortiguamiento ( $\gamma$ ) y el campo efectivo de las interacciones cromóforo-cromóforo ( $E_d$ ) [38], donde, para la determinación de este último se ha utilizado el momento de inercia principal, la temperatura (en °K) y el parámetro de orden (obtenido de la absorción óptica).

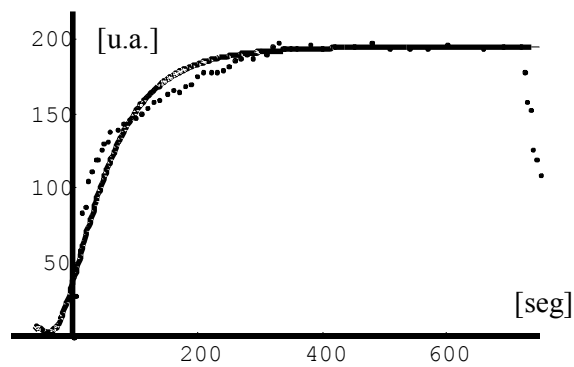
Las siguientes gráficas (gráficas 3.6.a - 3.6.e) muestran los ajustes que se hicieron a los datos experimentales de la figura 3.1 (en ellas se gráfica intensidad de la señal del segundo armónico en función del tiempo de polarización), empleando el modelo para la generación del segundo armónico antes descrito (Capítulo 2), los cálculos se realizaron al ser escritos en forma de programa en *Mathematica 5.2 for Students: Microsoft Windows Versión. Copyright 1988-2005 Wolfram Research, Inc.* Modelo desarrollado por el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM, tomando los valores del momento dipolar permanente  $\mu_3^0=7.5D$  y momento de inercia principal  $I_{33}= 7.111*10^{-44}Kg \ m^2$  estos datos fueron reportados en; [40] [40]K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, and H. M. Gordon. Vol. 6, No.7/J. Opt. Soc. Am. B. July 1989. En cada caso los puntos representan a los datos obtenidos experimentalmente, en tanto que la línea es el ajuste a los datos.



Gráfica 3.6.a. Ajuste para los datos de SHG a la temperatura de 22°C, los puntos son los datos obtenidos en tanto que la línea es el ajuste hecho a estos últimos.

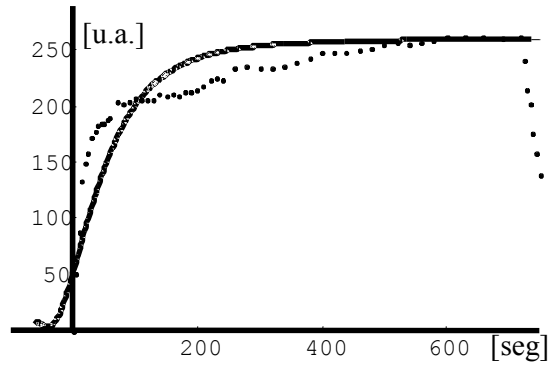


Gráfica 3.6.b. Ajuste para los datos de SHG a la temperatura de 60°C, los puntos son los datos obtenidos en tanto que la línea es el ajuste hecho a estos últimos.

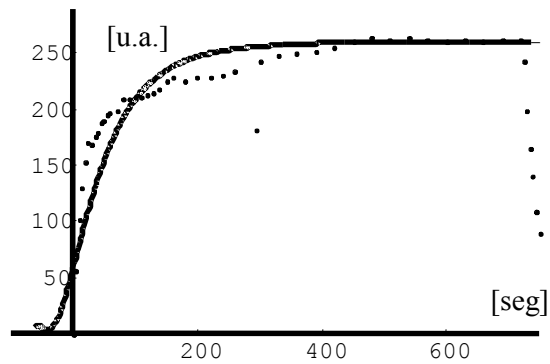


Gráfica 3.6.c. Ajuste para los datos de SHG a la temperatura de 64°C, los puntos son los datos obtenidos en tanto que la línea es el ajuste hecho a estos últimos.

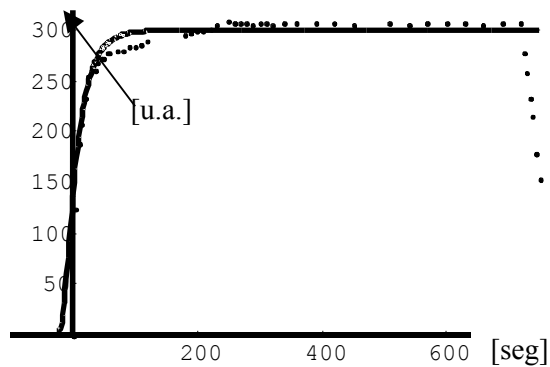




Gráfica 3.6.d. Ajuste para los datos de SHG a la temperatura de 69°C, los puntos son los datos obtenidos en tanto que la línea es el ajuste hecho a estos últimos.



Gráfica 3.6.e. Ajuste para los datos de SHG a la temperatura de 74°C, los puntos son los datos obtenidos en tanto que la línea es el ajuste hecho a estos últimos.



Gráfica 3.6.e. Ajuste para los datos de SHG para la temperatura de 79°C, los puntos son los datos obtenidos en tanto que la línea es el ajuste hecho a estos últimos.

Es claro que en todos los casos el comportamiento asintótico en la intensidad de la señal del segundo armónico en las muestras, queda bien descrito por el modelo propuesto. El valor asintótico que la señal del segundo armónico alcanza depende de los parámetros de la tabla 3.1.

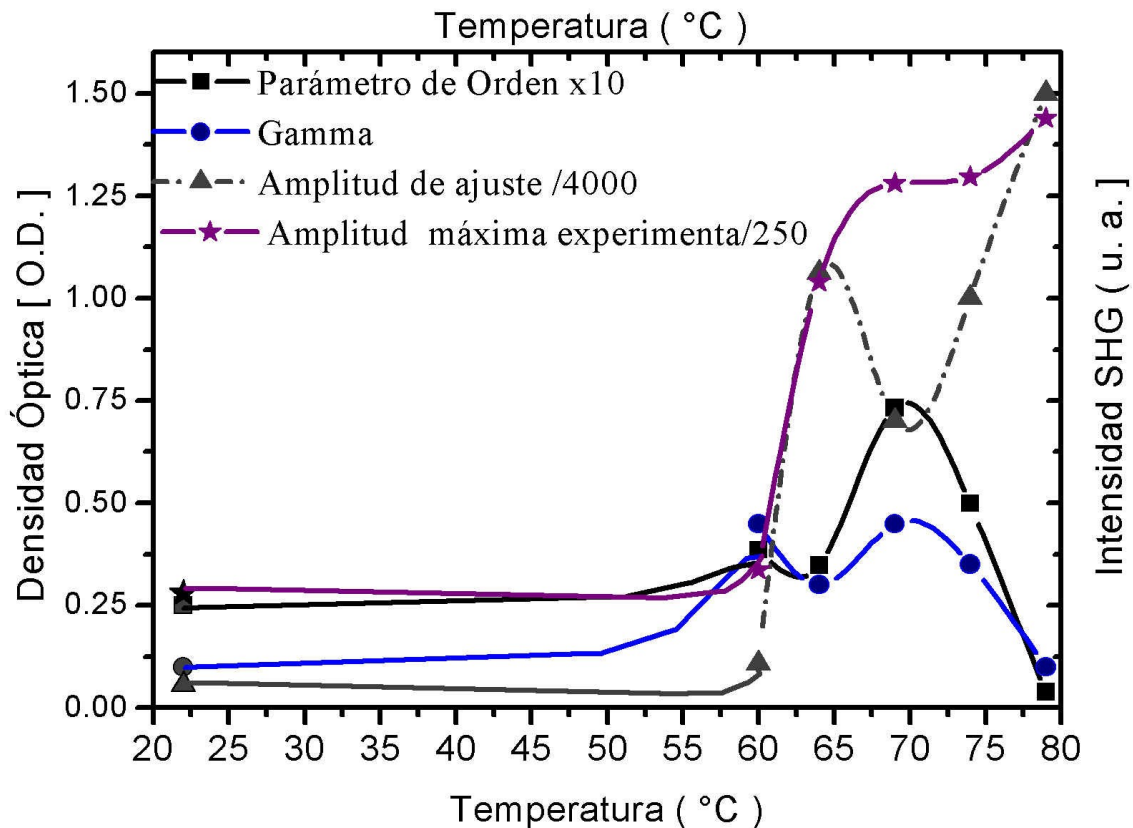
Temperatura	Parámetro de Orden P.O.	Amplitud "Ajuste" A	Tiempo de polarización	Gamma $\gamma$	Máxima Intensidad SHG
°C	adimensional	u. a.	Minutos	$\times 10^{25}$	u. a.
22 (295 °K)	0.02500± 0.0029	225	4±0.03	0.10	70±5
60 (333 °K)	0.03846± 0.0059	430	7±0.03	0.45	84±6
64 (337 °K)	0.03484± 0.0061	4250	7±0.03	0.30	260±8
69 (342 °K)	0.07317± 0.0069	2800	8±0.03	0.45	320±9
74 (347 °K)	0.05000± 0.0062	4000	8±0.03	0.35	324±9
79 (352 °K)	0.03800± 0.0059	6000	5±0.03	0.10	360±7

*Tabla 3.1 Parámetros empleados para realizar los ajustes mostrados en las gráficas, que van de la Grafica 3.6.a, a la Grafica 3.6.e.*

Respecto a la constante de sobreamortiguamiento ( $\gamma$ ), que representa a las interacciones matriz-cromóforo, es interesante distinguir que sus valores crecen ligeramente con la temperatura hasta un poco más allá de 70 °C, después de lo cual cae, incluso hasta alcanzar el valor similar al que se tiene a temperatura ambiente.

En la siguiente grafica se muestran el parámetro de orden, la constante de amortiguamiento, la amplitud del ajuste y la amplitud máxima, éstas han sido reescaladas para ser comparadas en la siguiente grafica, note la correlación entre el parámetro de orden y el parámetro de amortiguamiento (gamma  $\gamma$ ), entre el parámetro de orden y la amplitud del ajuste (C).

Nótese que las dos líneas más importantes, que son las líneas que se determinaron de manera experimental, son el parámetro de orden (a través de la absorción óptica) y la intensidad máxima de la señal del segundo armónico (SHG) para diferentes temperaturas. A temperaturas mayores, la intensidad máxima de la SHG crece, en tanto que el parámetro de orden decrece, es decir las interacciones matriz-cromóforo se vuelven menores, pero al bajar la temperatura tanto ésta última, así como las interacciones cromóforo-cromóforo y las interacciones película sustrato cobran mayor importancia.



Gráfica 3.7; Parámetros de la intensidad de la señal para la generación del segundo armónico, el parámetro de orden (a través de la absorbancia), la constante de amortiguamiento (Gamma) y la amplitud para el ajuste que se obtiene en el programa diseñado por el Grupo de Fotónica de Geles del IFUNAM [38]. Para mayor claridad en la Gráfica se han omitido las barras de error.

### 3.1.d Comparación SHG DO3 vs DR1

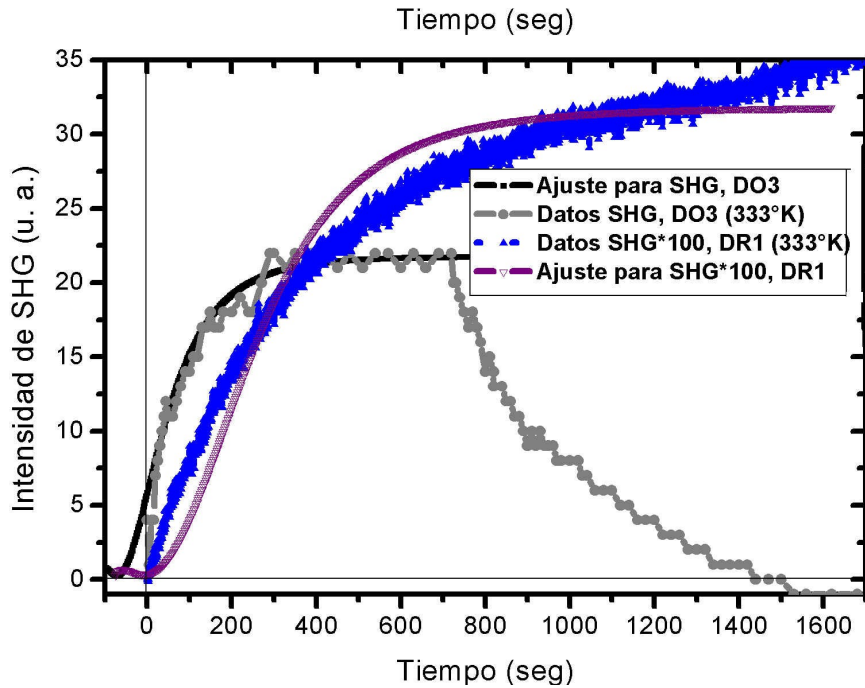
Para las muestras: PMMA:DR1 tenemos la siguiente tabla, que nos permite comparar los resultados obtenidos para las temperaturas de 60 y 80°C, con los de las muestras de PMMA:DO3.

	Temperatura	Parámetro de Orden	Amplitud "Ajuste"	Gamma	Máxima Intensidad SHG
	°C	adimensional	u. a.	X10 <sup>25</sup>	u. a.
DO3	60 (333 °K)	0.03846± 0.0059	430	0.45	84±6
DR1	60 (333 °K)	0.3619	0.97	0.5	0.33
DO3	79 (352 °K)	0.038±0.0059	6000	0.10	360±6
DR1	80 (353 °K)	0.0052	52.31	0.013	0.3915
DR1	100 (373°K)	0.1954	3.17	0.027	0.72

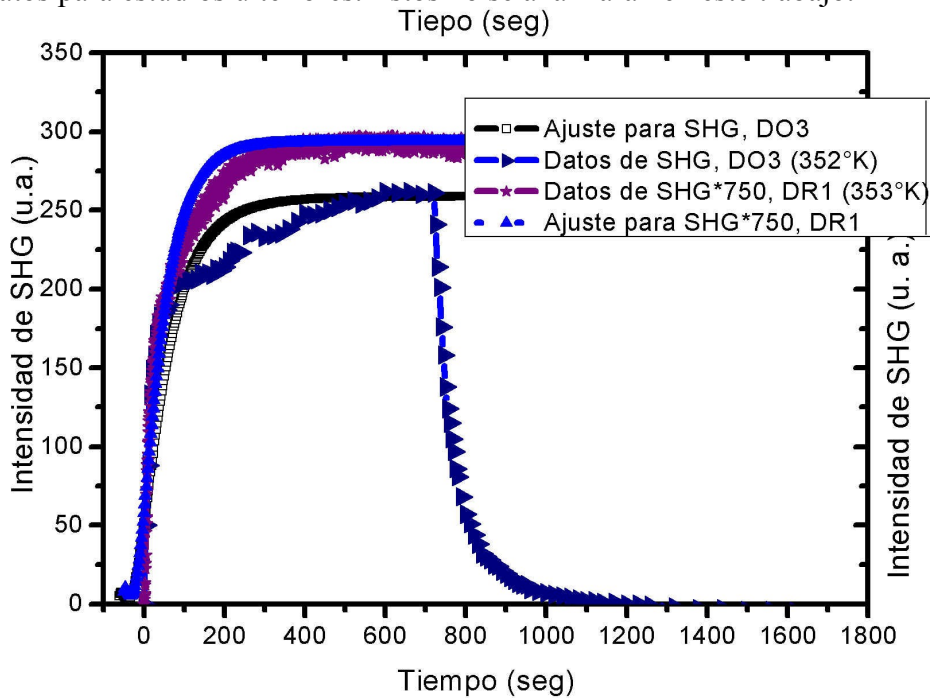
*Tabla 3.2 Parámetros empleados para realizar los ajustes mostrados en la Gráfica 3.8, y la Gráfica 3.9*

Como se observa tanto en la tabla como en las siguientes Gráficas, el modelo puede ajustar una curva continua para temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea, la cual para éste material en estas películas y con éste dopante, parece encontrarse entre los 60 y 64°C, pero el modelo falla al realizar el ajuste a temperaturas superiores y próximas a ésta. Lo que nos indica que podría haber procesos que no han sido considerados, que es necesario estudiar con más detalle.

Las siguientes graficas muestran los ajustes para los datos experimentales de DO3 y DR1, donde las amplitudes se han reescalado, con la intención de mostrar ambos ajustes en la misma grafica y con proporciones semejantes. Es importante señalar la coincidencia de los ajustes a los datos experimentales para muestras con diferentes colorantes, en una matriz de PMMA. Un trabajo futuro nos permitirá entender y reconocer los fenómenos que intervienen en la movilidad de las partículas dopantes en matrices de PMMA, cuyas propiedades permiten la generación de fenómenos ópticos no lineales como lo es la generación de segundo armónico (SHG).



Gráfica 3.8: Evolución temporal en la generación del segundo armónico, para las muestras de DR1 y DO3 en una matriz de PMMA, ambos a 60°C, a las cuales se les ha añadido el ajuste para tales moléculas dopantes. En particular para DO3 una vez que su señal de SHG se ha saturado, a los 720 segundos se quita el campo, esto para todas las temperaturas analizadas en éste trabajo, por lo que la intensidad de la señal decae, lo cual genera datos para estudios ulteriores. Estos no se analizaran en este trabajo.



Gráfica 3.9: Evolución temporal en la generación del segundo armónico, para las muestras de DR1 y DO3 en una matriz de PMMA, a 80°C y 79°C respectivamente, así como los ajustes pertinentes.

En la comparación de las gráficas de la intensidad de la señal del SHG, para DO3 y DR1 en una matriz de PMMA, se puede observar en la Gráfica 3.8 (60 °C), que la señal de SHG para DR1 no alcanza la saturación en la escala que se muestra en la gráfica en tanto que para DO3 esta se alcanza rápidamente, y se estabiliza.

Ahora bien para 80 °C las cosas son diferentes, ya que si bien en el inicio de la señal ambos tienen la misma tendencia, los datos de la muestra con DR1 coinciden con el ajuste, en tanto que para la muestra con DO3 el ajuste evoluciona más lentamente que los datos (Gráfica 3.9), lo que nos indica que posiblemente existan interacciones entre las moléculas y la matriz, o entre las moléculas, que intervienen para que la señal no siga el buen comportamiento que observamos a temperaturas bajas (22°C - 69°C).

También podemos observar que los tiempos para los cuales la muestra con DO3 alcanza la saturación son más cortos que para la muestra con DR1 para temperaturas entre la temperatura ambiente (22°C) y 70°C. También observamos que la muestra de PMMA:DO3 tiene generación de segundo armónico a temperatura ambiente, mientras que la muestra con DR1 requiere de la movilidad que le confiere la energía de una mayor temperatura, es decir, no existe SHG para temperatura ambiente en las muestras con DR1.

Por lo tanto las condiciones térmicas para la generación de segundo armónico para películas sol-gel dopadas con DO3 y DR1 son diferentes. Podemos entender un poco este comportamiento si consideramos que las moléculas de DO3 son más pequeñas, que las de DR1, lo cual origina que el momento de inercia del DO3 sea aproximadamente un décimo de aquel que tiene la molécula de DR1, por lo que DO3 tiene una mayor movilidad dentro de la matriz de PMMA, comparada con la molécula de DR1, por lo tanto las moléculas de DO3 se orientan con mayor facilidad, y a una menor temperatura, teniendo SHG incluso a temperatura ambiente. Pero por encima de los 70°C, las interacciones dipolo-dipolo, así como las interacciones matriz-dipolo se vuelven importantes, en tanto que en las películas de PMMA:DR1 estas interacciones se vuelven menos importantes permitiendo una mayor movilidad a estas últimas, reflejándose en un aumento importante en la generación del segundo armónico para el DR1.

Se ha reportado recientemente que la estructura, las interacciones matriz-moléculas dopantes, la proporción de los componentes, y la movilidad de polímeros, bajo la forma de películas, se diferencian grandemente del *bulk* (material en bruto de la matriz). Así mismo, para películas en sustratos, las características y/o propiedades de ésta también dependen del sustrato [10] [14] [19] [26-27] [31] [38] [42].

## 3.2 Conclusiones

Los cambios que se presentan en la absorción óptica de las películas PMMA:DO3 debido a la aplicación de un campo eléctrico externo intenso no están bien descritos hasta el momento, pero si es claro que son consecuencia del ordenamiento de las moléculas orgánicas de las películas, que provocan consecuentemente un tipo de rectificación debido a los dipolos formados en el material, de tal forma que los ajustes con el programa nos ilustra qué parámetros tienen mayor importancia en la modelación de la señal del segundo armónico (SHG). Por ejemplo tenemos la interacción cromóforo-cromóforo y la interacción cromóforo-sustrato que no fueron considerados en éste modelo.

Estudiando los cambios de la intensidad de la señal del segundo armónico (SHG), se encontró que la temperatura de transición vítrea, se estima se encuentra entre 60 y 64° C, para películas de PMMA:DO3 preparadas de la forma en que se ha hecho mención (Capítulo 1).

Se compararon los resultados teóricos con los resultados experimentales para los ajustes que se hicieron de la generación de segundo armónico, obteniéndose una relación satisfactoria entre ambos, como lo muestran las figuras 3.6.a – 3.6.e.

Se observa que el ajuste que se realizó a los datos es apropiado para temperaturas inferiores y superiores, mas no próximas, a lo que creemos son los indicios de la temperatura de transición vítrea para las muestras estudiadas. La discrepancia en la parte intermedia nos indica que podrían existir procesos que no han sido considerados para la realización del modelo, por lo que este carece de tales correcciones que como se observa, son importantes en el intervalo que comprende el inicio de la señal y la saturación de ésta.

Las muestras de PMMA:DO3 generan segundo armónico más rápidamente que las muestras de PMMA:DR1 pero con menor intensidad y a más baja temperatura. Esto probablemente por el menor tamaño y momento dipolar del DO3.

## Referencias

- [1] F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy and A. Brun. *Chem. Mater.* **8** (1996) 312.
- [2] M. G. Kuzyk, R. C. Moore, and L. A. King. *J. Opt. Soc. Am. B* **7** (1990) 64.
- [3] T. G. Pedersen, K. Jespersen, P. M. Johansen, J. Wyller. *J. Opt. Soc. Am. B* **19** (2002) 2622.
- [4] 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.
- [5] B. H. Robinson, L. R. Dalton. *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 4785.
- [6] Dong Hoon Choi, Woongi Jun, Kwang Yong Oh, Jae Hong Kim. *Polymer Bull.* **49** (2002) 173.
- [7] R. Raschellà, I.-G. Marino, P. P. Lottici, D. Bersani, A. Lorenzi, A. Montenero. *Opt. Mater.* **25** (2004) 419.
- [8] Bruno Darracq, Frédéric Chaput, Khalid Lahlil, Jean-Pierre Boilot, Yves Levy, Valérie Alain, Lionel Ventelon, Mireille Blanchard-Desce. *Opt. Mater.* **9** (1998) 265.
- [9] (a) Ellerby, L. M.; Nishida, F.; Yamanaka, s. A.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J.I.; *Science* 255 (1992) 1113.. *Chem. Mater.* **7** (1995) 1431.
- [10] Dunn, B.; Zink, J.I., “*Probes of pore environment and molecule–matrix interactions in sol–gel materials*”. *Mater. Chem.* **1** (1991) 903.
- [11] Sakka, S.; Yoko, T. *Structure and Bonding* **77** (1992) 89.
- [12] Li C.-Y.; Tseng J.Y.; Morita, K.; Lechner C.; Hu, Y.; Mackenzie J.D. “*Sol-gel derived hybrid polymers as alternative materials for optical data storage in the frequency...*”. *SPIE* **1758**, 410 (1992).
- [13] Brinker, C.J.; Scherer, G. “*Preparation of Nitric Oxide (NO)-Releasing Sol-Gels for Biomaterial Applications*”. Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1989
- [14] Frederic Chaumel, Hongwei Jiang, and Ashok Kakkar, “*Sol-Gel materials for second-order nonlinear optics*”. *Chemical Materials.* **23**(10):3389-3395 (2001)
- [15] J. L. Maldonado, J. García M. “*Los polímeros fotorrefractivos, física y aplicaciones fotónicas de estos nuevos materiales*”. *Revista Mexicana de Física.* **47**(6):582-601 (2001).
- [16] P. M. Lundquist, R. J. Twieg R. Wortmann, R. M. Shelby, C. Geletneky, M. Jurick, and D. M. Burland. “*Organic glasses – new photorefractive materials for holographic data storage*”. *SPIE*, 2850:78.88



- [17] Bruce H. Robinson Chang Zhang, Albert Ren, Sean Garner, Antao Chen, Timothy Londergan, Lindsey Irwing, Brenden Carlson, Leonard Fitfield, Gregory Phelan, Clint Kincaid, Joseph Amend Larry R. Dalton, William H. Steier and Alex Jen. "From molecules to opto-Chips: organic electro-optic materials". *Journal of Materials Chemistry*, 1905-1920 (1999)
- [18] George G Malliaras. *Photorefractivity in polymers*. University of Groningen, 1995.
- [19] Prapong Klysubun. "Nonlinear optical studies of dye doped nematic liquid crystals". Tesis para obtener el grado de Doctor en Física. Instituto Politécnico de Virginia. 2002
- [20] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram. "Electronics using hybrid molecular and mono-molecular devices". *Nature* , **408**,41-548 (2000).
- [21] David Voss. Cheap and Cheerful circuits. *Nature*, **407**,442-444 (2000).
- [22] Marie D'lorio. "Molecular materials for micro-electronics". *Canadian Journal of Physics*, **78**,231-241 (2000).
- [23] Schafer F. P. Dye lasers, volume 1 of *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, 1990
- [24] Przemyslaw Maslak, Anu Chopra, Christopher R. Moylan, Rudiger Wortmann, Sonja Lebus, Arnold L. Rheingold, and Glenn P. A. Yap. "Optical Properties of spiroconjugated charge-transfer dyes". *J. Am. Chem. Soc.*, 1471-1477, 1996.
- [25] J. Jens Wolff, Rudinger Wortmann. "Organic materials for non-linear optics: The 2d approach". *J. Prakt. Chem.*, 99-11, 1998.
- [26] "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems" Sandhya K. Yesodha, Chennakattu K. Sadashiva Pillar, Naoto Tsutsumi. *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 45-74.
- [27] Kenneth D. Singer, Mark G. Kuzyk, and John E. Sohn. "Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties". *J Opt. Soc. Am. B*, 968-976, 1987.
- [28] F. Cherioux, H. Maillotte, J. M. Dudley, P. Audebert. "Enhancement of non-resonant non-linear refractive index with reduction of absorption in the push-pull molecules by reduction of their donor group strength". *Chemical physical letters* **319**,669-673 (2000).
- [29] M. Barzoukas, M. Blanchard Desce. "Figures of merit of push-pull molecules in photorefractive polymers". *Journal of chemical physics* **112**(4), 2036-2043 (2000).
- [30] Barbara Paci, Claudia Schmidt, Caline Fiorini, Jean-Michel ninzi, Cecile Arbez Gindre, and Constantinos G. Screttas. "Nonlinear optical properties of push-pull stilbenes

based on a strong carbocation acceptor moiety". Journal of Chemical Society **111**(16), (1999).

[31] Kenneth S. Suslick, Chin-ti Chen, Gerald R. Meredith, and Lap-tak Cheng. "Push-pull porphyrins as nonlinear optical materials". Journal of the American Chemical Society, **114** (1992).

[32] K. Sutter, P.J. Günter, "Photorefractive gratings in the organic cristal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane". Opt. Soc. Am. V7, **12**, 2274-2278 (1990).

[33] W. E. Moerner, S.M. Silence, "Polymeric photorefractive materials", *Chem. Rev.*, **94**, 127-55 (1994).

[34] Tesis "Estudio de rectificación en películas delgadas de SiO<sub>2</sub> nanoestructuradas con SDS y CTAB y dopadas con rodamina 6G y DR1", Ismael Reyes Torres, UNAM.

[35] Zhanjia J. Hou, Liying Y. Liu, Lei Xu, Zhiling L. Xu, Wencheng C. Wang, and Fuming M. Li, Mingxin X. Ye. "Improved Second Harmonic Generation from Organic-Dye-Doped Polymer/Silica Hybrid Materials". *Chem. Mater.* **11** (1999) 3177.

[36] 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

[37] Sandhya K. Yesodha<sup>a</sup>, Chennakattu K. Sadashiva Pillai<sup>a</sup> and Naoto Tsutsumi. "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems". [Progress in Polymer Science](#). Volumen 29, Pages 45-74, January 2004.

[38] Tesis Doctoral, "Generación de Segundo Armónico en Películas Sol-Gel Contaminadas con Cromóforos Push-Pull". Alfredo Franco Pérez, Mayo 2007, I.F. UNAM.

[39]. W. Wu. *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991) 142.

[40] K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, and H. M. Gordon. "Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds". Vol. 6, No.7/J. Opt. Soc. Am. B. July 1989.

[41] Y. Agari, A. Ueda, Y. Omura, S. Nagai. Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends, *Polymer*, **38**, 801-807 (1997).

[42] Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness. (123 K). Fryer, D. S.; Peters, R. D.; Kim, E. J.; Tomaszewski, J. E.; dePablo, J. J.; Nealey, P. F.; White, C. C.; Wu, W. *Macromolecules*, Vol. 34, No. 16, 5624-5634, 2001.

[43] Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001, Septiembre de 2001 795-802  
Nuevo dispositivo para medición de difusividad térmica.

Apéndice.



Fig. 1  
*Salomé bailando ante el Rey Herodes.*  
Gustave Moreau.

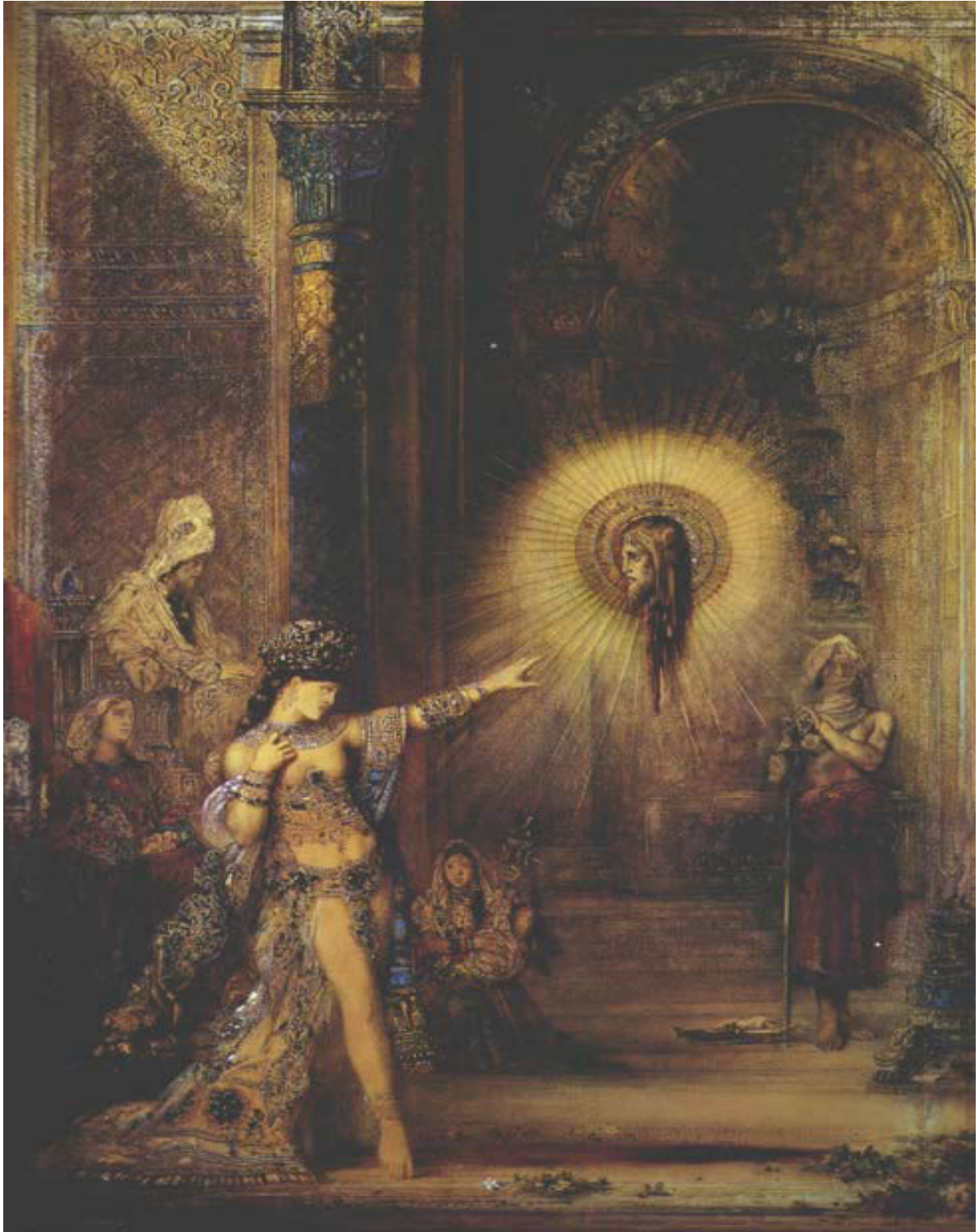


Fig. 2  
*La Aparición.* (1)  
Gustave Moreau.



Fig. 3  
*La Aparición (2)*  
Gustave Moreau.

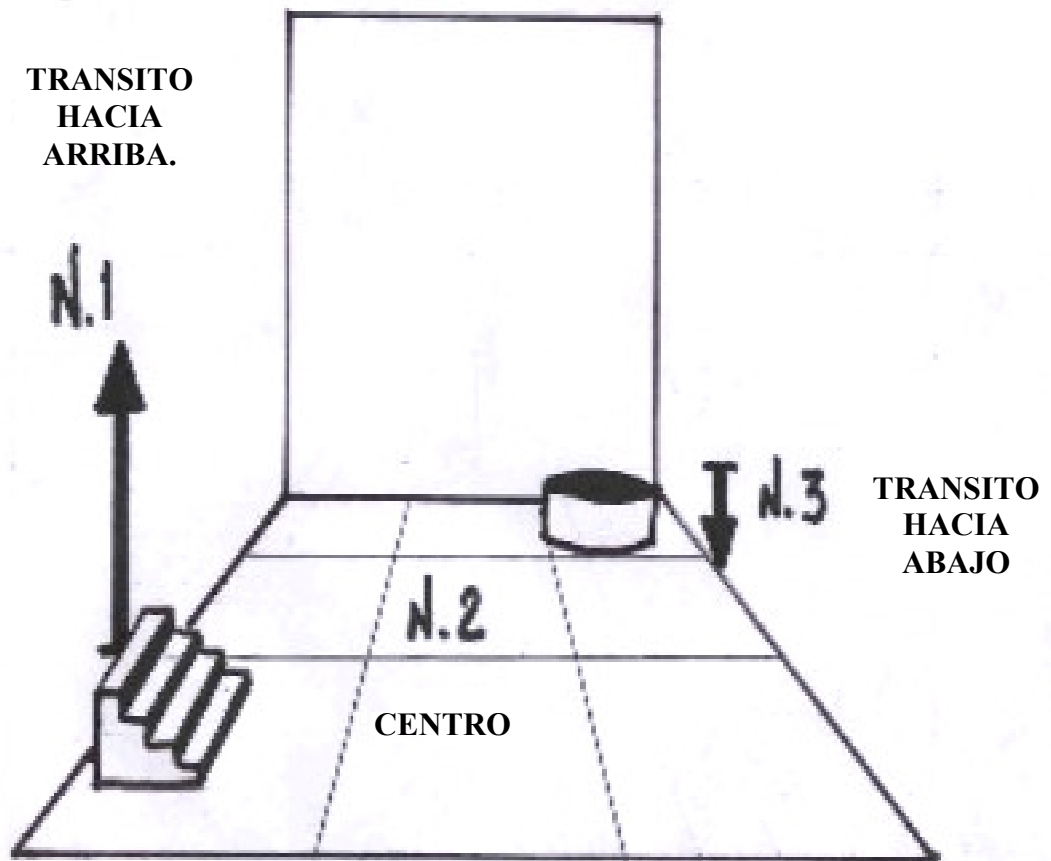


Fig. 4  
Perspectiva de escenario.



Fig. 5  
*Perseo sosteniendo la cabeza de Medusa.*  
B. Cellini.



Fig. 6  
*Perseo sosteniendo la cabeza de Medusa.*  
(Detalle.)  
B. Cellini.



## **Bibliografía.**

### **A. Obras de Oscar Wilde.**

*Cuentos completos.* Losada, Buenos Aires, 2002.

*De Profundis.* Grupo Editorial Tomo, México, 2002

*El alma del hombre bajo el socialismo. Socialismo e individualismo.* Trad. Juan A. Nuño, F.C.E., México, 1989

*El ruiseñor y la rosa, y otros cuentos./ Poemas en prosa.* Espasa Calpe, Colec. Austral, México, 1992.

*Essais de Littérature et d'Esthétique.* Bibliothèque Cosmopolite, Paris, 1912.

*La Balada de la cárcel de Reading.* Goncourt, Buenos Aires, 1968.

*Mínimas,* Editorial y Librería Goncourt, Buenos Aires, 1976.

*Salomé.* Présentation de Pascal Aquien, illustrations d'Aubrey Beardsley, G. F. Flammarión, París, 1993.

*Salomé.* Traducción, prólogo y notas de Mauro Armiño, ils. Aubrey Besrdsley, Planeta Maldito, Valdemar, Madrid, 2000.

### **B. Estudios sobre Oscar Wilde y su obra.**

Broad, Lewis, *Devaneos y Locuras de Oscar Wilde.* Ercilla, Chile, 1952.

Charlesworth, Bárbara, *Dark Pasajes. The Decadent consciousness in Victorian Literature.* The University of Wisconsin Press, Madison, USA, 1965.

Delmar, Alberto, *Vida de Oscar Wilde. El famoso y el desconocido.* Libertarias/ Prodhufi, Madrid, 1993.

Ellmann, Richard, *Cuatro dublinenses. Oscar Wilde, Williamn Bitler Yeats, James Joyce, Samuel Beckett.* Tusquets Editores, Barcelona, 1990.

Gide, André, *Oscar Wilde.* Lumen, Barcelona, 1990.

Gómez de la Sierra, Ramón, *Oscar Wilde.* Poseidón, Buenos Aires, 1944.

Harris, Frank, *Vida y confesiones de Oscar Wilde.* Fontamara, 270, México, [S. F.]

Sanz Cásares, María Concepción, *El Universo de los cuentos de Oscar Wilde*. Secretariado de publicaciones e intercambio científico, Universidad de Valladolid, España, 1996.

Velasco Contreras, Víctor G., *Oscar Wilde y la Sociedad Victoriana*. Tesis, Colegio de Literatura Dramática y Teatro, F. F. y L. UNAM, México, 2003.

### C. Mitocrítica y Cultura.

Ballesteros, Manuel, *El Principio Romántico*. Anthropos Editorial del Hombre, Pensamiento Crítico - Pensamiento Utópico, 54, Barcelona, 1990.

Bataille, Georges, *El Erotismo*. Tusquets, México, 2005.

\_\_\_\_\_, *La Literatura y el Mal*. Taurus, Madrid, 1971.

Béguin, Albert, *El Alma Romántica y el Sueño*. F. C. E., México, 1996.

Blavatsky, Helena Petrovna, *Isis sin velo*. Tomo III, Sirio - Colofón, México, 1997.

Bornay, Erika, *Mujeres de la Biblia en la pintura del Barroco. Imágenes de la antigüedad*. Cátedra, Ensayos arte, Madrid, 1998.

Brunel, Pierre, (Ed.), *Companion to Literary myths, heroes and archetypes*. Routledge, London and New York, 1970.

Burckhardt, Titus, *Alquimia. Significado e imagen del mundo*. Pados Orientalia, Barcelona, 1994.

Caillois, Roger, *Medusa y compañía. Pintura, camuflaje, disfraz y fascinación en la naturaleza del hombre*. Seix-Barral, Barcelona, 1980

Campbell, Joseph, *El poder del mito*. Emecé editores, Barcelona, 1991.

\_\_\_\_\_, *Las Máscaras de Dios: Mitología Occidental*. Alianza Editorial, Madrid, 1992.

\_\_\_\_\_, *Reflexiones sobre la vida*. Emecé editores, Buenos Aires, 1995.

Cortazar, Julio, *Último Round*. Siglo Veintiuno Editores S. A., México, 1974.g

D'Angelo, Paolo, *La estética del Romanticismo*. La Balsa de la Medusa, Madrid, 1999.

Duch, Lluís, *Mito. Interpretación y cultura*. Herder, Barcelona, 1998.

Durand, Gilbert, *De la mitocrítica al mitoanálisis. Figuras míticas y aspectos de la obra*. Edit. Anthropos, Barcelona, 1993.

\_\_\_\_\_, *La imaginación simbólica*. Amorrortu editores, Buenos Aires, 1968.

\_\_\_\_\_, *Le décor mythique de "La Chartreuse de Parme" Les structures figuratives du roman sthendalien*. Edit. José Cortí, Paris, 1990.

\_\_\_\_\_, *Las Estructuras Antropológicas del Imaginario. Introducción a la arquetipología general*. F. C. E., México, 2004.

Eliade, Mircea, *Aspectos del mito*. Piados Orientalia, Barcelona 2000.

\_\_\_\_\_, *Lo Sagrado y lo Profano*. Guadarrama, Madrid, 1964.

\_\_\_\_\_, *Relatos Fantásticos*. Kairós, Barcelona, 1999.

Flaubert, Gustave, *Herodías*. Edit. Andrés Bello, Chile, 1995.

\_\_\_\_\_, *Salammbô*. Edicomunicación, Barcelona, 2001.

Degoy, Susan, *En lo más oscuro del pozo. Figura y rol de la mujer en el teatro de García Lorca*. Edic. Miguel Sánchez, C. B. Granada, [S. F.]

García Lorca, Federico, *Obras Completas*. Tomo II, Edic. Aguilar, Madrid, 1978.

\_\_\_\_\_, *Primeras canciones. Suites*. Edit. RBA, Barcelona, 1998.

\_\_\_\_\_, *Prosa*. Alianza, Madrid, 1978.

*Gustave Moreau y su legado*. Fundación cultural Televisa A. C., Centro Cultural de Arte contemporáneo, México, Octubre 1994- Enero 1995.

Goethe, J. W. *Fausto*. Edit. Tomo, México, 2003.

Gómez Bedate, Pilar, *Mallarmé*. [Ant.] Edic. Jucar, Colec. Los Poetas, Barcelona, 1983.

Gras Balaguer, Menene, *El Romanticismo como espíritu de la modernidad*. Montesinos, Biblioteca de la divulgación temática /23, Barcelona, 1983.

Graves, Robert, *La diosa blanca de la poesía. Historia comparada del mito poético*. Losada, Buenos Aires, 1970.

Grovas, Víctor, *El mundo al revés y la sonrisa romántica: Un viaje por la comedia romántica de Ludwing Tieck*. UNAM, F. F. Y L., Colec. Seminarios, México, 2001.

Huysmans, J. K., *A contrapelo*. Cátedra, Letras Universales # 17, Madrid, 1984.

Jiménez, Guillermo, *7 ensayos sobre danza*. UNAM, México, 1950

Jung, C. G., *Arquetipos e inconsciente colectivo*. Piados, Barcelona, 1988.

\_\_\_\_\_, R. Bly, J. Campbell, et al, *Espejos del Yo. Imágenes arquetípicas que dan forma a nuestras vidas*. Edit. Kairós, Biblioteca de la Nueva Conciencia, Barcelona, 1994.

\_\_\_\_\_, W. F. Otto, H. Zimmer, et al, *Hombre y sentido*. Círculo de Eranos III, Anthropos Editorial, Barcelona, 2004.

\_\_\_\_\_, *Mysterium Coniunctionis*, Obras Completas Vol. 14, Edit. Trotta, Madrid, 2002.

\_\_\_\_\_, *Psychology and Alchemy*. Routledge and Kegan Paul, (The Collected works of C. G. Jung /12) London, 1952.

Kerényi K., E. Neumann, et al, *Arquetipos y símbolos colectivos*. Círculo de Eranos I, Anthropos Editorial del Hombre, Barcelona, 1994.

Kott, Jan, *El manjar de los dioses*. Edit. Claves, México, 1977.

*La Santa Biblia. Antiguo y nuevo testamento*. Sociedades Bíblicas de América Latina, México, 1988.

Mardones, José María, *EL retorno del mito. La racionalidad mitosimbólica*. Síntesis, Madrid, 2000.

Nemo, Philippe, *Job y el Exceso del Mal*. Caparrós Editores, Col. Espirit 18. Madrid, 1995.

Oliver, Gabriel, Helena Puigdoménech, Marisa Siguan (Coordinadores), *Romanticismo y fin de siglo*. Universitat de Barcelona, Divisió de Ciències Humanes I, Socials, Barcelona, 1992.

Owen, Gilberto, *Obras*. F. C. E. Letras Mexicanas, México, 1996.

Paz, Octavio, *Los hijos del limo. Del Romanticismo a la Vanguardia*. Seix Barral, Barcelona, 1974.

Praz, Mario, *La carne, la muerte y el diablo en la literatura romántica*. Monte Ávila Editores, Venezuela, 1969.

Rosas Martínez Alfredo, *El éter en el corazón. La poesía de Rubén Bonifaz Nuño y el pensamiento ocultista*. UNAM. Col. Diversa #12, México, 1999.

\_\_\_\_\_, *El sensual mordisco del demonio. La presencia del bien y del mal en la poesía de Gilberto Owen*. UAEM., Estado de México, 2005.

Santa Teresa de Jesús, *Obras Completas*. Biblioteca de autores Cristianos. Madrid, 2003.

Shelley, Mary W., *Frankenstein*. Edit. Tomo, México, 2003.

Shorky, Mohamed, *La Danza Mágica del Vientre*. Mandala, Madrid, 1995.

Siebers, Tobin, *El espejo de Medusa*. F. C. E., México, 1993.

Segovia, Tomas, *Ensayos (Actitudes / Contracorrientes.)* UAM., Colec. Cultura Universitaria, Ensayo, 44, México, 1988.

Van Tieghem, Paul, *El Romanticismo en la literatura europea*. Editorial Hispano Americana, Unión Tipográfica, México, 1958.

Vernent, Jean-Pierre, *La muerte en los ojos. Figuras del Otro en la antigua Grecia*. Edit. Gedisa, Barcelona, 1986.

\_\_\_\_\_, *El individuo, la muerte y el amor en la antigua Grecia*. Piados, Barcelona, 2001.

Wilhelem, Francois-Regis, *Dios en la Acción. La mística apostólica según Santa Teresa de Jesús*. Biblioteca de autores Cristianos, Estudios y ensayos. Madrid, 2002

#### **D. Diccionarios.**

Chevalier, J. Y Alain Gheerbrandt, *Diccionario de los símbolos*. Herder, Barcelona, 1988.

*Diccionario Español-Francés / Francés-Español*. Larousse, México, 1994.

## E. Hemerografía.

*Salomé. Un mito contemporáneo.* Revista de Museo Nacional, Centro de arte, Reina Sofía, Festival de Otoño, Comunidad de Madrid, Consejería de Educación y Cultura, T. F. Editores, Madrid, 29 de Octubre de 1995 – 02 de Enero de 1996.

Serna, Enrique, “Portarretrato para un efebo inmortal” en *Confabulario*. Suplemento cultural, El Universal, 29 de Enero de 2005.

## F. Internet.

### 1. Texto.

*Ishtar .Diosa Babilónica.*

[www.es.geocities.com/corte\\_de\\_lucifer/Textos/Articulos/Mujeres\\_Diosas/Ishtar.html](http://www.es.geocities.com/corte_de_lucifer/Textos/Articulos/Mujeres_Diosas/Ishtar.html)

Paz, Carlos, [www.carlospaz.com/elhincha/vocabulario.htm](http://www.carlospaz.com/elhincha/vocabulario.htm)

### 2. Imágenes.

Benvenuto Cellini, *Perseo sosteniendo la cabeza de Medusa.*

[www.vidasdefuego.com/mit\\_perseo.htm](http://www.vidasdefuego.com/mit_perseo.htm)

\_\_\_\_\_, *Perseo sosteniendo la cabeza de Medusa.* (Detalle 1)

[www.esculturasantiguas.juegofantastico.ci/imagenes/celliniperseo\\_s.jpg](http://www.esculturasantiguas.juegofantastico.ci/imagenes/celliniperseo_s.jpg)

Gustave Moreau, *La aparición.* (1)

[www.al\\_versailles.fr/.../Gmoreau\\_Apparition.htm](http://www.al_versailles.fr/.../Gmoreau_Apparition.htm)

\_\_\_\_\_, *La aparición.* (2)

[www.43places.com/places/view/200185?view=gall](http://www.43places.com/places/view/200185?view=gall)