



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO ASISTIDA
POR EFECTO CORONA EN PELÍCULAS HIBRIDAS
NANOESTRUCTURADAS DE SiO₂ CONTAMINADAS
CON DR1.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FISICO

P R E S E N T A:

RAFAEL OMAR TORRES MENDIETA



DIRECTOR DE TESIS:

DR. ALFREDO FRANCO PÉREZ

(2011)



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Alfredo Franco Pérez, por enseñarme y guiarme con paciencia en la elaboración de esta tesis, además de brindarme en todo momento su apoyo y confianza.

Al Dr. Jorge Alfonso García Macedo por sus importantes e inapreciables comentarios, los cuales contribuyeron para enriquecer este trabajo, además de todo el apoyo que me brindo para la elaboración de esta tesis.

A mi comité sinodal conformado por la Dra. Catalina Elizabeth Stern Forgach, el Dr. Edgar Álvarez Zauco, el Dr. Omar Guillermo Morales Saavedra y el Dr. Alejandro Reyes Coronado, por revisar este trabajo y enriquecerlo con sus valiosos consejos.

Un especial agradecimiento a mis padres Marina Mendieta Saavedra y Rafael Torres Torres, por todo su amor, por siempre creer en mí, por su paciencia y apoyo incondicional.

Por supuesto para mi hermana Laila Anaid Torres Mendieta, a Diana Gamborino Uzcanga, a Manuel Alejandro Lugo y a todos mis queridos amigos que siempre me han apoyado en los buenos y malos momentos, que siempre han creído en mí y me han sabido enseñar el valor de la amistad.

Se agradece el apoyo técnico al M. en C. Manuel Aguilar-Franco (DRX), M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega (MEB) y al técnico Diego Quiterio (preparación de las muestras para los estudios de MEB).

Y por supuesto a mi querida universidad, que me brindo la posibilidad de estudiar una carrera universitaria para así ser un profesional que ayude al crecimiento de nuestro país.

RESUMEN

Se estudió la señal de generación de segundo armónico (o SHG por sus siglas en inglés) como función de la temperatura y del ángulo de incidencia del haz fundamental en películas amorfas e híbridas nanoestructuradas. El tipo de películas que se utilizaron fueron películas con matriz orgánica (polimetilmetacrilato o PMMA) y películas con matriz inorgánica (dióxido de silicio: SiO₂) preparadas mediante el método sol-gel. Las películas se contaminaron con el cromóforo “push-pull” 2-{Etil-[4-(4-nitro-fenilazo)-fenil]-amino}-etanol, también llamado Disperse Red 1 o simplemente DR1. Para dar estructura a las películas híbridas se hizo uso de moléculas surfactantes las cuales fueron de dos tipos principales, iónicas y neutras. Entre los surfactantes iónicos que se utilizaron están el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) y el Cetil-trimetil-amonio de Bromo (CTAB).

Los surfactantes neutros utilizados fueron el Poli-oxi-etileno (20) Cetil Éter (Brij58), el Poli(etileno glicol)-bloque-poli(propileno glicol)-bloque-poli(etileno glicol)(127) (Pluronic 127) y el Polietileno Glicol Tert-octilfenil Éter (Triton X100).

El objetivo principal fue estudiar el efecto que la estructura nanométrica de las películas provoca en la señal de SHG en comparación a la respuesta no lineal de segundo orden obtenida en las películas amorfas.

Puesto que existe una relación entre el ángulo de incidencia del haz fundamental (haz láser a 1064nm) sobre un material con propiedades ópticas no lineales de segundo orden y la intensidad de la señal de segundo armónico, las mediciones se realizaron a diversos ángulos de incidencia.

La estructura nanométrica de las películas se estudió por difracción de rayos X y el espesor de las películas se determinó por microscopia electrónica de barrido.

La medición de la intensidad de la señal de SHG se realizó in-situ en cada muestra bajo tratamientos de polarización por efecto corona, a distintas temperaturas (60°C, 80°C, 100°C y 120°C) con el fin de orientar a los cromóforos “push-pull” dentro de la película en una dirección preferencial. La señal se midió como función del ángulo de incidencia, desde los 0° hasta los 60°, para así determinar el máximo en la intensidad de la señal de SHG tanto en las muestras amorfas como en las muestras nanoestructuradas. De manera complementaria se obtuvo el espectro de absorción óptica de cada muestra para un mismo tiempo de polarización, con el fin de estudiar la evolución del parámetro de orden (el cual indica el porcentaje de cromóforos que se orientaron en la muestra) como función de la temperatura aplicada en el tratamiento de polarización.

Se estudió el aumento de la señal como función del tiempo de polarización al ángulo de incidencia en que se detectó la mayor intensidad en la señal de SHG. Igualmente se estudió, a cada temperatura, la disminución en la intensidad de la señal como función del tiempo, cuando se deja de aplicar el campo corona sobre la muestra, con la intención de determinar la estabilidad de la señal y los procesos de relajación en cada muestra a diferentes temperaturas.

ÍNDICE

	Página
Resumen.....	3
Índice.....	4
Capítulo 1: Marco Teórico	5
1.1 Generación de segundo armónico.....	6
1.2 Películas híbridas.....	10
1.3 Cromóforos Push-Pull.....	15
1.4 Efecto corona.....	16
1.5 Franjas de Maker.....	18
1.6 Absorción óptica.....	22
1.7 Parámetro de orden.....	23
Capítulo 2: Desarrollo experimental y dispositivo experimental.....	26
2.1 Equipo de absorción óptica.....	27
2.2 Dispositivo de generación de segundo armónico.....	28
2.3 Método experimental.....	30
Capítulo 3: Datos y análisis.....	32
3.1 Resultados.....	33
3.2 Análisis.....	52
3.2.1 Análisis de espectro de difracción de rayos x.....	53
3.2.2 Análisis de espectro de absorción.....	55
3.2.3 Análisis de estabilidad en la señal de SHG.....	55
3.2.4 Análisis de intensidad en la señal de SHG vs. ángulo de incidencia del haz fundamental.....	60
Capítulo 4: Conclusiones.....	66
Bibliografía.....	70
Apéndice.....	71

Capítulo 1
Marco Teórico

Actualmente se tiene gran interés en las propiedades ópticas no lineales de los materiales debido a que gracias a éstas se prevén grandes avances tecnológicos, ejemplo de ello resulta ser el almacenamiento de información en zonas cada vez más pequeñas de los materiales, incluso se vislumbra la posibilidad de sustituir los actuales dispositivos electrónicos por dispositivos ópticos [1]. Los nanomateriales en este siglo XXI, de hecho, la nanociencia en general está adquiriendo gran importancia y pronto se convertirá en uno de los campos de la ciencia que más contribuyan al desarrollo científico y tecnológico [2]. Los materiales híbridos (orgánico-bio-inorgánico) desempeñarán un papel importante en el desarrollo de los nanomateriales con propiedades avanzadas debido principalmente al bajo costo de su manufacturación y a que pueden poseer tanto características orgánicas interesantes como propiedades inorgánicas convenientes [3].

MARCO TEÓRICO

A continuación se describen los elementos necesarios para la realización del trabajo de investigación desarrollado en la presente tesis. Se describen la generación de segundo armónico, los cromóforos “push-pull” y su efecto en la intensificación de la señal de segundo armónico, el efecto corona y su efecto sobre los cromóforos “push-pull”, las películas híbridas y su importancia, la teoría de las franjas de Maker, el proceso de absorción óptica y su importancia en la determinación de la orientación de los cromóforos, y finalmente el parámetro de orden. Se describe la generación de segundo armónico porque éste es el efecto no lineal que se estudia en este trabajo, se describen los cromóforos “push-pull” debido a que éste tipo de moléculas dan al material las propiedades ópticas no lineales de segundo orden, se describe el efecto corona por que se utiliza para dar eficiencia a la orientación de los cromóforos “push-pull” en las muestras, se describen las películas híbridas debido a que se utilizaron este tipo de materiales para verificar la eficiencia de la generación de segundo armónico y se revisa la teoría de franjas de Maker debido a que teóricamente es como se suele estudiar el fenómeno de generación de segundo armónico en películas, la absorción óptica y el parámetro de orden se estudian porque dan una idea del porcentaje de orientación de los cromóforos en el material (una orientación favorable promueve la eficiencia en la generación de segundo armónico).

Generación de Segundo Armónico Óptico

La generación de segundo armónico es una propiedad óptica no-lineal de segundo orden. Esta propiedad está presente en materiales tales como las películas híbridas utilizadas en este trabajo.

La generación de segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés: Second Harmonic Generation), es el doblaje en la frecuencia de un haz monocromático laser a causa de una relación electromagnética no lineal existente entre la polarización de un medio material y el campo eléctrico que lo provoca. Matemáticamente este fenómeno es descrito a partir de una serie de potencias del campo eléctrico, en el dominio del tiempo t :

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(0)}(t) + \hat{\chi}^{(1)}(t)\vec{E}(t) + \hat{\chi}^{(2)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t) + \hat{\chi}^{(3)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t) + \dots \quad (1.1.1)$$

Donde $\vec{P}(t)$ es el vector de polarización total del medio, $\vec{P}^{(0)}(t)$, $\hat{\chi}^{(1)}(t)\vec{E}(t)$, $\hat{\chi}^{(2)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)$ y $\hat{\chi}^{(3)}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)\vec{E}(t)$ son los vectores de polarización espontánea,

lineal, de segundo y de tercer orden respectivamente, $\hat{\chi}^{(1)}(t)$, $\hat{\chi}^{(2)}(t)$ y $\hat{\chi}^{(3)}(t)$ son operadores tensoriales de susceptibilidad eléctrica de primer, segundo y tercer orden respectivamente; los términos de las susceptibilidades toman valores cada vez más pequeños mientras aumenta el orden de susceptibilidad. Cabe mencionar que cuando el medio material presenta centrosimetría, todos los términos de las susceptibilidades de orden par son iguales a cero.

En el caso particular de la generación del segundo armónico que responde al campo aplicado, una transformación $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ transforma los vectores en sus contrarios, o $\vec{E} \rightarrow -\vec{E}$ y $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$, en este tipo de transformación es claro que para que se cumpla lo anterior $\hat{\chi}^{(2)} \rightarrow -\hat{\chi}^{(2)}$. Consideremos ahora el caso de un material centrosimétrico, lo que significa que admite un centro de inversión y que no presenta cambios por la transformación $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. En consecuencia, la susceptibilidad no-lineal del material debe seguir siendo idéntica en esta simetría, de ahí se puede deducir que para que $\vec{P} = -\vec{P}$ entonces necesariamente $\hat{\chi}^{(2)} = 0$. En conclusión, la respuesta no-lineal de segundo orden de un material centro simétrico es rigurosamente nula. El razonamiento puede extenderse a todas las susceptibilidades no-lineales con un orden par. Por ello, el caso que nos es de interés es aquél en que el material presenta una estructura no centrosimetría a nivel macroscópico.

Cuando los campos eléctricos de la ecuación (1.1.1) están asociados a una onda electromagnética, entonces se dice que la polarización lineal describe procesos ópticos lineales, la polarización de segundo orden describe procesos ópticos no lineales de segundo orden, la polarización de tercer orden describe procesos ópticos no lineales de tercer orden, y así sucesivamente.

A nivel molecular, la respuesta no lineal ante la presencia de una fuente luminosa se puede entender matemáticamente como:

$$p_i(t) = \mu_i^0 + \alpha_{ij}E_j(t) + \beta_{ijk}E_j(t)E_k(t) + \gamma_{ijkl}E_j(t)E_k(t)E_l(t) + \dots \quad (1.1.2)$$

Donde p_i representa la polarización de la molécula a lo largo del eje “i”, $E_{j,k,l,\dots}$ representan los campos eléctricos del haz fundamental que actúan sobre la molécula a lo largo de los ejes “j,k,l,...”, mismos que se ilustran en la figura 1.1.1, μ_i^0 representa el momento dipolar permanente de la molécula a lo largo del eje “i”, α_{ij} representa la polarizabilidad lineal de la molécula, β_{ijk} representa la hiperpolarizabilidad de segundo orden de la molécula, γ_{ijkl} la hiperpolarizabilidad de tercer orden de la molécula y t es el tiempo de polarización.

A nivel macroscópico los factores de polarizabilidad e hiperpolarizabilidad serán tratados como factores estadísticos, pues en el sistema macroscópico habrán muchas moléculas que intervengan en tal efecto, por ello y tomando en cuenta la notación utilizada para la polarización de una sola molécula entonces la ecuación (1.1.1) puede ser reescrita como:

$$P_i(t) = P_i^{(0)}(t) + \chi_{ij}^{(1)}(t)E_j(t) + \chi_{ijk}^{(2)}(t)E_j(t)E_k(t) + \chi_{ijkl}^{(3)}(t)E_j(t)E_k(t)E_l(t) + \dots \quad (1.1.3)$$

Donde $P_I(t)$ es la polarización macroscópica del sistema molecular a lo largo del eje I, $P_I^{(0)}(t)$ representa la polarización espontánea del sistema a lo largo del eje I, $\chi_{IJ}^{(1)}(t)$ representa la susceptibilidad de primer orden del sistema molecular, $\chi_{IJK}^{(2)}(t)$ representa la susceptibilidad de segundo orden del sistema, $\chi_{IJKL}^{(3)}(t)$ representa la susceptibilidad de tercer orden del sistema y $E_{J,K,L,\dots}(t)$ son los campos eléctricos que actúan sobre el sistema molecular a lo largo de los ejes J, K, L, ... del sistema de referencia macroscópico, mismo que está en 3 dimensiones.

Considérese el caso de la polarización de segundo orden $P^{(2)}(t)$ en un medio no centrosimétrico para campos ópticos de frecuencias ω_1 y ω_2 y amplitudes E_1 y E_2 distintos, la polarización de segundo orden se puede expresar como

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)}(t) E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) = \chi^{(2)}(t) \left(\frac{E_1 E_2}{2} \right) \left(\cos((\omega_1 + \omega_2)t) + \cos((\omega_2 - \omega_1)t) \right) \quad (1.1.4)$$

Si sobre un medio material no centrosimétrico coinciden dos haces de luz, cada uno con frecuencias ópticas distintas (ω_1 y ω_2), entonces el material emitirá una superposición de dos ondas luminosas de frecuencias distintas: $\omega_1 + \omega_2$ y $\omega_2 - \omega_1$. A la obtención de una onda de luz con frecuencia $\omega_1 + \omega_2$ a partir de dos ondas distintas, se le conoce como suma de frecuencias, y a la obtención de una onda de luz con frecuencia $\omega_2 - \omega_1$ a partir de dos ondas distintas, cada una con frecuencia ω_1 y ω_2 , respectivamente, se le conoce como diferencia de frecuencias. Tanto la suma como la diferencia de frecuencias son efectos ópticos no lineales de segundo orden. En particular, cuando $\omega_1 = \omega_2$ se tiene el caso del segundo armónico. También existen otros efectos no lineales de segundo orden, mismos que se enlistan en la tabla 1.1.1 [4].

Tabla 1.1.1 Procesos no lineales de segundo orden.

Efecto	Representación
Generación de segundo armónico (doblaje de frecuencia)	$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ $P(2\omega)$
Suma de frecuencias	$\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$ $P(\omega_1 + \omega_2)$
Diferencia de frecuencias	$\chi^{(2)}(-(\omega_1 - \omega_2); \omega_1, -\omega_2)$ $P(\omega_1 - \omega_2)$
Efecto Pockels (cambio de índice de refracción del medio)	$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ $P(\omega)$
Rectificación Óptica	$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ $P(0)$

En la figura 1.1.1 se ilustran los sistemas referenciales microscópico y macroscópico en los que está inmersa la molécula.

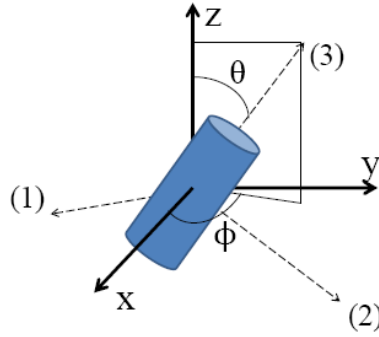


Figura 1.1.1 Relación entre los sistemas de referencia microscópico y macroscópico, el sistema macroscópico se identifica con letras (sistema coordenado del laboratorio) y el sistema microscópico con números (ejes principales de la molécula).

En particular, tomando en cuenta los sistemas de referencia microscópico y macroscópico, y considerando además que las moléculas en cuestión presentan simetría cilíndrica, éstas tendrán el término mayor de su factor de polarizabilidad de segundo orden a lo largo de su eje principal, y entonces su polarizabilidad microscópica de segundo orden puede escribirse de la siguiente forma [5]:

$$p_3^{(2)}(t) = \beta_{333} E_J(t) \cos(3,y)(t) E_K(t) \cos(3,z)(t), \quad (1.1.5)$$

donde $\cos(3,y)(t)$ y $\cos(3,z)(t)$ se refieren a la contribución del eje 3 de la molécula proyectados sobre Y y Z respectivamente (no se hace la proyección sobre el eje X debido a que es el eje por el que viaja la luz). Por otro lado, las polarizabilidades macroscópicas de segundo orden de un sistema de moléculas con simetría cilíndrica, estadísticamente para cada eje coordenado se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\chi_{In}^{(2)} \propto N \beta_{333} \langle \cos^3(n,m) \rangle, \quad (1.1.6)$$

donde N se refiere al número de moléculas que intervienen en el fenómeno, n denota al conjunto de índices J y K de la ecuación (1.1.3) y el índice m hace referencia a los ejes microscópicos, donde m puede ser 1, 2 o 3 y los paréntesis “< >” se refieren al promedio angular [5]. En particular.

$$d_{33} = \frac{\chi_{I3}^{(2)}}{2} \propto N \beta_{333} \langle \cos^3(3,m) \rangle, \quad (1.1.7)$$

donde d_{33} es el coeficiente no lineal de segundo orden que usualmente se reporta en artículos. Se hablará más adelante de este coeficiente con detalle.

Películas híbridas

Un material híbrido es aquel material que está formado por dos o más elementos de diferente naturaleza, en particular en este trabajo se utilizan materiales híbridos orgánico-inorgánicos, cuya estructura comparte tanto elementos propios de un material orgánico como de uno inorgánico. Los materiales híbridos de este tipo que quizás resulten ser los más comunes, son las pinturas donde los pigmentos o rellenos inorgánicos están mezclados con componentes orgánicos como los disolventes, polímeros, surfactantes o tensoactivos, etc [6].

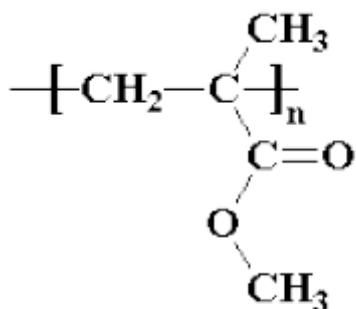
En la actualidad este tipo de materiales poseen gran importancia en ciencia y tecnología, algunos ejemplos son los materiales sol-gel dopados orgánicamente con enzimas atrapadas (vendidas por Fluka), o el millón de televisiones vendidas anualmente por Toshiba, cuyas pantallas están revestidas con híbridos hechos del colorante índigo embebido en una matriz de sílice/zirconia [7].

El grado de organización molecular y las propiedades que pueden ser obtenidas de los materiales híbridos dependerá de la naturaleza química de sus componentes. Como consecuencia de ello, la naturaleza de los enlaces e interacciones entre los componentes orgánico e inorgánico han sido utilizadas para clasificar a los materiales híbridos en dos grandes grupos. Materiales híbridos clase I: corresponden a todos los sistemas en los que no están presentes enlaces covalentes o iónico-covalentes entre los componentes orgánicos e inorgánicos. En tales materiales, los varios componentes presentan interacciones débiles tales como enlace de hidrógeno, enlace de van der Waals, interacciones π - π o fuerzas electrostáticas. Materiales híbridos clase II: corresponden a materiales donde al menos una fracción de los componentes orgánicos e inorgánicos están unidos a través de fuertes enlaces químicos (covalente, iónico-covalente o enlaces ácido-base) [8].

En particular, a los materiales híbridos se les puede inducir un ordenamiento nanoscópico mediante la estrategia de síntesis conocida como bottom-up, la cual se refiere a la manipulación de un sistema desde sus componentes individuales para dar lugar a sistemas macroscópicos organizados. El método de preparación de materiales conocido como método sol-gel, permite la síntesis de materiales ordenados nanométricamente mediante la estrategia bottom-up.

Las películas híbridas con las que se trabajó fueron preparadas mediante el método sol-gel y son de clase I, ya que la unión entre la parte orgánica e inorgánica se da mediante enlaces de van der Waals o bien por fuerzas electrostáticas.

Adicionalmente se estudiaron películas con matriz de PoliMetilMetAcrilato (PMMA) a fin de comparar su respuesta en la señal de SHG con la respuesta en la señal de SHG que se obtiene en las películas híbridizadas. Esto debido a que el PMMA que es un polímero es un material que ha sido ampliamente estudiado [9], y uno de los objetivos principales de este trabajo consiste en estudiar la señal de SHG en los materiales híbridos amorfos y nanoestructurados, en relación a los bien conocidos materiales de PMMA. A continuación se presenta el esquema de la molécula de PMMA.



PMMA

Figura 1.2.1. Molécula del PMMA.

Las películas de PMMA:DR1 fueron preparadas mezclando PMMA y la molécula N-etil-N-(2-hidroxietil)-4-(4-nitrophenylazo) anilina comúnmente conocido como Disperse Red 1, o simplemente DR1, en Metoxietanol (MeOEtOH). El PMMA tiene forma de cadena lineal y en la solución de MeOEtOH se distribuye por todo el volumen formando un entretejido que contiene al DR1. A continuación se muestra la fórmula química de la molécula de DR1.

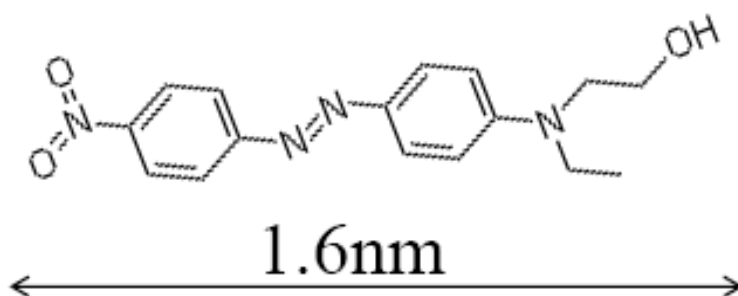


Figura 1.2.2. Molécula del DR1.

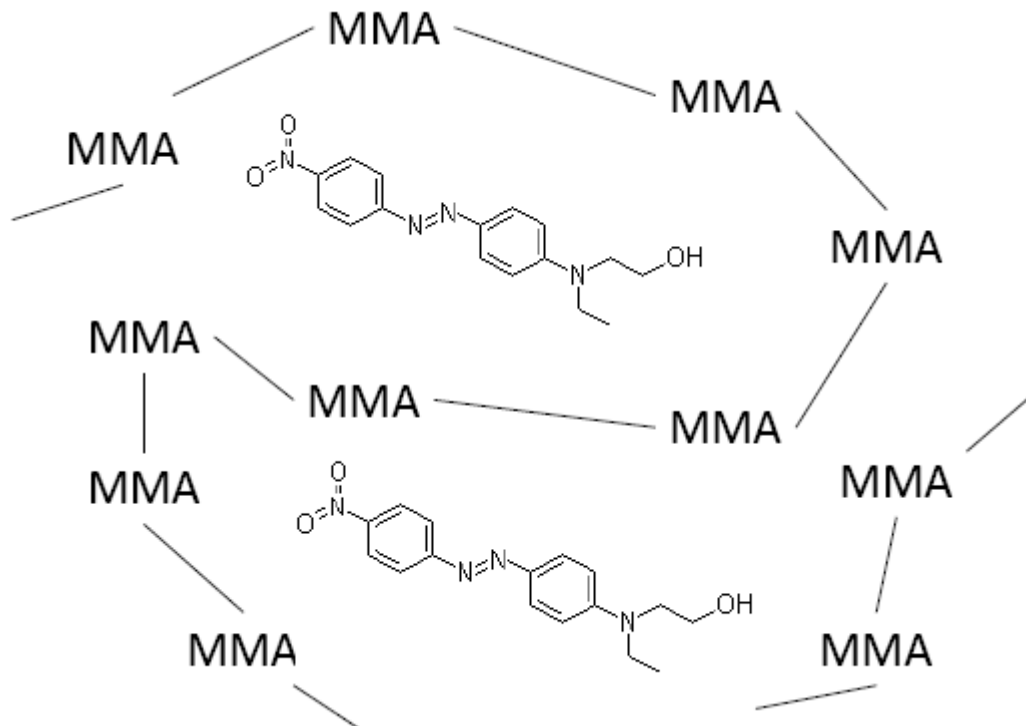


Figura 1.2.3. Entretrejido del PMMA conteniendo al DR1

Tras realizar la mezcla y dejarla reposar 5 minutos se hace el depósito por “spin-coating”.

El método de “spin-coating” es un método de deposición por giro de películas. Se empieza por colocar una gota de la sustancia con la que se quiere recubrir un sustrato, en este caso la mezcla fue de PMMA:DR1 y el sustrato que se utilizó fue vidrio común (vidrio portaobjetos con espesor de entre 0.8 y 1.1mm, marca Corning modelo 2947, con dimensiones 25X75mm), después se procede a colocar el sustrato con la gota en el aparato “spin-coater”, que gira a una frecuencia y tiempo dados (en este caso fueron 1200rpm durante 20s). El sustrato con la sustancia se dejan reposar para que la película de PMMA:DR1 pueda solidificarse tras la evaporación del MeOEtOH.

El método de “spin-coating” también se utiliza para la deposición de las películas híbridas usadas en esta tesis, las cuales se obtuvieron por el método sol-gel.

El método sol-gel es un proceso químico por el cual se pueden obtener materiales cerámicos a temperatura ambiente en forma de películas, monolitos o xerogeles como se esquematiza a continuación.

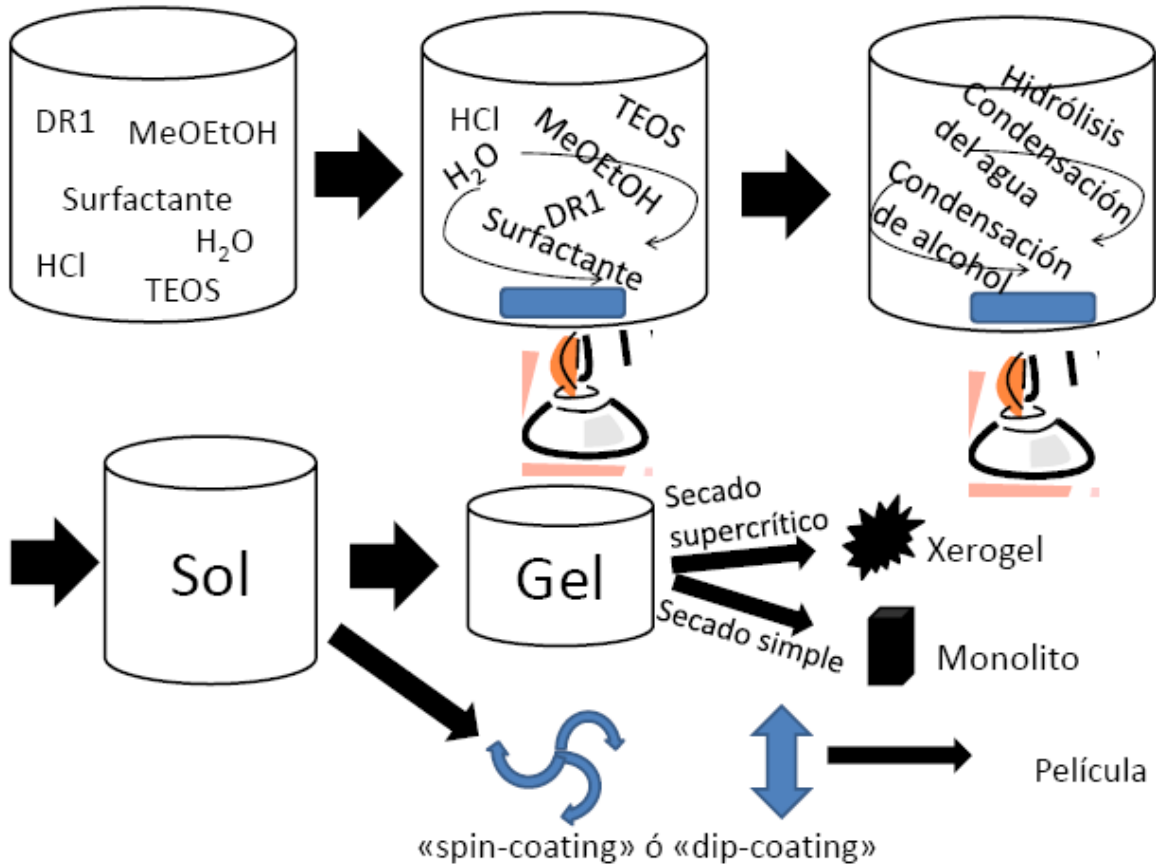


Figura 1.2.4. Esquema del proceso sol-gel.

El método sol-gel inicia con la preparación de una solución que consiste de un precursor alcóxido que dará lugar a la matriz que se deseé (como en este caso se trata del dióxido de silicio se utiliza Feniltrietoxisilano PhTES), de un disolvente, que en este caso fue MeOEtOH, además se le agrega agua desionizada, un catalizador para acelerar las reacciones, como puede ser el ácido nítrico o ácido clorhídrico, o bien ácido sulfúrico (dependiendo del PH que se requiera en la película será la cantidad de catalizador). Aquí mismo se vierten los dopantes, en este caso el DR1, por último se agrega el tensoactivo o surfactante que es quien dará la estructura a la película híbrida, dependiendo de la cantidad del mismo. Hay dos tipos principales de tensoactivos, el iónico y el neutro; en este caso utilizamos ambos tipos de tensoactivos en diferentes muestras con el fin de estudiar su efecto en la señal de SHG y su posterior comparación entre ellos. La solución es agitada bajo condiciones ambientales y velocidad de agitación de 600rpm. A partir de ello se empiezan a dar reacciones de hidrólisis y condensación (condensación de agua y condensación de alcohol).

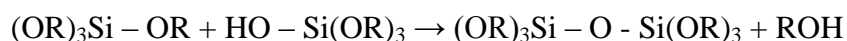
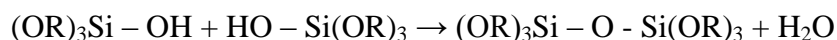
Los alcóxidos reaccionan fácilmente con agua, de aquí viene la reacción de hidrólisis donde un ión hidroxilo se une al átomo metálico (Si), esto es:



donde R es el grupo etil y ROH es un alcohol. La hidrólisis completa produce especies Si(OH)_4 , es decir:



Finalmente dos moléculas que estén parcialmente hidrolizadas se pueden unir en una reacción de condensación, ya sea condensación de agua o condensación de alcohol como se muestra a continuación:



Esto da lugar a que se empiece a formar un sol (suspensión coloidal líquida [10]). En esta etapa empieza a haber una interconexión entre los componentes, que da pie a lo que es una “network” o la red de la matriz que se quiere preparar. En este punto hay dos caminos, uno de ellos es que teniendo la solución líquida se puede hacer el depósito por “spin-coating” para obtener películas, y dependiendo de la velocidad de giro en el “spin-coating” se obtienen películas más gruesas o más delgadas. El segundo camino es permitir que se dé el proceso de gelación, en este proceso se permite la evaporación del disolvente y cierta cantidad de agua de la solución, así se pueden obtener xero-geles al dar a la solución un secado supercrítico, es decir, presión y temperaturas muy elevadas. Se pueden obtener monolitos mediante un secado simple a temperaturas de entre 100 y 500 grados Celsius, dependiendo de la matriz que se quiere obtener, y el tipo de cristalización, de estos monolitos se pueden obtener polvos al triturárseles.

Al tensoactivo también se le llama surfactante por sus siglas en inglés SURface ACTive AgeNT (agente activo de superficie). Esta especie química se utiliza para dirigir la estructura de la mezcla, o bien, dar estructura a la película; ya que posee una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. La parte hidrofílica tiende a estar en contacto con la parte acuosa y la parte hidrofóbica se alejará ensamblándose con las demás partes hidrofóbicas de las demás moléculas del surfactante, dando lugar a micelas (agregado de moléculas que comparten propiedades físico-químicas dispersas en un medio con propiedades distintas). Se pueden obtener varios tipos de micelas, en particular en este trabajo hubieron dos tipos de micelas; la de rodillo elongado, que da lugar a una estructura hexagonal de largo alcance, y la de planos que da lugar a una estructura de tipo lamelar. Por medio de la técnica de difracción de rayos X se puede determinar la estructura que existe en las películas. En la figura 1.2.5 se ilustran las estructuras lamelar y hexagonal.

El concepto fundamental de la estructura consiste en tener diferentes regiones separadas espacialmente y que son químicamente diferentes, con el fin de estudiar si la confinación espacial de las moléculas orgánicas no lineales beneficia las propiedades ópticas no lineales del material.

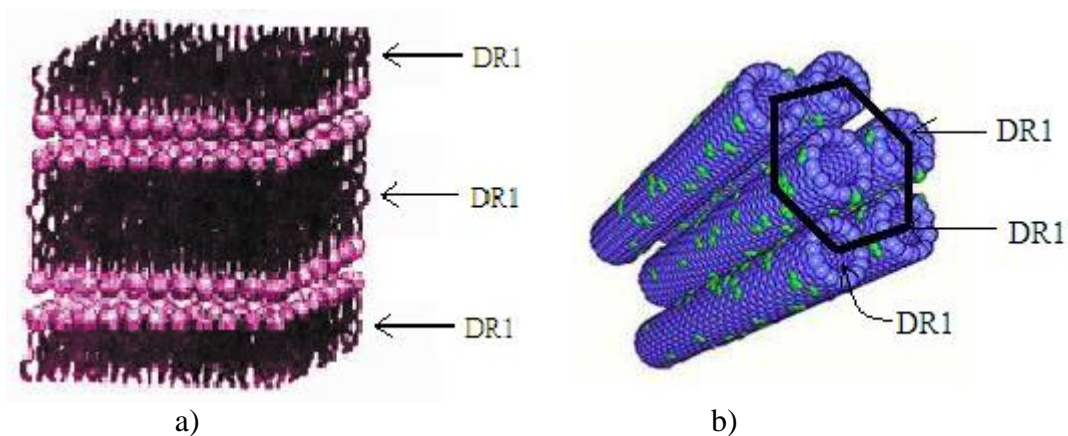


Figura 1.2.5. Se ilustran a) la fase lamellar formada por el arreglo periódico de membranas formadas por surfactantes y b) la estructura de la fase hexagonal formada por el arreglo periódico de tubos formados por surfactantes.

Cromóforos push-pull

Los cromóforos push-pull son moléculas orgánicas compuestas por un sistema de enlaces dobles conjugados, que en sus extremos presentan grupos químicos donadores (“push”) o aceptores (“pull”) de electrones. Inmersas en un medio material, proveen a éste de un color característico en la región visible del espectro electromagnético. Un sistema de enlaces dobles conjugados presenta dos tipos de enlaces entre sus átomos. Uno de los enlaces es el σ , debido a la unión covalente de los átomos de carbono en la molécula, y el otro enlace es el π , resultado del traslape de las nubes electrónicas de los carbonos. Los electrones que intervienen en este tipo de enlace, los electrones π , son los responsables directos de las propiedades ópticas de los cromóforos push-pull. Los enlaces π son muy débiles energéticamente en relación a los enlaces σ . Las nubes electrónicas de los electrones π se traslapan entre sí a lo largo del sistema de enlaces dobles conjugados, permitiendo así el transporte de carga electrónica a lo largo de la molécula (esto se logra cuando se le suministra a los electrones π la energía suficiente para sobrepasar la función de trabajo necesaria para sacar a un electrón de su órbita), lo cual da lugar a una respuesta rápida ante un estímulo electromagnético externo. Esta rapidez de respuesta resulta una ventaja sobre el resto de los materiales dedicados a aplicaciones fotónicas tales como los polímeros.

Debido a la presencia de un grupo aceptor y un grupo donador de electrones en los extremos opuestos del sistema de enlaces dobles conjugados, el momento dipolar, que será permanente en la molécula, está prácticamente alineado con el arreglo A- π -D, donde A y D representan grupo aceptores y donadores de electrones arbitrarios, respectivamente, y π indica la presencia de enlaces dobles conjugados. Adicionalmente, este tipo de moléculas presenta valores altos de hiperpolarizabilidad β , es decir, el momento dipolar de la molécula cambia notablemente al pasar de su estado HOMO a su estado LUMO. El estado HOMO es el estado básico de la molécula, el nombre proviene de las siglas de su nombre en inglés: “Highest Occupied Molecular Orbital”, que hace referencia al orbital molecular de mayor energía de la molécula cuando no está excitada. Por su parte, el estado LUMO es el primer estado excitado de la molécula y su nombre proviene de las siglas de su nombre

en inglés: “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”, que hace referencia al orbital molecular de menor energía de la molécula cuando está excitada. De hecho, el valor de la hiperpolarizabilidad β se relaciona con el cambio del momento dipolar permanente al pasar del estado HOMO al LUMO ($\Delta\mu$), según la siguiente relación [11]:

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu(\mu_{HL})^2}{(\Delta E)^2}, \quad (1.3.1)$$

donde μ_{HL} es el momento dipolar de transición y ΔE es la diferencia de energía existente entre los estados HOMO y LUMO. Estas propiedades convierten a los cromóforos push-pull en moléculas atractivas para emplearse en aplicaciones de óptica no lineal. Cabe señalar que un ejemplo de este tipo de cromóforos es la molécula N-Etil-N-(2-hidroxiethyl)-4-(4-nitrofenilazo)anilina, también conocida como Disperse Red 1 (DR1), la cual es utilizada en este trabajo para dotar a las muestras de propiedades ópticas no lineales.

Efecto corona

Los cromóforos push-pull, en este caso el DR1, dotan al material de propiedades ópticas no lineales, no obstante para que la respuesta óptica no lineal de segundo orden alcance su máxima eficiencia, los cromóforos inmersos en la matriz deben tener una orientación homogénea que brinde una estructura no centrosimétrica nivel macroscópico al material bajo estudio. Para ello utilizamos el efecto corona.

El efecto corona se lleva a cabo a presión atmosférica y consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos con geometrías distintas: una aguja de plata y una placa de cobre. En particular, la placa de cobre usada en esta tesis, tiene una abertura para dejar pasar la señal de segundo armónico y se encuentra conectado a un calefactor para inducir una temperatura específica en el material (para las muestras con matriz de PMMA se calentó a 60°C, 80°C y 100°C, no se calentó a una temperatura superior debido a que la temperatura de transición vítrea la cual es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. La temperatura de transición vítrea del PMMA es de 90°C [20] y su temperatura de combustión es de 200°C y para las muestras con matriz de SiO₂ se calentó a 80°C, 100°C y 120°C, la temperatura de transición vítrea del SiO₂ es de 150°C [21], su temperatura de combustión es de 2230°C y la temperatura de combustión del DR1 es de 160°C) [22]. A continuación se esquematiza dicho arreglo experimental.

Al aplicar la diferencia de potencial entre la aguja de plata y la placa de cobre, el aire que se encuentre entre ellos se ioniza, lo cual implica una separación de carga eléctrica de las moléculas del gas, que en este caso es el aire, las cuales se depositan sobre la superficie del material, incrementando el campo eléctrico existente entre la aguja de plata y la placa de cobre que sostiene a la película.

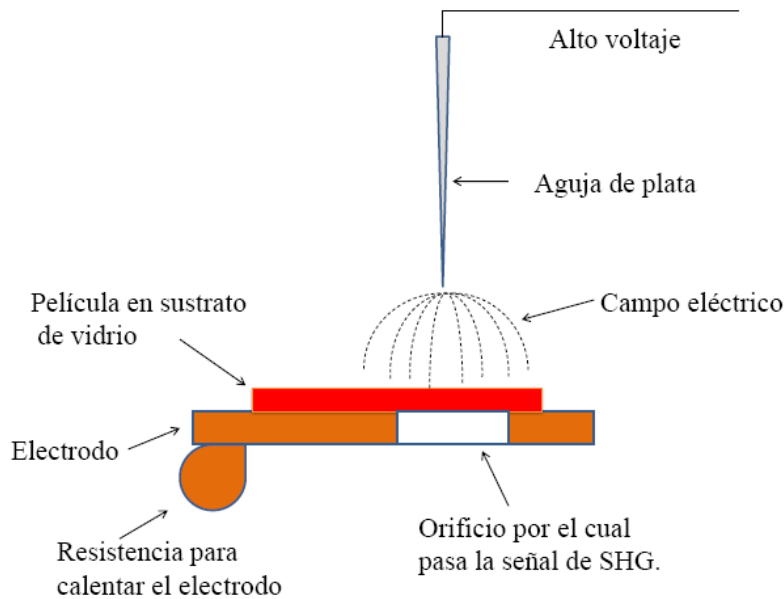


Figura 1.4.1. Esquema del dispositivo utilizado para la técnica corona.

En presencia de un campo eléctrico externo los materiales dieléctricos tienden a reacomodar sus moléculas, es decir, se polarizan; este efecto es notable en las películas de matriz híbrida o de matriz polimérica contaminadas con cromóforos push-pull, pues estas moléculas tienen un momento dipolar permanente grande. El campo eléctrico externo ejerce una torca sobre los cromóforos, que tiende a orientarlos en una misma dirección. No obstante, para que los cromóforos puedan orientarse en el sentido del campo eléctrico externo, éstos deben ser libres de moverse dentro de la matriz. Diversos estudios [12] han comprobado que, a temperaturas por encima de la temperatura ambiente (25°C), el movimiento de orientación de cromóforos push-pull en materiales de este tipo es optimizado; en cambio éste tiende a ser inhibido a temperaturas bajas.

Cuando los cromóforos adquieren suficiente movilidad, se aplica una diferencia de potencial entre la aguja de plata y la placa de cobre, a fin de que el campo eléctrico oriente a los cromóforos mediante la torca ejercida al momento dipolar molecular. Después se enfría la película manteniendo el campo constante, a fin de que al estar los cromóforos orientados en una dirección, estos pierdan movilidad, y finalmente queden orientados preferencialmente en la dirección del campo. Este proceso se ilustra en la siguiente figura.

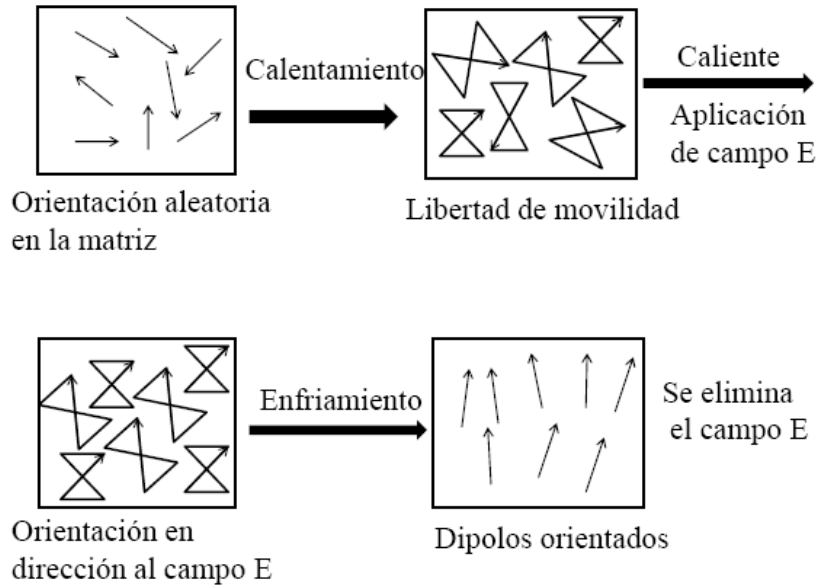


Figura 1.4.2. Esquema del proceso de orientación de los cromóforos debida al efecto corona.

Franjas de Maker

El experimento de “franjas de Maker” demostró por primera vez en 1970 [18], que la inclinación entre un material que producía SHG y el haz fundamental influía en la eficiencia del material para producir SHG. Este fenómeno fue descrito detalladamente por Jerphagnon y Kurtz [13] exclusivamente para cristales inorgánicos transparentes y hasta 1994 Herman y Hayden [13] extienden la descripción del fenómeno para otro tipo de materiales y en particular para películas híbridas.

La manera en que en este trabajo se describirá la respuesta de las películas al variar el ángulo de inclinación de las mismas respecto al haz fundamental, es mediante la explicación de Herman y Hayden (de ahora en adelante nos referiremos a Herman y Hayden como HH).

En la descripción de HH se toma este problema como un problema de valores de frontera, es decir, se comienza por suponer que se tienen tres tipos de medios por los que pasará el haz fundamental y dos por los que pasará el haz armónico. La región 1 corresponde al aire, la región 2 corresponde al material no lineal, la región 3 corresponde al substrato sobre el cual se encuentra el material no lineal. En la figura 1.5.1 se muestra el patrón típico de la interferencia de franjas de Maker.

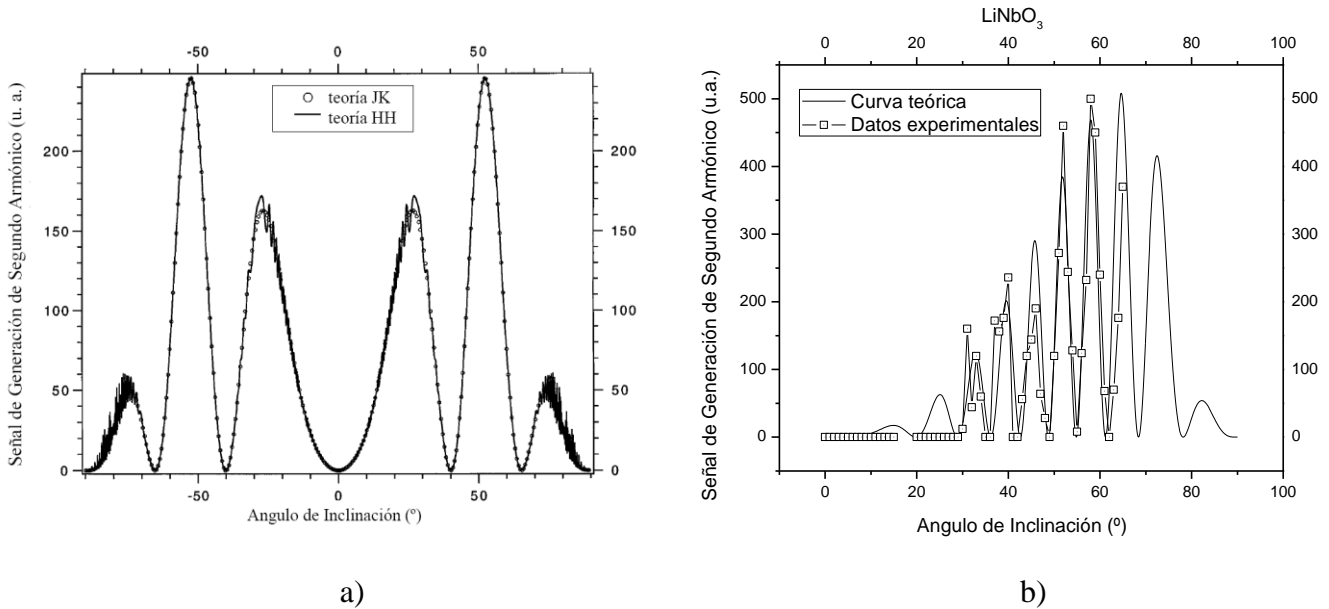


Figura 1.5.1 Se muestran dos patrones de interferencia de franjas de Maker. En a) se muestra el espectro para un cristal con propiedades ópticas no lineales. En b) se muestra el espectro para una placa de niobato de litio (LiNbO_3).

Primero se supone que un haz fundamental incide en el material no lineal a un ángulo θ . Una parte de este haz se transmitirá en el material no lineal y otra será reflejada; la parte que se transmite contribuirá para el fenómeno de SHG. Una parte del haz fundamental se transmitirá a la tercera región (región del sustrato) y otra parte será reflejada. Del haz armónico generado, una parte se transmitirá a la región del sustrato y la otra parte se reflejará. El proceso de transmisión y reflexión de un medio a otro se reproducirá una y otra vez. Para tratar el problema de una forma simple sólo se toma en cuenta el primer proceso de transmisión y reflexión que lleva a cabo el haz fundamental al pasar por las tres regiones y el primer proceso de transmisión y reflexión que realiza el haz armónico generado al pasar de la región 2 a la región 3 (Se toma en cuenta solo el primer proceso de transmisión y reflexión debido a que éste es el que presenta la máxima contribución a la generación de segundo armónico). La figura 1.5.2 presenta una ayuda visual de lo antes descrito.

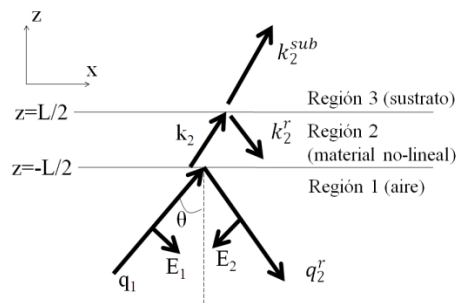


Figura 1.5.2 Diagrama de las tres regiones por las que pasa el haz; q_1 corresponde al haz fundamental incidente, q_2^r corresponde a la parte reflejada del haz fundamental, k_2 corresponde al haz armónico generado, k_2^r corresponde a la parte reflejada del haz armónico generado y k_2^{sub} corresponde a la parte transmitida del haz armónico generado.

Si escribimos el campo eléctrico del haz fundamental como:

$$E_{1v} = \hat{e}_v E_1 e^{i(\vec{q}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (1.5.1)$$

donde $\hat{e}_v = (0,1,0)$ o $(\cos\theta, 0, -\text{sen}\theta)$ para v=s o p, aquí “s” hace referencia al tipo de polarización en donde la dirección del campo eléctrico de la luz es perpendicular al plano de incidencia y “p” hace referencia al tipo de polarización en el que la dirección del campo eléctrico está sobre el plano de incidencia. Además, $\vec{q}_1 = (\omega/c)(\text{sen}\theta, 0, \cos\theta)$, entonces, los campos eléctrico y magnético para el haz generado de segundo armónico en las tres regiones puede escribirse de la siguiente manera:

Región 1:

$$\vec{E}_2 = R \hat{e}_p^r e^{i\vec{q}_2^r \cdot (\vec{r} + (\frac{L}{2})\hat{z})}, \quad (1.5.2)$$

$$\vec{H}_2 = -\left(\frac{ic}{2\omega}\right) \nabla \times \vec{E} = R \hat{e}_s^r e^{i\vec{q}_2^r \cdot (\vec{r} + (\frac{L}{2})\hat{z})}. \quad (1.5.3)$$

Región 2:

$$\vec{E}_2 = \vec{e}_b e^{i2\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + A \hat{e}_{2p} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} + B \hat{e}_{2p}^r e^{i\vec{k}_2^r \cdot \vec{r}}, \quad (1.5.4)$$

$$\vec{H}_2 = \vec{h}_b e^{i2\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + n_2 A \hat{e}_{2s} \times e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} + n_2 B \hat{e}_{2s}^r e^{i\vec{k}_2^r \cdot \vec{r}}. \quad (1.5.5)$$

Región 3:

$$\vec{E}_2 = T \hat{e}_{2p}^{sub} e^{i\vec{k}_2^{sub} \cdot (\vec{r} - (\frac{L}{2})\hat{z})}, \quad (1.5.6)$$

$$\vec{H}_2 = n_{2s} T \hat{e}_{2s}^{sub} \times e^{i\vec{k}_2^{sub} \cdot (\vec{r} + (\frac{L}{2})\hat{z})}. \quad (1.5.7)$$

Donde el superíndice “r” se refiere al haz reflejado, $\hat{e}_s^r = (0, 1, 0)$ ó $\hat{e}_p^r = (-\cos\theta, 0, -\text{sen}\theta)$ es el vector unitario de polarización para el campo del haz reflejado de segundo armónico en el aire. A y B son amplitudes complejas para la transmisión y la reflexión de las ondas libres de segundo armónico en el medio no lineal, T y R corresponden a las amplitudes del segundo armónico en el sustrato y en el aire respectivamente. Los vectores unitarios de polarización para las ondas de segundo armónico transmitidas y reflejadas son $\hat{e}_{2s} = (0, 1, 0)$ o $\hat{e}_{2p} = (c_2, 0, -s_2)$ y $\hat{e}_{2s}^r = (0, 1, 0)$ o $\hat{e}_{2p}^r = (-c_2, 0, -s_2)$, respectivamente. Para el sustrato tenemos; $\hat{e}_{2s}^{sub} = (0, 1, 0)$ y $\hat{e}_{2p}^{sub} = (c_{2s}, 0, -s_{2s})$. Fuera de la región no lineal los vectores de onda son $\vec{q}_2^r = (2\omega/c)(\text{sen}\theta, 0, -\cos\theta)$; dentro de la región no lineal son $\vec{k}_m = (m\omega n_m/c)(s_m, 0, c_m)$ y $\vec{k}_m^r = (m\omega n_m/c)(s_m, 0, -c_m)$; y en el sustrato son $\vec{k}_2^{sub} = (2\omega n_{2s}/c)(s_2, 0, c_2)$, donde $s_m = (1/n_m)\text{sen}\theta$ y $c_m = \sqrt{1 - s_m^2}$; n_m corresponde a el índice de refracción en el medio no lineal, siendo $m=1$ para el haz fundamental y $m=2$ para el haz armónico; n_{2s} es el índice de refracción del haz armónico en el sustrato. Se toma solamente la parte espacial de las ecuaciones para el campo eléctrico y magnético debido a que es la única parte que se modifica a causa de la variación del ángulo entre la muestra y el haz fundamental. Y finalmente las ondas de frontera que son soluciones particulares a la ecuación de onda cuando se considera la parte no lineal están dadas por:

$$\vec{e}_b = \frac{4\pi}{n_1^2 - n_2^2} \left(\vec{P}^{NL} - \frac{\vec{k}_b (\vec{k}_b \cdot \vec{P}^{NL})}{|\vec{k}_b|^2} \right) \quad (1.5.8)$$

$$\vec{k}_b = 2\vec{k}_1 = \left(\frac{2\omega n_1}{c} \right) (s_1, 0, c_1) \quad (1.5.9)$$

$$\vec{h}_b = n_1 \hat{k}_1 \times \vec{e}_b \quad (1.5.10)$$

$$\vec{P}^{NL} = |E_1|^2 \vec{d} : \hat{e}_1 \hat{e}_1 \quad (1.5.11)$$

La expresión general para la proyección del coeficiente no lineal de segundo orden efectivo d_{eff} se escribe de la siguiente manera:

$$d_{eff} = \hat{e}_2 \cdot \vec{d} : \hat{e}_1 \hat{e}_1, \quad (1.5.12)$$

donde precisamente d_{eff} es el factor que nos habla de la no linealidad de segundo orden del material. El tensor $\chi_{JKL}^{(2)}$ de la ecuación (1.1.3) posee en cada entrada los factores $2d_{111}$, $2d_{112}$, ..., $2d_{333}$. De todos estos factores, los que usualmente tienen mayor magnitud en un material orientado por efecto corona que presenta propiedades ópticas no lineales de segundo orden son d_{133} y d_{333} , quienes usualmente se denotan como d_{13} y d_{33} .

Tomando en cuenta todas las consideraciones anteriores, HH llegan a que la potencia del haz de segundo armónico transmitido por un medio no-lineal isotrópico, que geoméricamente posea las características de la figura (1.5.2) puede ser descrito mediante:

$$P_{2\omega}^{(\gamma \rightarrow p)} = \frac{128 \pi^3}{cA} \frac{[t_{af}^{(\gamma)}]^4 [t_{fs}^{(2p)}]^2 [t_{sa}^{(2p)}]^2}{n_2^2 c_2^2} P_\omega^2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 d_{eff}^2 \frac{\left(\frac{\sin^2 \Psi}{\Psi^2} + [r_{af}^{(2p)}]^2 R^2 \frac{\sin^2 \Phi}{\Phi^2} - 2r_{af}^{(2p)} R \frac{\sin \Psi \sin \Phi}{\Psi \Phi} \cos 2\phi_2 \right)}{\left(1 + [r_{af}^{(2p)} r_{fs}^{(2p)}]^2 + 2r_{af}^{(2p)} r_{fs}^{(2p)} \cos 4\phi_2 \right)} \quad (1.5.13)$$

donde los coeficientes t 's y r 's son los coeficientes de Fresnel para la transmisión y la reflexión, respectivamente. Se denota "af" a la interfaz aire película, "fs" a la interfaz película sustrato y "sa" a la interfaz sustrato aire, "L" se refiere al espesor de la película, "R" representa el cociente d_{eff}^r/d_{eff} donde d_{eff}^r se refiere al coeficiente no lineal de segundo orden efectivo para el haz reflejado, $\Psi = (2\pi L/\lambda)(n_1 c_1 - n_2 c_2)$ representa la condición fundamental para el empatamiento de fases, (cuando $\Psi=0$ el haz armónico y el haz fundamental se encuentran en fase y la potencia del haz de segundo armónico es máxima). Los demás ángulos se definen como $\Phi = (2\pi L/\lambda)(n_1 c_1 + n_2 c_2)$, y $\phi_2 = (2\pi L/\lambda)(n_2 c_2)$, donde λ es la longitud de onda del haz incidente. $P_{2\omega}^{(\gamma \rightarrow p)}$ hace referencia a la potencia del haz de segundo armónico generado con polarización p y P_ω^2 se refiere al cuadrado de la potencia del haz fundamental, la potencia "(2p)" en los coeficientes de Fresnel se refiere que estos coeficientes son para el haz de segundo armónico con polarización "p", en el caso en que se requiera la potencia del haz de segundo

armónico generado con polarización *s* entonces se debe tomar “(2*s*)” en lugar de “(2*p*)” teniendo claro que “(2*s*)” se referirá a que los coeficientes de Fresnel son para el haz de segundo armónico con polarización “*s*”.

Absorción Óptica

La técnica de absorción óptica es usada en este trabajo para estudiar la orientación de los cromóforos tras el tratamiento de polarización corona que se les da a las películas a diferentes temperaturas.

El espectro de absorción óptica se presenta como una gráfica de densidad óptica (O.D.) contra longitud de onda con la que fue iluminada la muestra. La densidad óptica se define como el logaritmo base 10 del cociente entre la intensidad de luz incidente y la intensidad de luz transmitida a través de un material para una longitud de onda dada (en particular para los estudios de absorción óptica que se realizaron en este trabajo, no se usa luz polarizada), lo cual se representa matemáticamente como:

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (1.6.1)$$

Aquí I_0 representa la intensidad del haz de luz incidente. Considerando válida la ley conocida como Bouguer-Lambert-Beer, es decir, que la intensidad de cualquier onda electromagnética en un medio material está dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}, \quad (1.6.2)$$

donde d es la distancia recorrida por la onda electromagnética y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción óptica de esta onda electromagnética, así se llega a la siguiente expresión.

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}} \right) = \alpha(\lambda)d \log_{10}(e) \quad (1.6.3)$$

En consecuencia, si se conoce el espesor de la muestra y se cuenta con el espectro de densidad óptica, el coeficiente de absorción “ $\alpha(\lambda)$ ” se obtiene inmediatamente despejando de la ecuación anterior.

$$\alpha(\lambda) = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.6.4)$$

En la figura 1.6.1 se muestran espectros característicos de la absorción óptica para una muestra contaminada con DR1.

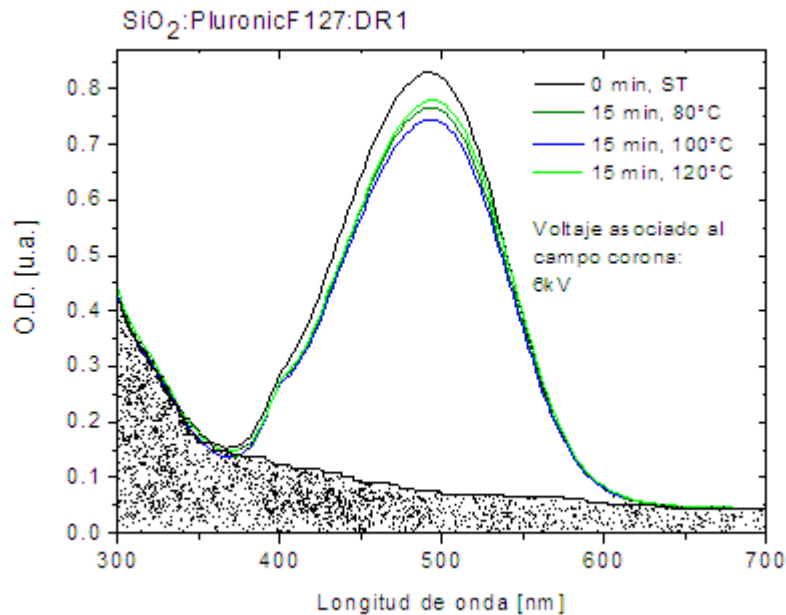


Figura 1.6.1 Espectro de absorción óptica de una muestra dopada con DR1 y polarizada a diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 80°C, 100°C y 120°C), el área sombreada corresponde a al espectro debido al SiO₂.

El espectro muestra la absorbancia (O.D.) de la película, en particular la curva que se encuentra por encima de la zona sombreada corresponde a la absorción debida al DR1; la zona sombreada representa el espectro debido al SiO₂. De esta manera, si se resta el segundo del primero, se obtendrá la absorbancia de la película. Los picos máximos en cada una de las gráficas corresponden al máximo de absorción óptica de la muestra [14]. La gráfica de color negro corresponde al espectro de la muestra sin polarizar, la gráfica de color olivo corresponde a la muestra polarizada a 80°C, la gráfica de azul corresponde a la muestra polarizada a 100°C y la gráfica de color verde corresponde a la muestra polarizada a 120°C. Las alturas de los máximos en cada gráfica se deben a la cantidad de cromóforos que intervinieron en la absorción óptica en la muestra.

Parámetro de orden

El parámetro de orden ayuda a determinar la evolución de la orientación de los cromóforos a partir de los espectros de absorción de las películas (situadas en la banda UV-visible) a medida que sus cromóforos se van orientando por la acción del efecto corona. La evolución de dichos espectros permite, mediante la ecuación del parámetro de orden, verificar la eficiencia en la orientación de las moléculas dipolares en la muestra, siendo ésta una simple relación de eficiencia.

$$\rho = 1 - \frac{O.D.}{O.D._0}, \tag{1.7.1}$$

donde O.D.₀ se refiere a la densidad óptica del material antes de ser polarizado y O.D. es la densidad óptica del material tras la aplicación del campo corona.

En la figura 1.6.1 se observan los cambios en el espectro de absorción de una película contaminada con la molécula dipolar DR1 durante el proceso de orientación mediante la técnica corona a 80°C, 100°C, 120°C y temperatura ambiente. El espectro muestra una disminución en O.D. Esto es debido a la orientación que poseen las moléculas dipolares inmersas en la matriz, puesto que la absorción óptica de la molécula con momento dipolar permanente depende de la orientación que ésta presenta con relación al campo eléctrico del haz de luz que pasa a través de ella, esto surge como consecuencia de la interacción del campo eléctrico de la luz con los electrones π de la molécula (al encontrarse estos electrones π traslapados a lo largo de la molécula, que tiene una forma plana, tienen una alta movilidad a lo largo de la molécula y poca movilidad en sentido transversal). Esto quiere decir que si la dirección del campo está en sentido transversal a la molécula habrá poca o nula interacción entre el campo eléctrico y los electrones π y consecuentemente habrá poca absorción óptica. Y al contrario, si la dirección del campo eléctrico es paralela a la molécula, la interacción entre el campo eléctrico y los electrones π del cromóforo será máxima y por lo tanto habrá mayor absorción óptica por parte de la molécula.

El modelo teórico (modelo de los dipolos inmersos en un gas [19]) sobre la orientación de los cromóforos dentro de la matriz establece que la absorción óptica de una molécula orgánica con momento dipolar permanente puede ser expresada en términos de la componente de campo eléctrico de la luz que se proyecta a lo largo de la molécula, $E_0 \text{sen}\theta$, donde E_0 es la magnitud de campo eléctrico de la luz y θ es el ángulo que forman la dirección del campo eléctrico incidente y la molécula dipolar [15].

La intensidad de luz absorbida por el cromóforo es proporcional al cuadrado de la proyección del campo eléctrico de la luz sobre el momento dipolar, es decir, es proporcional a $E_0^2 \text{sen}^2\theta$. De esta forma, la absorción óptica de un cromóforo puede ser escrita como:

$$\alpha(\theta) = \alpha_m \text{sen}^2\theta, \quad (1.7.2)$$

donde α_m es la máxima absorción óptica del cromóforo. Por lo que la absorción óptica total en la muestra α_T , puede ser escrita como:

$$\alpha_T(\theta) = \alpha_m \sum_{i=1}^N \text{sen}^2\theta_i, \quad (1.7.3)$$

en donde N es el número total de cromóforos en la muestra. El promedio de la contribución de la absorción óptica de los cromóforos dentro de la muestra es:

$$\bar{\alpha} = \langle \alpha_T(\theta) \rangle = N\alpha_m \langle \text{sen}^2\theta \rangle, \quad (1.7.4)$$

donde el promedio se realiza sobre todos los posibles ángulos θ del cromóforo dentro de la muestra. Adicionalmente, sustituyendo la ecuación (1.6.4) en la ecuación (1.7.1) se llega a que:

$$\rho = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_0}, \quad (1.7.5)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción óptica de la muestra sin polarizar con el campo corona y α es el coeficiente de absorción óptica tras el tratamiento de polarización.

Capítulo 2

Desarrollo y dispositivo experimental

El equipo experimental que se utilizó para el estudio de las propiedades ópticas y físicas de las muestras, así como para la medición de la señal de SHG consistió en: Espectrofotómetro UV-visible, Generación de Segundo Armónico asistido por efecto Corona, Microscopio Electrónico de Barrido y Difractómetro de Rayos X.

Espectrofotómetro UV-visible

Con el objetivo de monitorear el porcentaje de moléculas de DR1 que fueron orientadas en las muestras, se hicieron análisis de espectroscopía de absorción óptica UV-visible. Empleando un espectrofotómetro modelo Genesys 2 se obtuvieron los espectros de absorbancia óptica de las muestras, para diferentes tratamientos térmicos, a un mismo tiempo de polarización por campo Corona. El Genesys 2 cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, dos lámparas para iluminación en el intervalo de longitudes de onda UV-visibles (de luz no polarizada), y un fotodetector que determina la intensidad de la luz que es transmitida a través de una muestra del material de interés a distintas longitudes de onda.

El portamuestras se coloca en uno de los ocho espacios disponibles y la muestra se fija entre el portamuestras y el detector. La función del portamuestras es delimitar el área bajo estudio en la película, aprox. 0.25 cm^2 . Por lo tanto, se tuvo especial cuidado en localizar la zona que estuvo sujeta al campo corona. La operación del equipo se realiza por medio del software WinSpec a través de una computadora. En la computadora se indican los parámetros necesarios para la adquisición de datos: el intervalo de longitudes de onda entre los cuales se quiere tomar el espectro y la velocidad de barrido. Como referencia se utilizó un sustrato de vidrio limpio, idéntico a los sustratos de las muestras. Los espectros de absorción fueron adquiridos en el intervalo de longitudes de onda que va de los 300nm a los 700nm.

El espectro de absorbancia óptica UV-visible es la comparación cuantitativa entre la intensidad de luz incidente en un material y la intensidad de la luz transmitida a través del mismo, para cada longitud de onda comprendida en la región UV-visible del espectro electromagnético. El espectro de absorción óptica suele representarse en gráficas de Densidad Óptica (O.D.) vs. Longitud de Onda. En el caso de las películas contaminadas con DR1 el máximo de absorción se encuentra alrededor de los 490nm y su aumento o disminución pueden ser debidos a la orientación de los cromóforos respecto a la luz incidente.

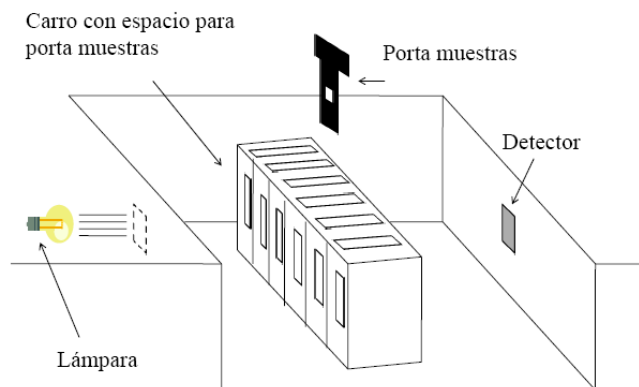


Figura 2.1.1. Esquema del espectrofotómetro Genesys 2. La muestra es colocada en el portamuestras y éste en el carro. La lámpara emite radiación en las longitudes de onda especificadas y en el otro extremo el detector registra la radiación transmitida.

Dispositivo de generación de segundo armónico

Para que un material genere señales de segundo armónico es necesario que el material en cuestión sea no centrosimétrico. Las películas de PMMA:DR1 y las híbridas de SiO₂:DR1 pierden su centrosimetría cuando las moléculas DR1 se orientan en una dirección preferencial. Para ello se colocan en una platina de cobre calentada mediante una resistencia eléctrica y se someten a un campo eléctrico intenso producido por efecto corona.

La platina se calienta para que, por agitación térmica, las moléculas adquieran movilidad en el material, y debido al efecto corona los cromóforos puedan orientarse en el sentido del campo eléctrico. El campo corona se produce entre una placa de cobre y una aguja de plata ubicada a 2 centímetros de distancia de la platina. La aguja está dispuesta perpendicularmente a la placa y la diferencia de voltaje entre ambos electrodos es de 6 kV.

El tratamiento de polarización y la adquisición de datos se realizaron de manera simultánea a una temperatura constante. La placa de cobre es giratoria (el operador posee control sobre los grados que se hará girar la platina, mediante un tornillo micrométrico ajustado a un goniómetro), con la finalidad de controlar el ángulo de incidencia del haz fundamental sobre la muestra. Un esquema del dispositivo se muestra en la siguiente figura:

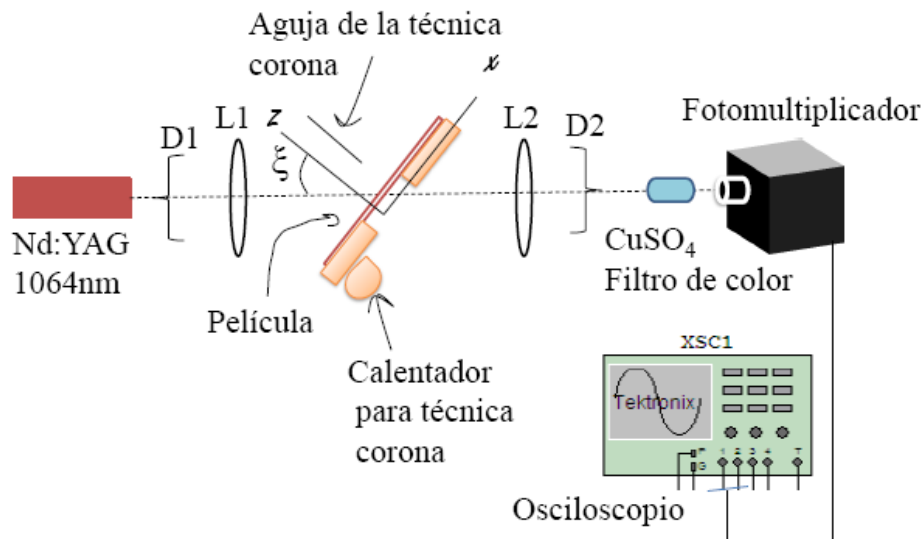


Figura 2.1.2. Esquema del dispositivo utilizado para la obtención de la señal de generación de segundo armónico, donde D1 y D2 representan los diafragmas 1 y 2 respectivamente, L1 y L2 representan las lentes convergentes 1 y 2, y ξ representa el ángulo que forman el vector normal a la película y el haz fundamental.

La temperatura adecuada para la polarización se controló con un calefactor construido en el laboratorio, cuyo funcionamiento se basa en hacer pasar corriente a través de una resistencia y la temperatura es monitoreada mediante un multímetro conectado a un termopar de cromel-alumel, que es introducido en la placa por un orificio. A la superficie de la placa giratoria está sujeto un poste de teflón que sirve de soporte a la aguja de plata. Para aplicar el campo eléctrico se utilizó una fuente de voltaje fabricada en el laboratorio, que consiste de una balastra, un multiplicador de voltaje y un variac. La terminal positiva de la fuente de voltaje se conectó a la aguja y la terminal negativa se conectó a la placa (los polos se pueden colocar de forma inversa y la orientación de los cromóforos se sigue esperando que sea paralela al eje z (descrito en la figura 2.1.2). En todas las muestras el campo de polarización se aplicó del mismo modo.

Para obtener la señal de segundo armónico que generan las muestras se utilizó como fuente del haz fundamental un láser pulsado de Nd:YAG marca Nanolase NP-1020-1000 (energía: $50\mu\text{J}$ por pulso, diámetro del haz de salida: 0.2cm), con una longitud de onda de 1064nm. El haz fundamental se colima mediante un diafragma (D1) y se enfoca sobre la muestra por medio de una lente biconcava (L1) con una distancia focal de 51mm y 25mm de diámetro. La platina posee un orificio por el cual pasa el haz generado, éste es colectado y colimado mediante otro juego de lente-diafragma, donde la distancia focal de la lente (L2) es de 76mm y tiene 25mm de diámetro. El haz generado se envía hacia un fotomultiplicador marca Hamamatsu H5784. Entre el fotomultiplicador y el segundo diafragma (D2) hay una cuba con una solución de CuSO_4 que actúa como un filtro de color que absorbe fuertemente en la región de 650 a 1100nm, dejando pasar prácticamente toda la luz que se encuentra en la región de 300 a 650nm, de este modo, al fotomultiplicador sólo llega el haz de segundo armónico generado por la muestra, es decir, luz de una longitud de

onda de 532nm (alternativamente se puede utilizar un filtro interferencial centrado en 532nm, en vez de utilizar la solución de CuSO_4). La señal del fotomultiplicador se registra con un osciloscopio marca Tektronix serie TDS3052B, que a su vez se comunica con una computadora mediante el programa propietario “oscapp”, mismo que sirve para la adquisición de datos, el análisis de ellos se hizo mediante el programa “OriginPro versión 8”.

Método experimental

El objetivo de las mediciones llevadas a cabo consistió en analizar el comportamiento de la señal de generación de segundo armónico en películas amorfas y nanoestructuradas. De acuerdo con el experimento de franjas de Maker, existe una relación entre el ángulo de incidencia del haz fundamental sobre un material con propiedades ópticas no lineales de segundo orden y la intensidad de la señal de segundo armónico, por lo que las mediciones se realizaron a diversos ángulos de incidencia. El estudio se llevó a cabo en películas híbridas con dos tipos distintos de matrices: PMMA y SiO_2 , ambas contaminadas con DR1. Las películas fueron elaboradas por el grupo de trabajo del Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. En particular, las películas de SiO_2 se sintetizaron mediante el método sol-gel.

La estructura cristalina de las películas fue estudiada por difracción de rayos X, con la asistencia técnica del M. en C. Manuel Aguilar Franco del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas del IFUNAM. El equipo empleado fue un difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano, configuración θ - θ , radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un detector Lynxeye Bruker (de bandas de silicio), a temperatura ambiente, en atmósfera de aire y presión atmosférica. La intensidad de los patrones de difracción está en función del ángulo 2θ que fue medido entre 1 y 10 grados.

El espesor de las películas fue determinado con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5600LV en el Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM. con la asistencia técnica de la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega. Adicionalmente, con el microscopio de barrido se realizó una exploración de la superficie de las muestras con nanoestructura lamelar, con la finalidad de observar su homogeneidad y la presencia de estructuras de largo alcance.

Para la medición de la intensidad de la señal de generación de segundo armónico, a cada muestra se le aplicó un tratamiento de polarización por efecto corona a distintas temperaturas (60°C, 80°C, 100°C y 120°C) y una vez alcanzado el máximo valor en la señal de SHG se disminuyó la temperatura del tratamiento de polarización hasta temperatura ambiente mientras el campo corona seguía estando aplicado, cuando la temperatura alcanzó la temperatura ambiente (25°C) se dejó de aplicar el campo corona y se procedió a medir la señal como función del ángulo de incidencia, desde los 0° hasta los 60°, para así determinar el máximo en la intensidad de la señal de SHG en las muestras amorfas y en las muestras nanoestructuradas. Por último, se obtuvo el espectro de absorción óptica de cada muestra para un mismo tiempo de polarización, con el fin de estudiar la evolución del parámetro de orden como función de la temperatura a la que se estudió cada muestra.

Además, al ángulo de incidencia en que se detectó la mayor intensidad en la generación de segundo armónico, se estudió el aumento de la señal como función del tiempo de polarización. Igualmente se estudió, a cada temperatura, la disminución en la intensidad de la señal como función del tiempo, cuando se deja de aplicar el campo corona sobre la muestra. Este estudio se realizó para cada tratamiento térmico con el objetivo de estudiar la estabilidad de la señal en cada muestra a diferentes temperaturas. En la siguiente figura se esquematizan las variables consideradas durante el estudio de la generación de segundo armónico en las películas.

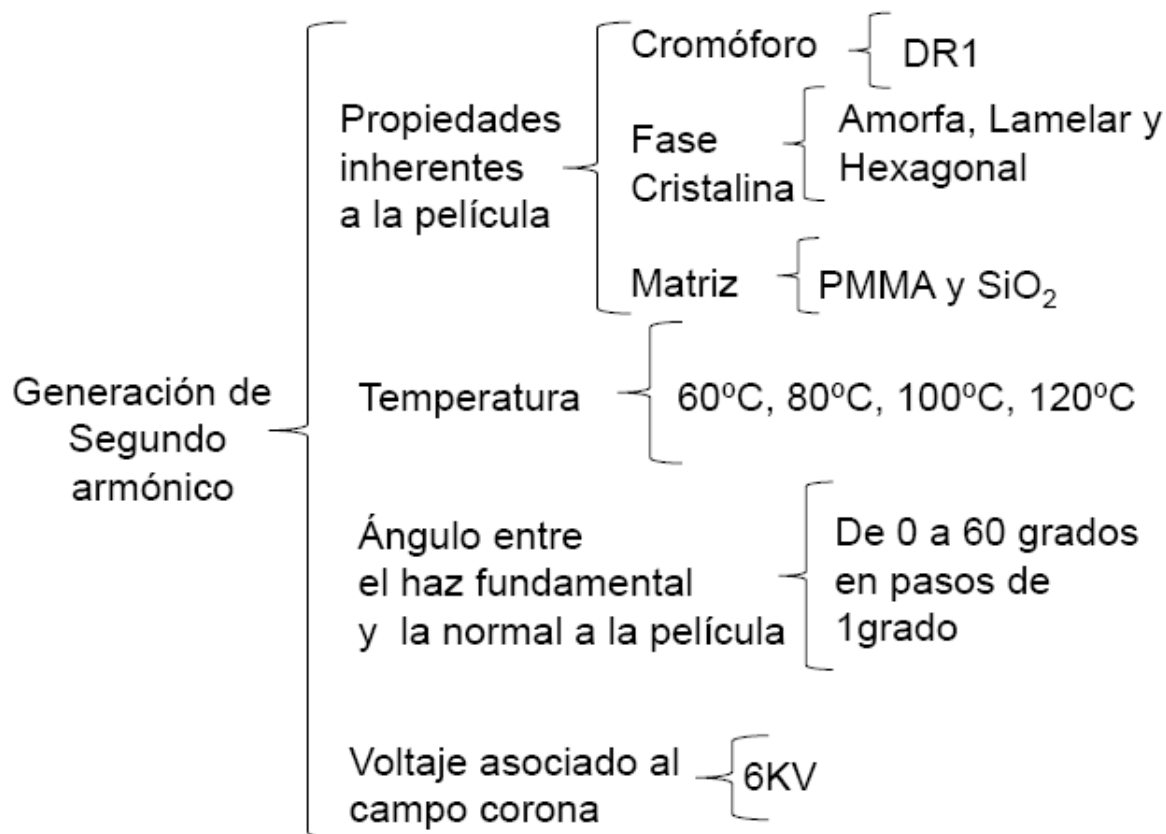


Figura 2.3.1. Esquema que muestra los parámetros de los que depende la señal de generación de segundo armónico en una película híbrida (orgánica-inorgánica) y en una orgánica.

Capítulo 3
Resultados y análisis

Resultados

A continuación se tabulan los valores obtenidos para la figura de mérito, que consiste en la máxima señal de SHG (el máximo de cada muestra se obtuvo diferente ángulo de incidencia del haz fundamental con la muestra) dividida entre el espesor de la muestra. Dichos valores son útiles para comparar la respuesta que presentan las muestras nanoestructuradas con la respuesta que presentan las películas amorfas con matrices de PMMA o SiO₂. En particular el PMMA es una buena matriz de referencia pues ha sido ampliamente estudiada [16].

Tabla 3.1.1. Valores máximos que alcanzó la señal de SHG a distintas temperaturas.

Muestra	SHG _{max} /espesor [mV/μm] 60°C	SHG _{max} /espesor [mV/μm] 80°C	SHG _{max} /espesor [mV/μm] 100°C	SHG _{max} /espesor [mV/μm] 120°C
PMMA:DR1	55.654	109.278	221.627	SIN
SiO ₂ :DR1	SIN	13.772	51.820	83.477
SiO ₂ :SDS:DR1	SIN	SIN	10.021	181.675
SiO ₂ :CTAB:DR1	SIN	6.546	8.727	12.000
SiO ₂ :Brij58:DR1	SIN	5.000	34.500	185.833
SiO ₂ :TritonX100:DR1	SIN	92.063	161.905	315.873
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	SIN	SIN	45.366	233.170

Para determinar el espesor de las muestras se hizo uso de microscopía electrónica de barrido. Al obtener la imagen de la película en posición de canto, se pudo estimar el grosor de ésta, debido a que el programa que controla al microscopio de barrido posee una herramienta que determina la longitud que hay de un punto a otro dentro de la imagen. En la tabla 3.1.2 se tabulan los valores de espesor de cada una de las muestras determinado por este método. Adicionalmente se obtuvieron fotos de la parte frontal de las películas con el fin de observar el arreglo nanoestructurado de la muestra y verificar la uniformidad de su superficie.

Tabla 3.1.2. Tabla concerniente al espesor de cada película y los grados de inclinación respecto al haz fundamental donde se encontró la máxima intensidad en la señal de SHG a diferentes temperaturas.

Muestra	Espesor de las muestras [μm±0.005 μm]	θ donde se obtiene la máxima intensidad de la señal de SHG [°±0.5°]			
		60°C	80°C	100°C	120°C
PMMA:DR1	1.94	36°	42°	40°	SIN
SiO ₂ :DR1	2.18	SIN	38°	42°	36°
SiO ₂ :SDS:DR1	2.40	SIN	SIN	48°	48°
SiO ₂ :CTAB:DR1	2.75	SIN-	40°	50°	52°
SiO ₂ :Brij58:DR1	2.40	SIN	58°	58°	52°
SiO ₂ :TritonX100:DR1	2.32	SIN	52°	58°	58°
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	2.05	SIN	SIN	48°	56°

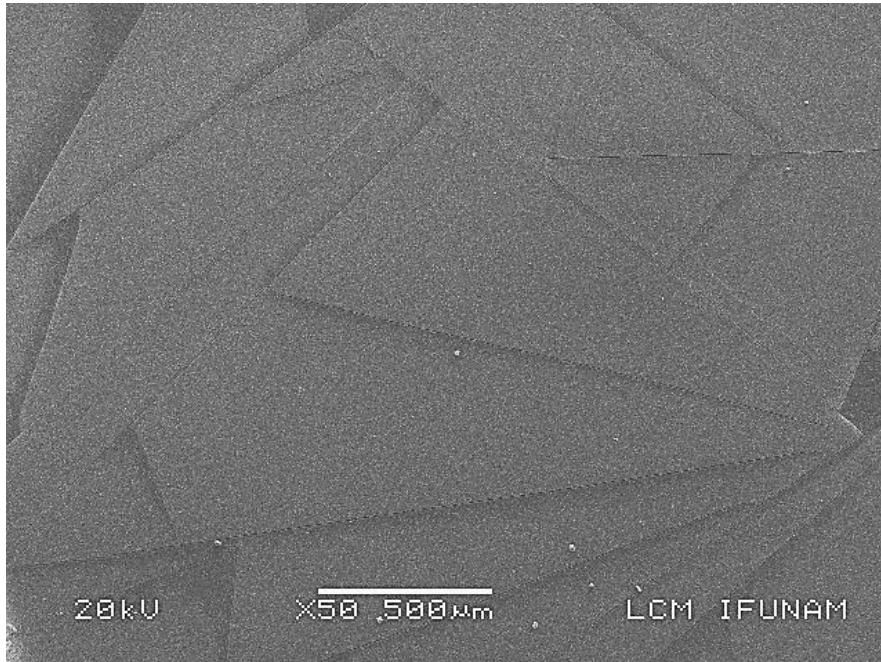


Figura 3.1.1. Foto representativa, obtenida por microscopía de barrido de la muestra en posición frontal con estructura Lamelar SiO₂:DR1:SDS, en esta fotografía se puede apreciar la uniformidad de la superficie de la muestra, es decir, se puede apreciar que en general la muestra no presenta grandes huecos.

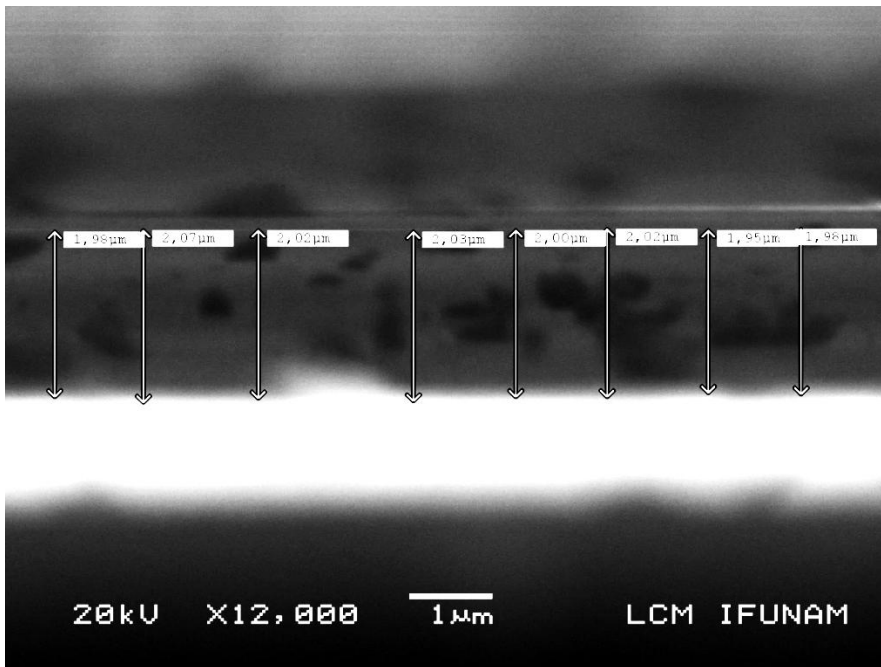
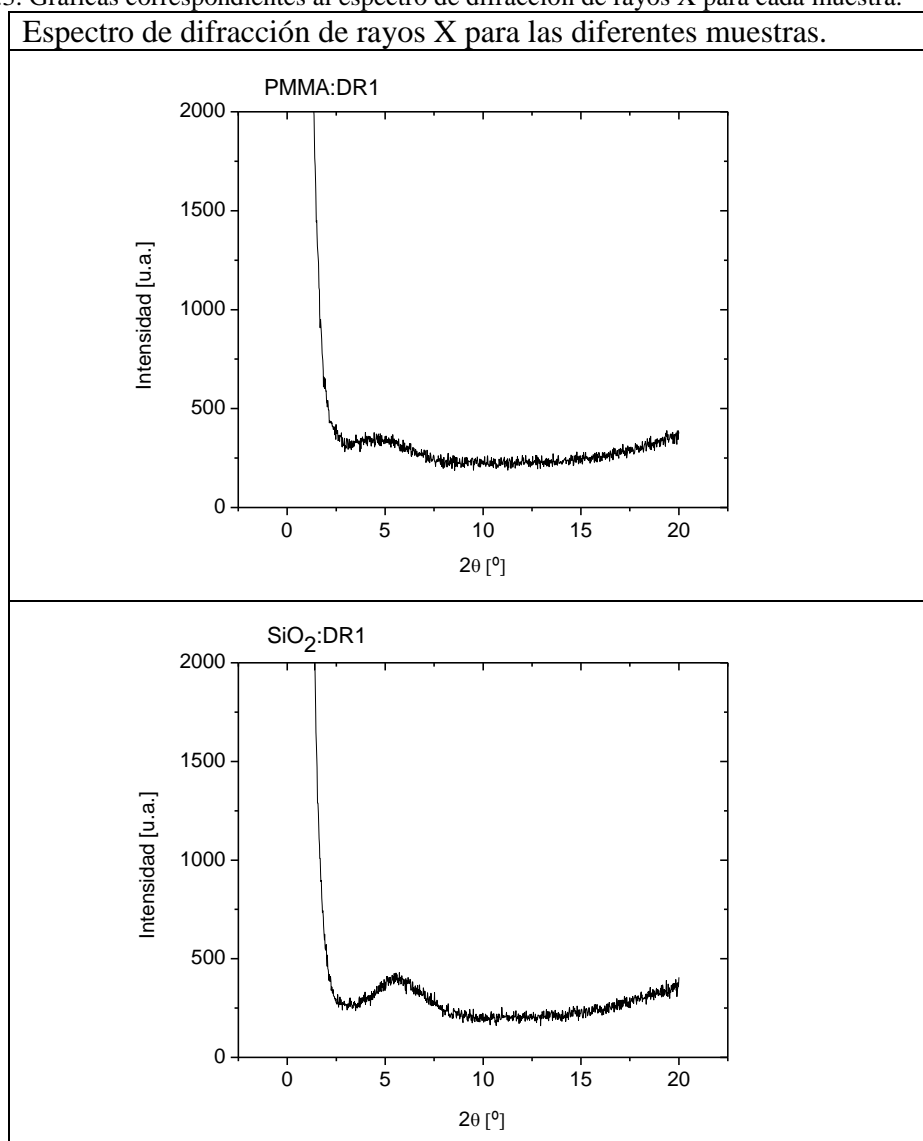


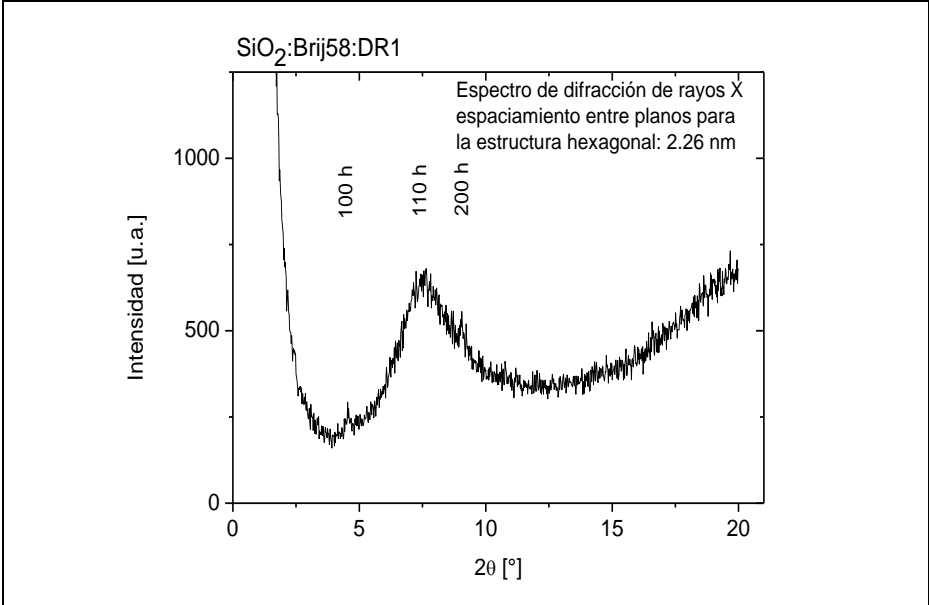
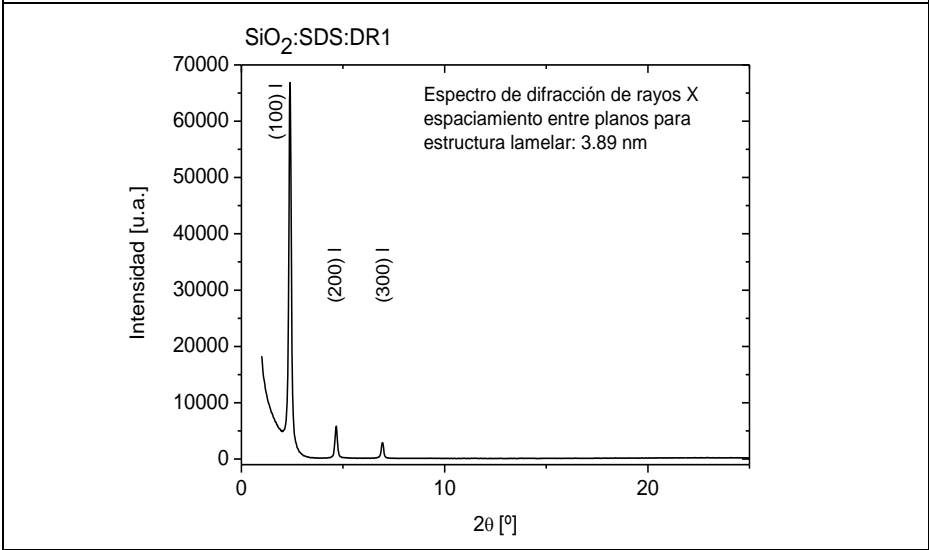
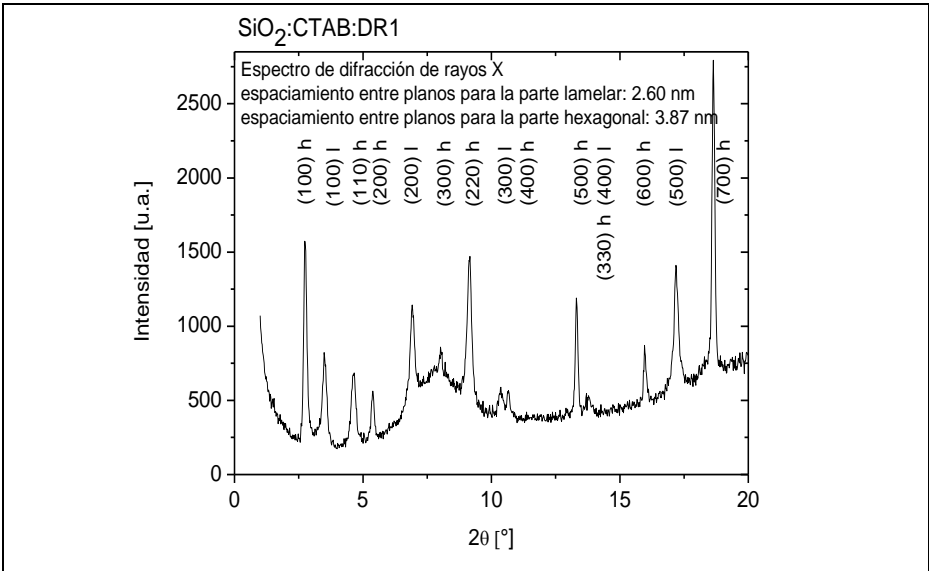
Figura3.1.2. Foto representativa, obtenida por microscopía de barrido de la muestra en posición de canto con estructura Lamelar SiO₂:DR1:SDS, en la cual las flechas indican el espesor de la película, es decir, las flechas se colocaron desde la parte inferior de la película hasta la parte superior de la misma. La línea gruesa clara representa la interfaz entre la película y el sustrato.

Para determinar la estructura presente en cada muestra se hizo uso de la técnica de difracción de rayos X, con la que se calculó la distancia entre planos adyacentes de la

matriz de SiO_2 con organización periódica de largo alcance, mediante la ley de Bragg, los espectros de difracción se encuentran en la Tabla 3.1.3. Las gráficas que corresponden a la señal de SHG como función del ángulo de incidencia del haz fundamental fueron obtenidas manualmente al variar el ángulo de la placa respecto al haz incidente cada 1 grado, dichas gráficas se representan en la tabla 3.1.4. Para las muestras de PMMA:DR1 se hizo el tratamiento de polarización a 60°C, 80°C y 100°C debido a que a mayor temperatura, sobrepasaría la temperatura de transición vítrea del PMMA que como se dijo anteriormente es de 90°C y el PMMA comenzaría a degradarse. Las muestras con matriz de SiO_2 no muestran orientación considerable a una polarización de 60°C, por ello se grafican las polarizaciones de 80°C, 100°C y 120°C, cabe destacar que la temperatura de transición vítrea del SiO_2 es como se dijo anteriormente de 150°C, por lo que se puede alcanzar a realizar el tratamiento de polarización a 120°C sin problemas. Para dichas gráficas se considera un error de la mitad de la mínima escala de los aparatos utilizados en las mediciones (se hizo un promediado de 128 mediciones por ángulo).

Tabla 3.1.3. Gráficas correspondientes al espectro de difracción de rayos X para cada muestra.





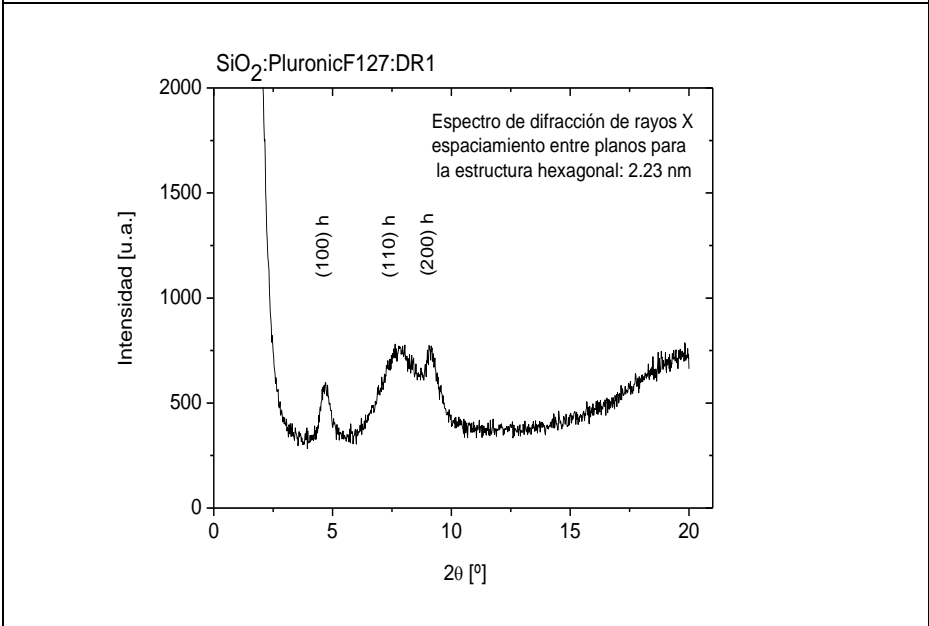
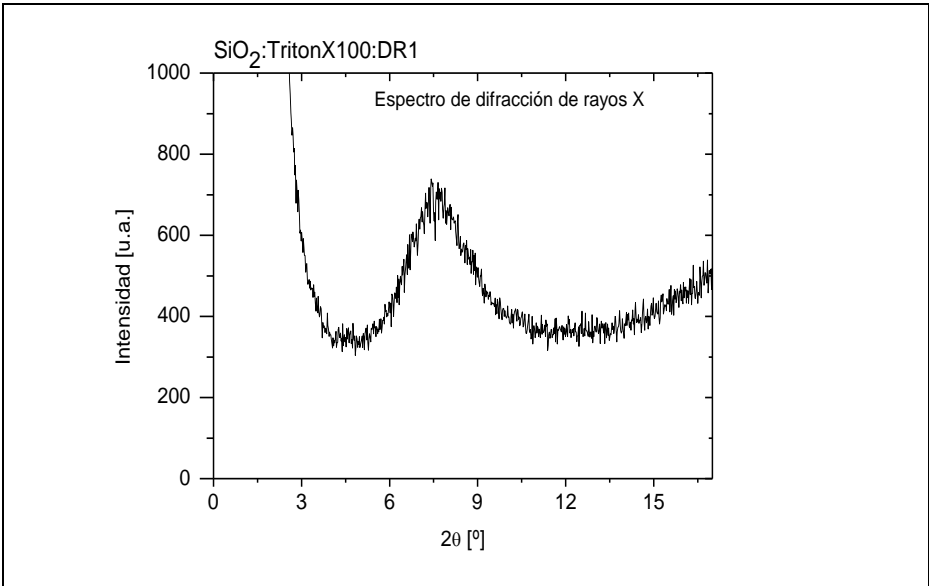
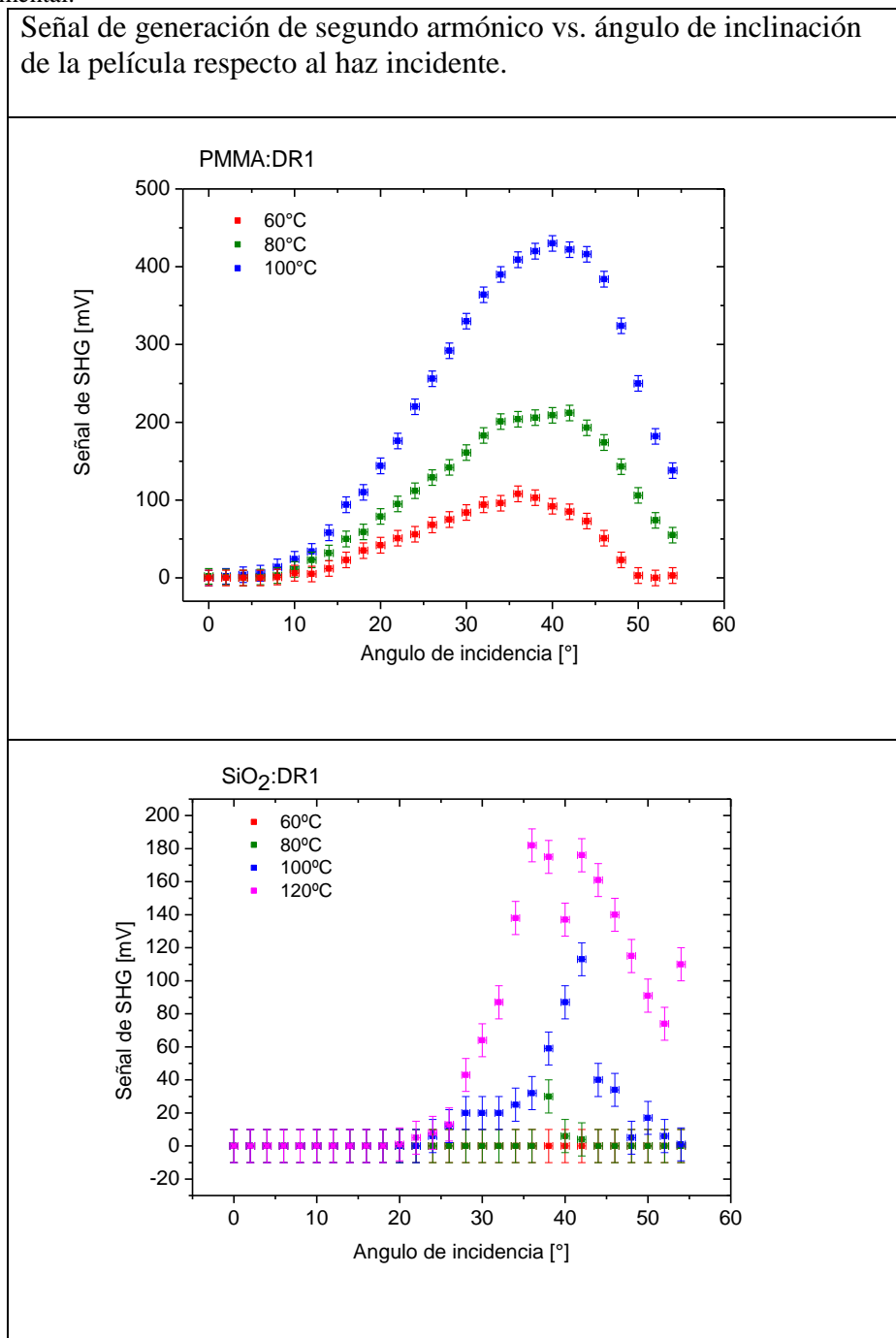
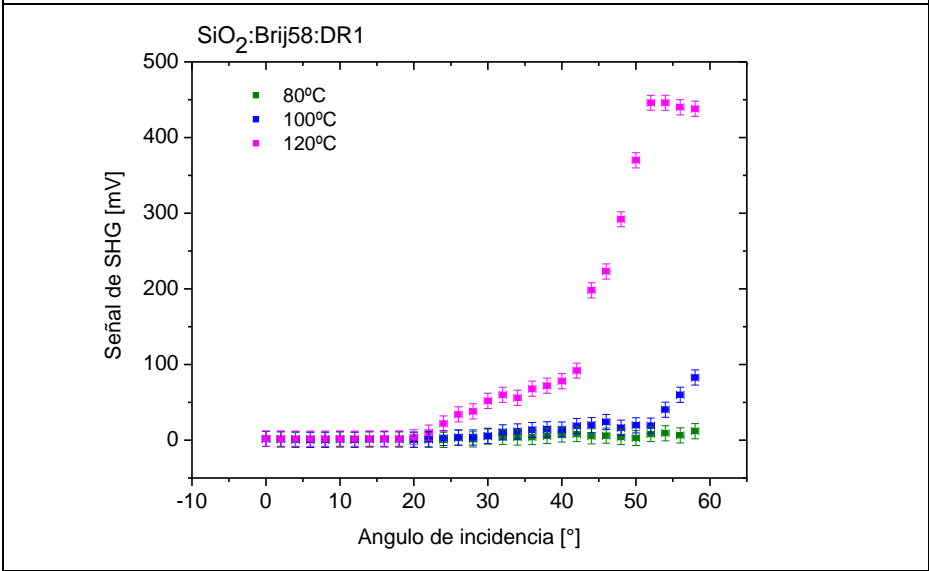
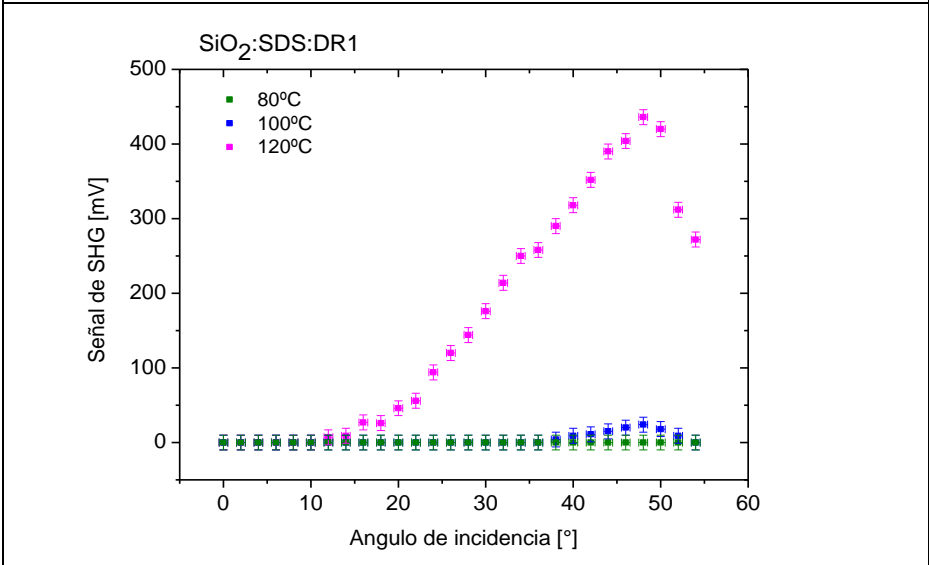
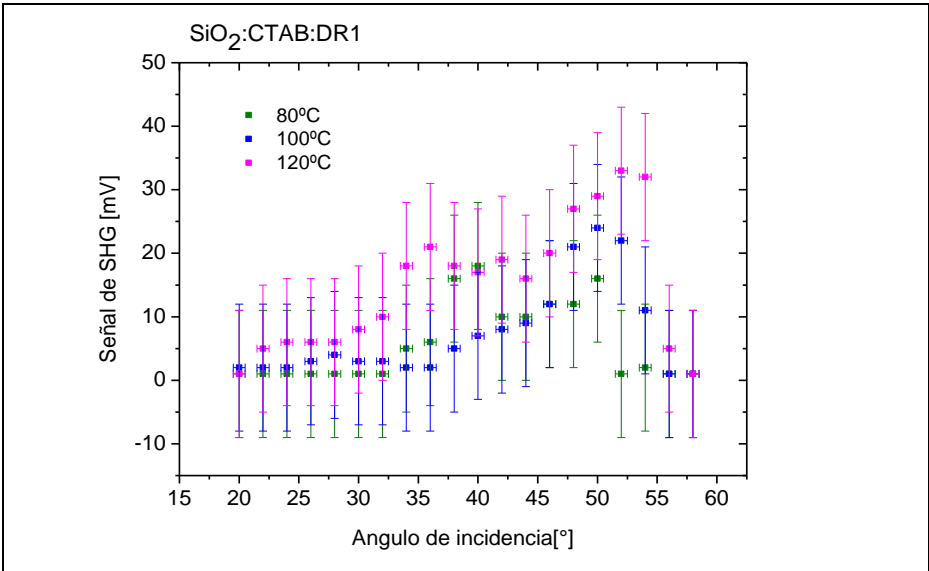
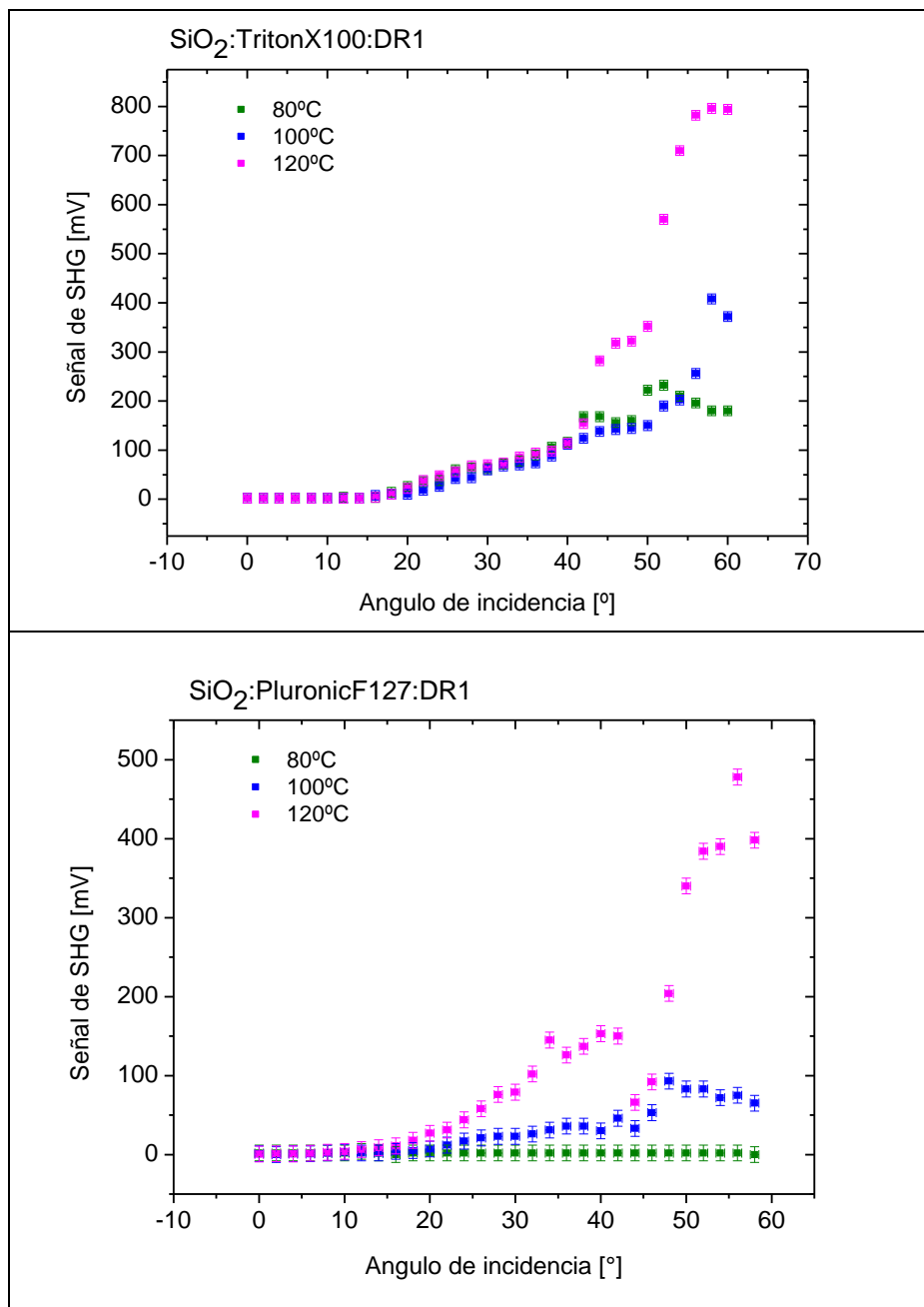


Tabla 3.1.4. Gráficas correspondientes a la intensidad de la señal de SHG en función del ángulo respecto al haz fundamental.







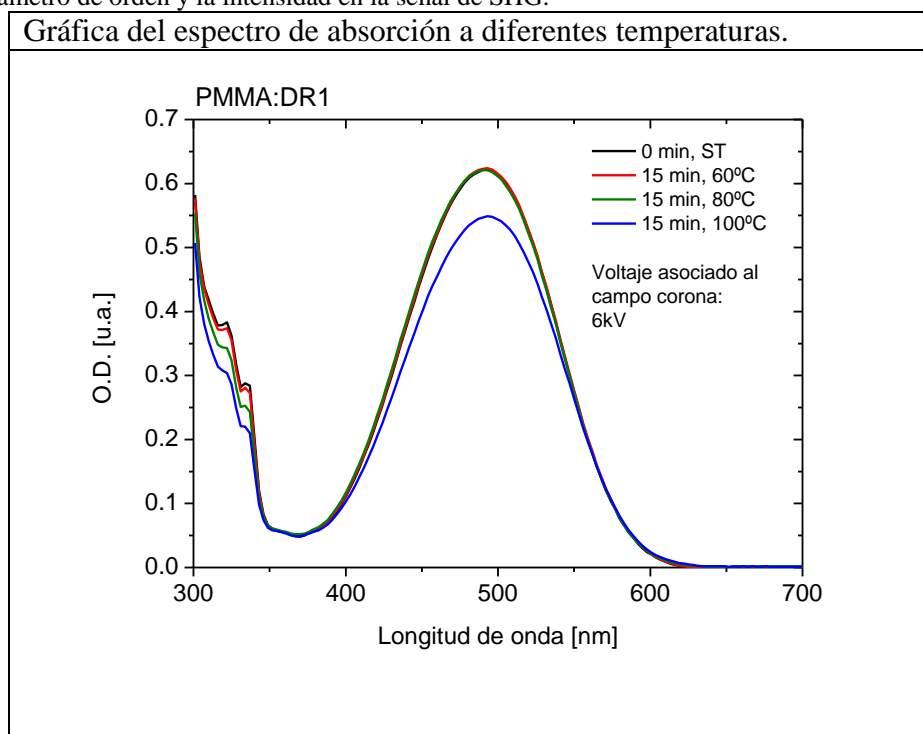
La comparación entre la evolución del parámetro de orden y la evolución en la señal de SHG tiene como objetivo verificar la orientación no centrosimétrica de los cromóforos. En la tabla 3.1.5 se muestran las gráficas correspondientes a la absorción óptica de cada muestra y a la comparación entre el parámetro de orden y la intensidad en la señal de SHG.

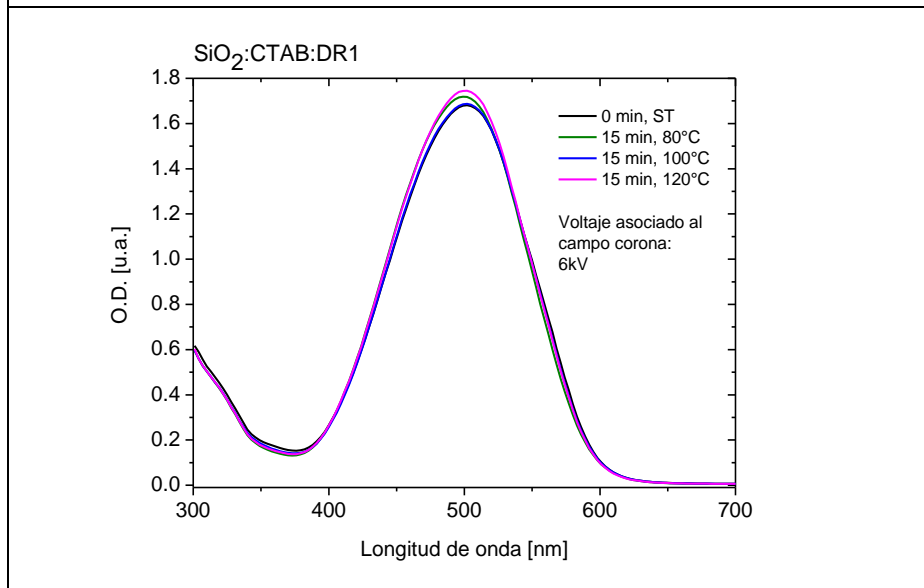
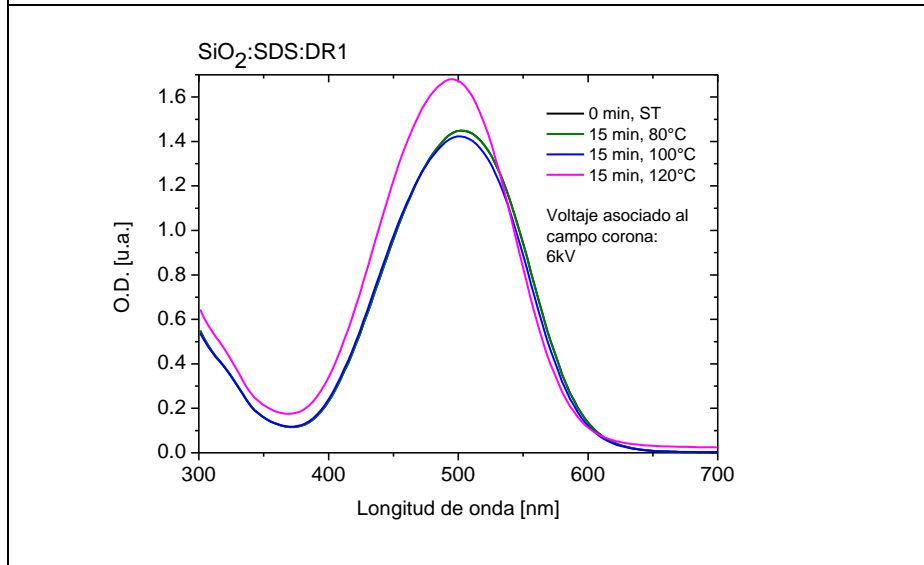
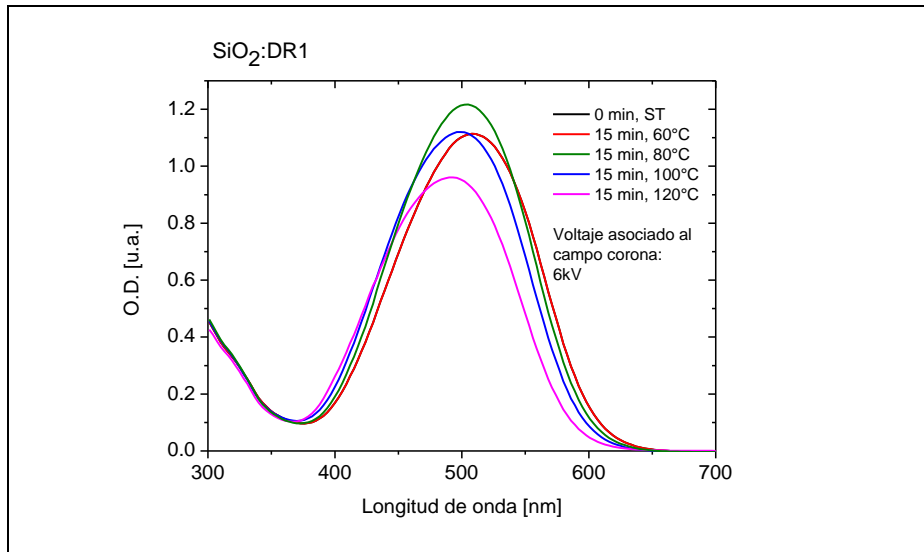
La evolución del espectro de absorción óptica a diferentes temperaturas, nos indica cuántos cromóforos fueron orientados con los distintos tratamientos de polarización, en relación a la absorción óptica que se registró originalmente para la muestra, donde denotaremos por “ST” a la muestra sin tratamiento de polarización. Entre menor es la O.D., mayor es el número de cromóforos orientados perpendicularmente a la cara principal de la muestra;

mientras más cromóforos se hayan orientado no centrosimétricamente se espera una mayor generación de segundo armónico. No obstante, el espectro de absorción óptica no es sensible a la simetría del material, factor determinante para una alta eficiencia en la señal de SHG, por lo que al comparar la evolución de la señal de SHG con la del parámetro de orden podemos verificar qué tan eficiente fue la técnica corona para orientar no centrosimétricamente a los cromóforos de las muestras.

En estas gráficas se considera, para la temperatura, un error de la mitad de la mínima escala que da el termopar con el que se midió ($\pm 5^\circ\text{C}$), para el parámetro de orden se considera el error del espectrofotómetro Genesys 2 con el cual se tomaron los espectro de absorción óptica ($\pm 1\%$ de la medida), y para la señal de segundo armónico se consideró el error de la figura de mérito entre la señal de SHG y el espesor de la muestra (se usa la regla de la cadena para determinar el error en la figura de mérito, en la tabla 3.2.4.2 se muestran los valores de los errores).

Tabla 3.1.5. Gráficas correspondientes a la absorción óptica en cada muestra y una gráfica de comparación entre el parámetro de orden y la intensidad en la señal de SHG.





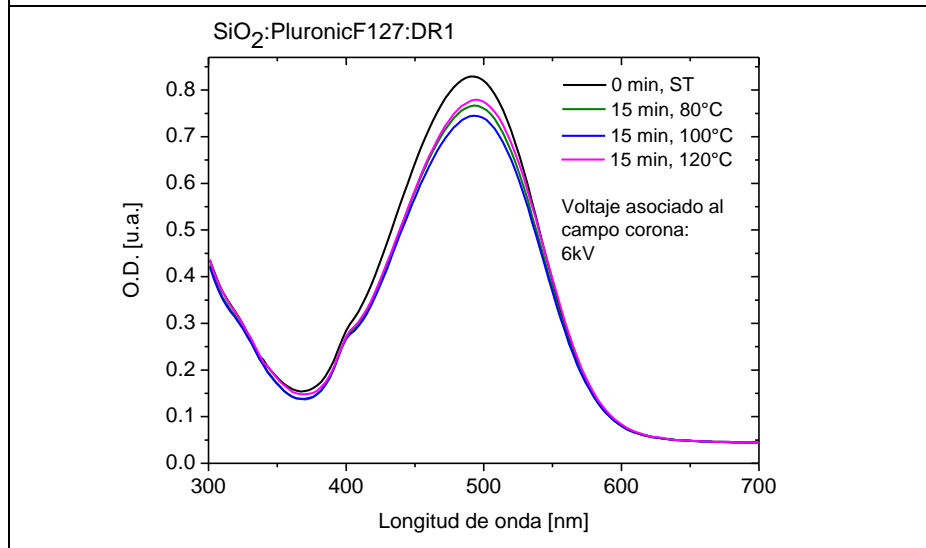
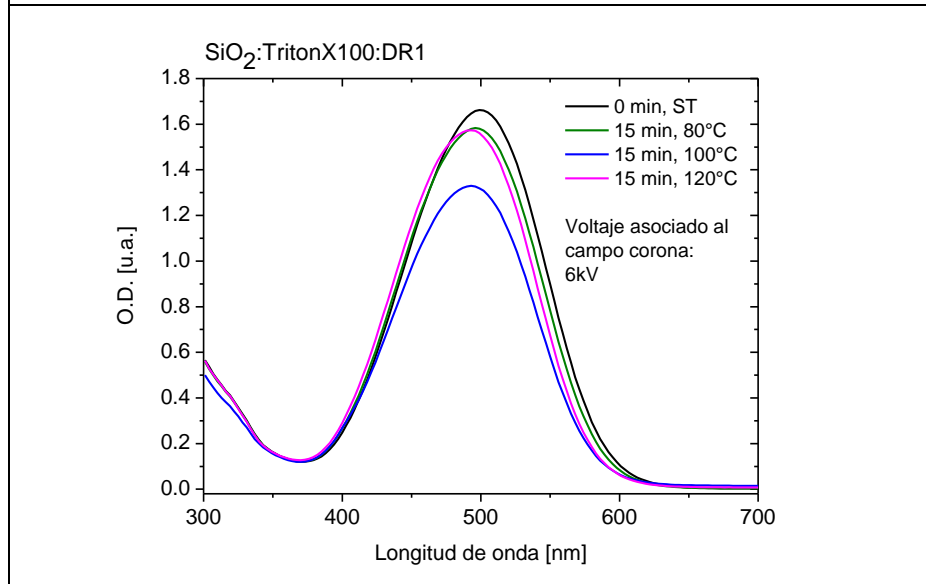
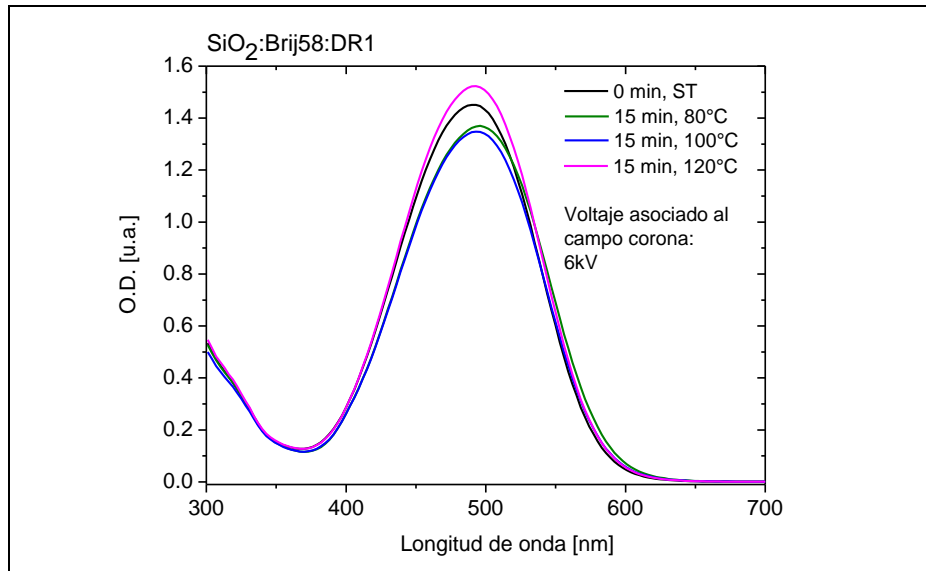
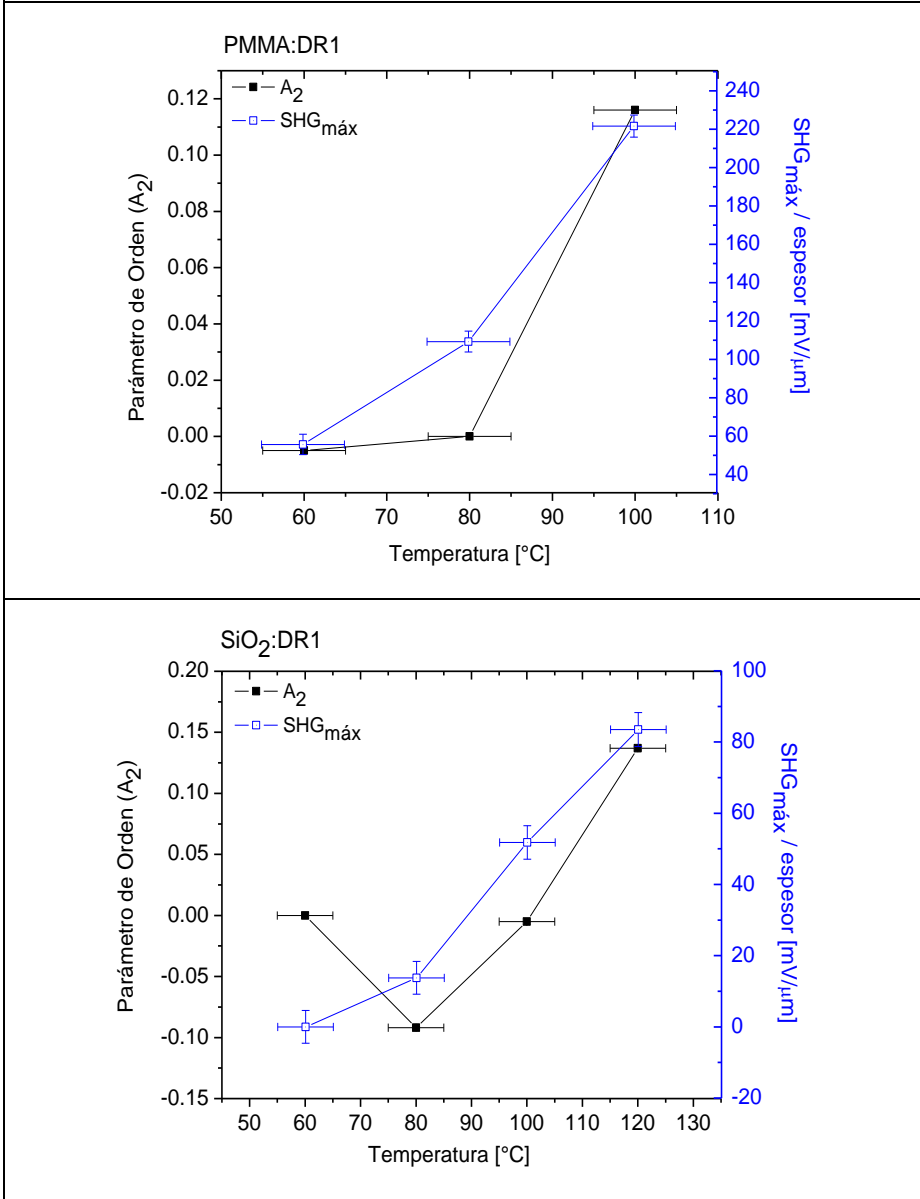
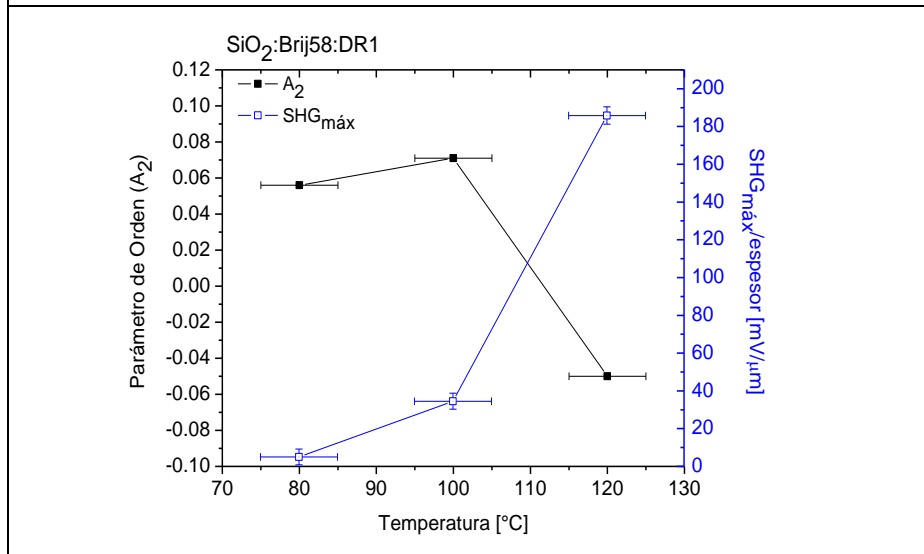
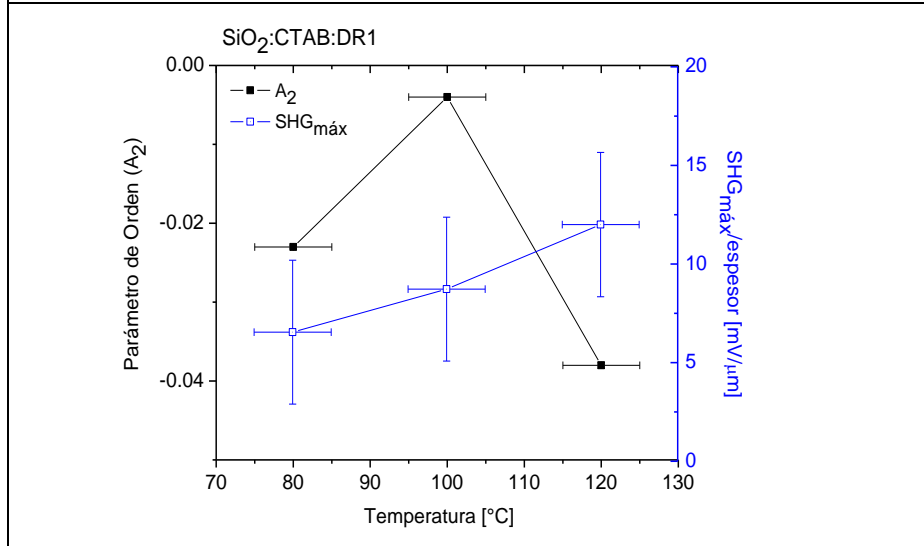
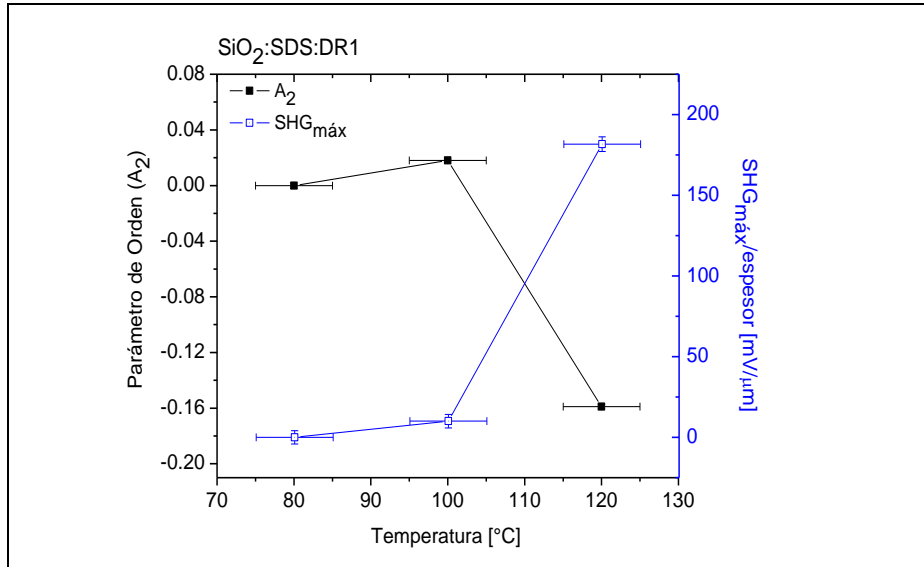
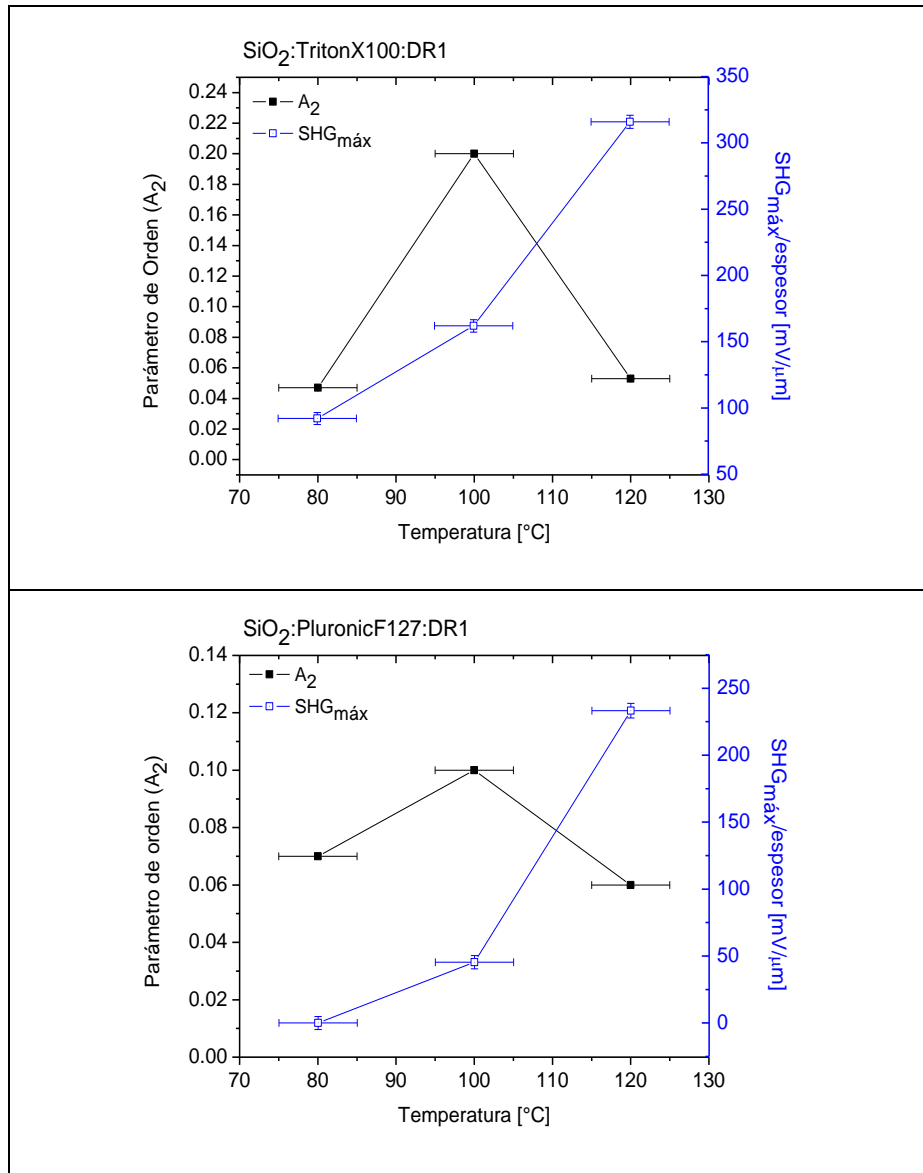


Tabla 3.1.6. Gráficas correspondientes a la comparación entre el parámetro de orden y la intensidad en la señal de SHG.

Gráfica de comparación entre el parámetro de orden y la generación de segundo armónico como función de la temperatura.







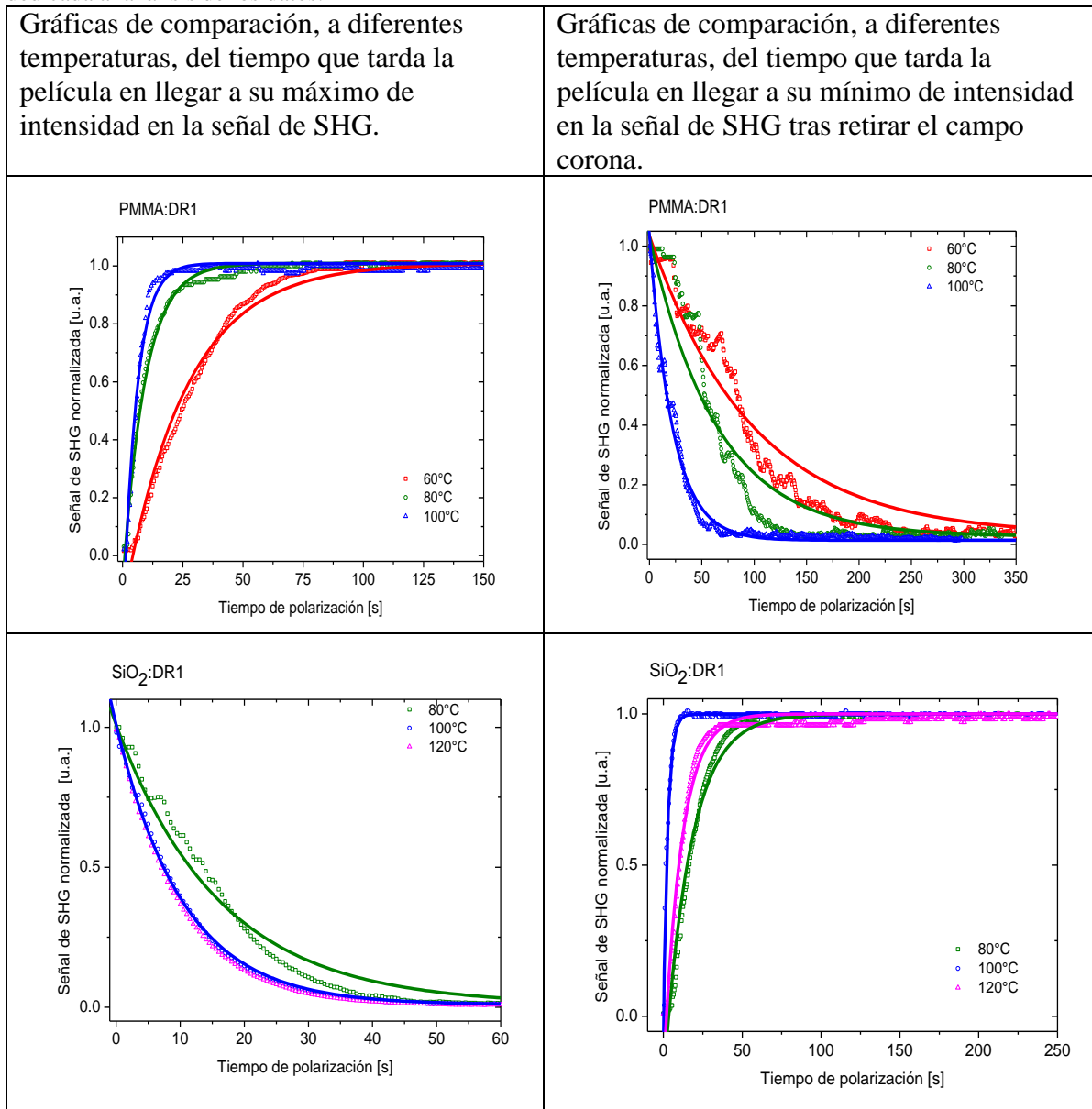
En las gráficas correspondientes al parámetro de orden se puede notar que en general a 120°C el parámetro A_2 disminuye, lo cual indica que a esta temperatura los cromóforos poseen una alta movilidad en la película y cuando se disminuye la temperatura dejando el campo corona, los cromóforos tienden a perder movilidad quedando en una posición que no favorece la no centrosimetría en el material, en la literatura se han reportado comúnmente valores para el parámetro de orden de entre 0.08 y 0.12 para valores de señal de SHG altos, lo cual indica que los valores pequeños en el parámetro de orden son coherentes [23].

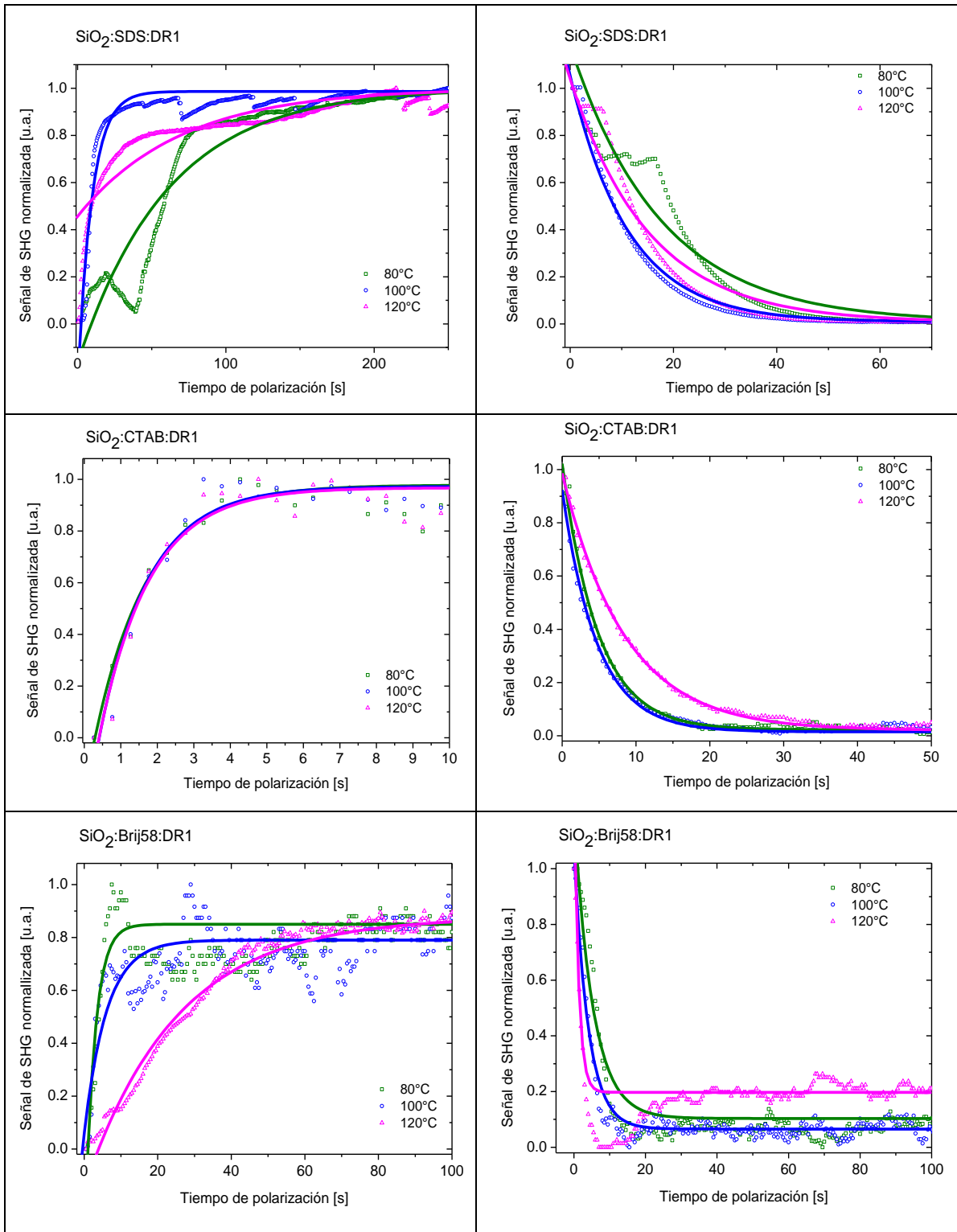
Las gráficas correspondientes a la estabilidad en la señal de SHG son útiles para determinar la persistencia de la orientación de los cromóforos en cada matriz y la facilidad con que estos se orientan. Para obtenerlas se midió la señal de SHG como función de la aplicación del campo corona, cuando éste está aplicado y cuando no lo está. Tras la obtención de los resultados, éstos se normalizaron para poder comparar la rapidez que presentan las muestras para llegar al máximo en la señal de SHG y la rapidez que presentan para llegar al

mínimo en la señal de SHG. Asociamos los parámetros “k” y “p” a los tiempos que tarda la muestra en llegar a su máximo valor en la señal de SHG y el tiempo que tarda en llegar a su mínimo valor en la señal de SHG, respectivamente. Estos parámetros corresponden a las ecuaciones de ajuste $C_1(1 - e^{-k(x-x_0)})$ y $C_2 + e^{-p(x-x_0)}$.

Para las gráficas de comparación entre los tiempos que tarda la película en llegar al máximo y al mínimo en la señal de SHG se consideró el error de la función que se ajustó al comportamiento de los datos para cada caso.

Tabla 3.1.7. Gráficas correspondientes a la estabilidad en la señal de SHG, los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas representan el ajuste teórico al cuál se hace referencia en la sección dedicada al análisis de los datos.





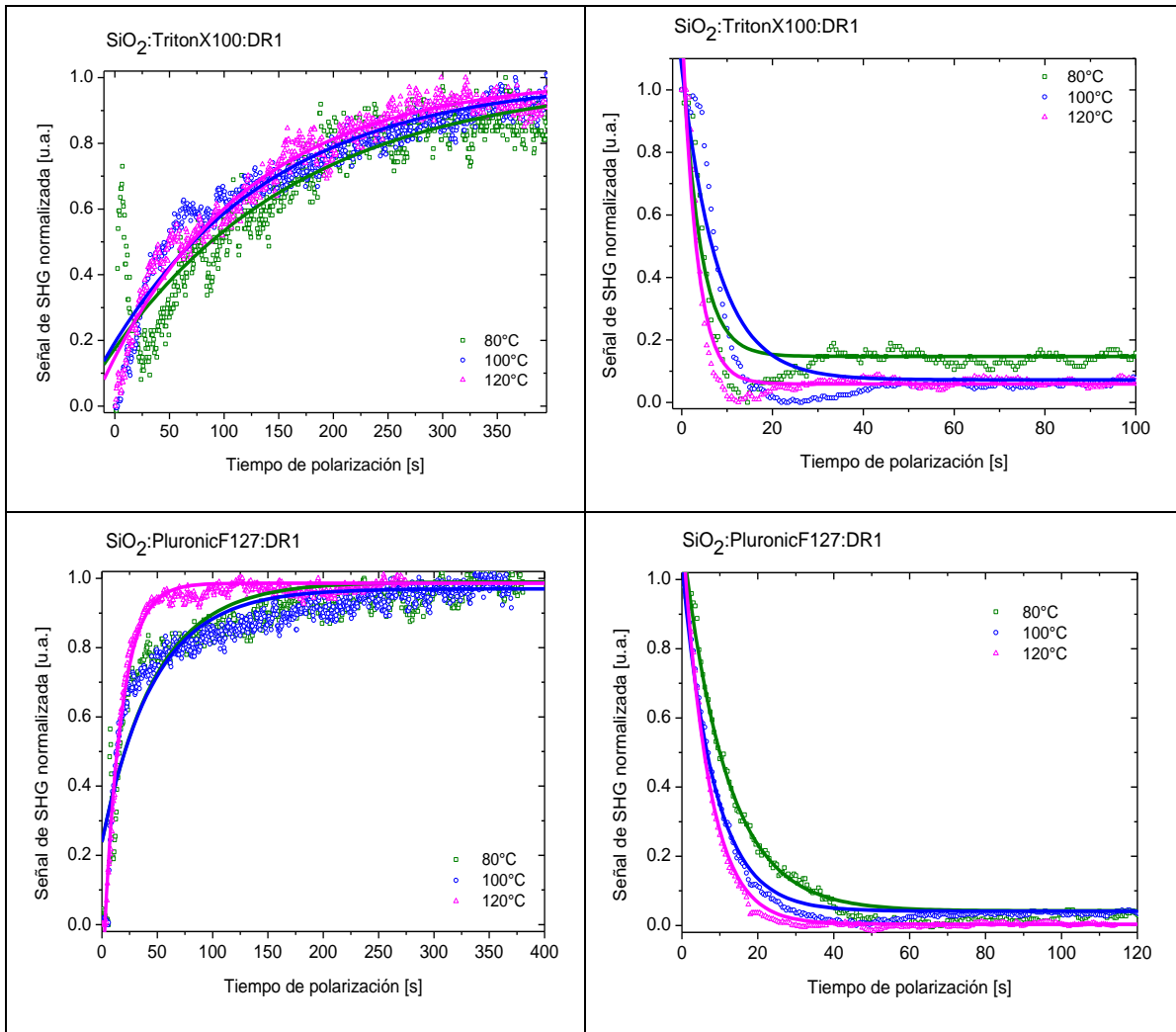
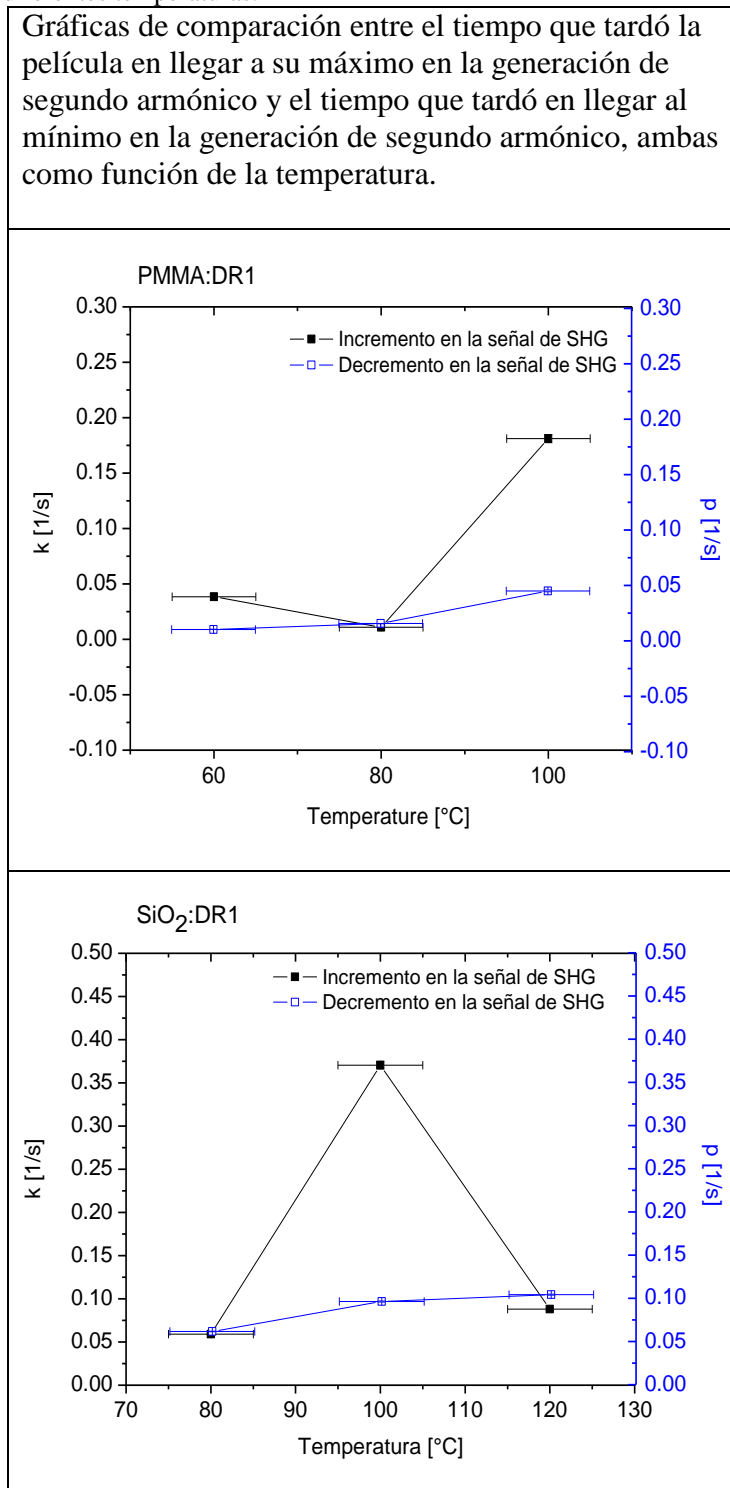
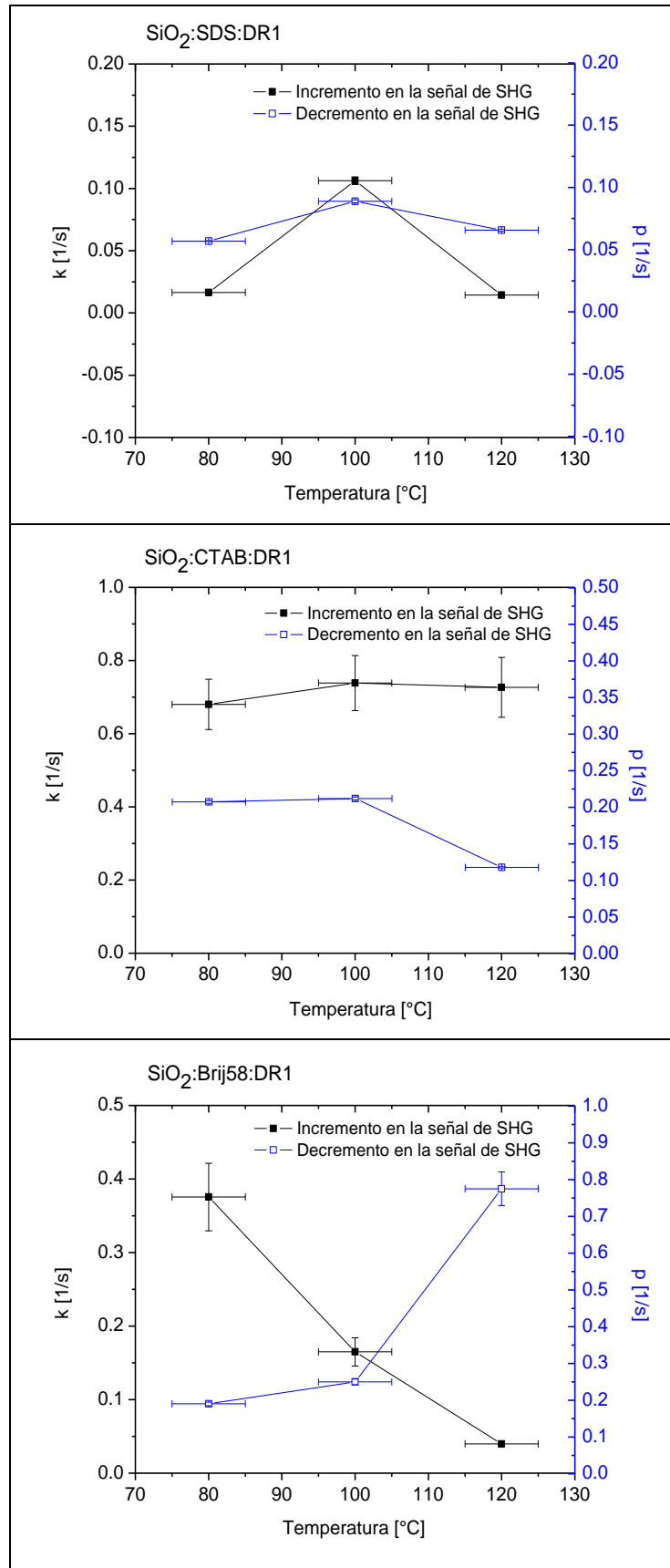
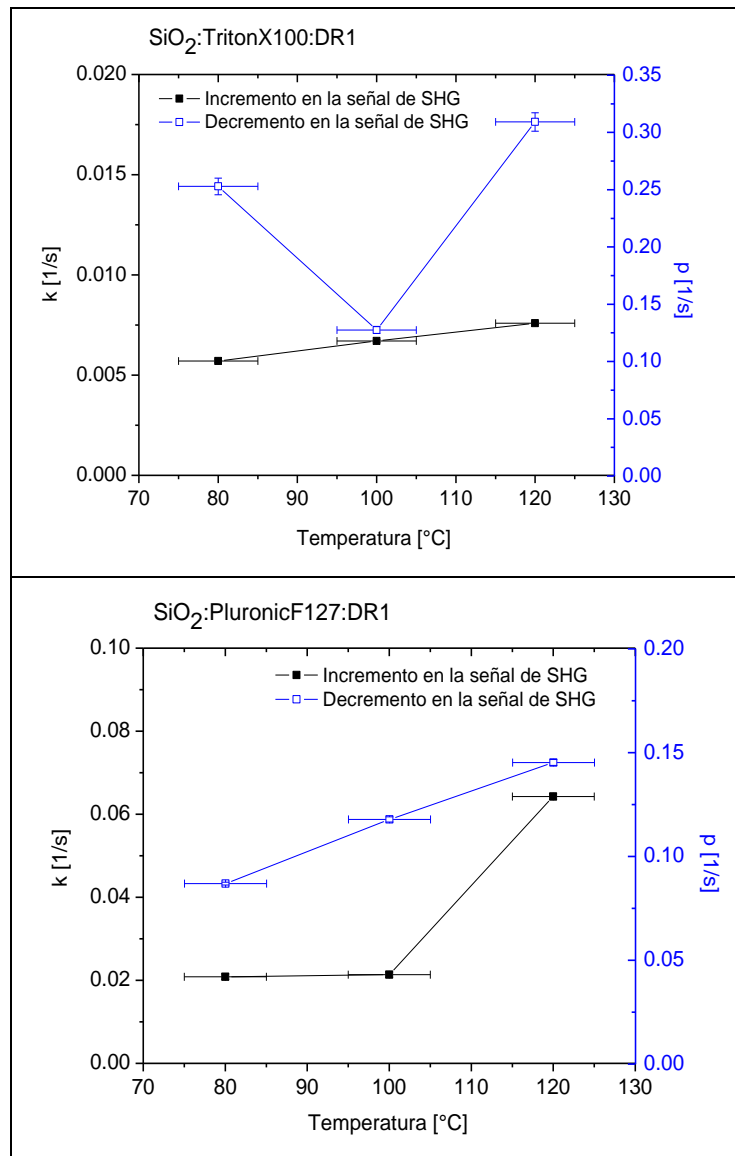


Tabla 3.1.8. Gráficas correspondientes a la comparación entre los tiempos que tarda la película en llegar a su máximo y mínimo a diferentes temperaturas.







ANÁLISIS

El manejo de los datos experimentales corresponde a 4 estudios fundamentales:

- Mediante el análisis del espectro de difracción de rayos x se determina el tipo de estructura que tienen las muestras y se determina el “d-spacing” (separación entre planos cristalográficos).
- Por medio del espectro de absorción de la muestra se extraen los datos necesarios para determinar el porcentaje de cromóforos que se han orientado en la muestra, valiéndonos del cálculo del parámetro de orden en cada caso.
- Los resultados correspondientes a la intensidad en la señal de SHG como función del ángulo de incidencia del haz fundamental son útiles para determinar el ángulo entre la película y el haz incidente al cual se encuentra la máxima señal de SHG;
- y finalmente, tras analizar los resultados correspondientes a la señal de SHG en función del tiempo, podremos determinar qué tan

fácilmente pueden orientarse o desorientarse los cromóforos inmersos en las diferentes matrices. Los datos serán divididos en dos grupos principales: el grupo de las muestras amorfas y el grupo de las muestras nanoestructuradas. El grupo de las muestras con nanoestructura será dividido a su vez en dos subcategorías: la categoría de los surfactantes neutros y la categoría de los surfactantes iónicos. Finalmente, la subcategoría de surfactantes iónicos se dividirá en dos subcategorías: surfactantes aniónicos y surfactantes catiónicos.

Análisis de espectro de difracción de rayos x

Cuando se analiza un espectro de difracción de rayos x usualmente se hace para saber si la muestra bajo estudio presenta algún tipo de estructura cristalina o arreglo molecular ordenado, y siendo este el caso, estudiar qué tipo de estructura presenta. Para ello es necesario determinar los índices de Miller que se presentan en cada espectro y desde luego identificar cual es el espaciamiento entre planos cristalinos en la muestra. Para ello es necesario hacer uso de la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3.2.1.1)$$

Donde “n” es el orden de difracción, “λ” es la longitud de onda del haz con que irradianos la muestra en el difractómetro (en este caso λ=0.15418nm), “d” es la distancia entre los planos cristalográficos que hay en la muestra y finalmente “θ” es el ángulo de radiación de los rayos x respecto a la normal a la muestra. Esta ley resulta como consecuencia de suponer que dos ondas reflejadas a causa de la interacción con átomos en el cristal son reflejadas a un ángulo determinado y se encuentran en fase. Cabe destacar que para que ambas ondas se encuentren en fase debe cumplirse la condición de Young de que la diferencia de camino óptico que haya entre las ondas debe ser igual a un múltiplo entero de su longitud de onda. Ahora, las ecuaciones para el espaciamiento entre los planos de diferentes estructuras cristalinas son:

$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$	Cúbica	
$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	Tetragonal	
$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	Hexagonal	(3.2.1.2)
$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \operatorname{sen}^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cos^2 \alpha - \cos \alpha}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$	Rombohedral	
$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	Ortorrónica	
$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \operatorname{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$	Monoclínica	
$\frac{1}{d^2} = \frac{(S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2S_{12} hk + 2S_{23} kl + 2S_{13} hl)}{V^2}$	Triclínica	

Donde “a, b, c” representan los correspondientes parámetros de red que se refieren a la distancia (constante) entre primeros vecinos y las letras h, k, l son los índices de Miller. Los índices de Miller sirven como sistema de notación para describir los planos y direcciones de la red cristalina existente en el material. Estos números tienen la particularidad de que

siempre son enteros y cuando son negativos se escriben con una barra por encima. Ahora, si se despeja el cuadrado de “d” de la ecuación del espaciamiento entre planos para la estructura cúbica y se sustituye en la ecuación (3.2.1.1), tenemos (se hace el mismo tratamiento para las demás estructuras):

$$\frac{n^2 \lambda^2}{4a^2} = \frac{\text{sen}^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)}. \quad (3.2.1.3)$$

Si conocemos λ , θ y el orden de difracción de los máximos en el espectro de difracción entonces $n^2 \lambda^2 / 4a^2$ será una constante y si además conocemos los números h , k y l entonces podemos determinar cuál es el “d-spacing”. La forma de calcular los índices de Miller es siguiendo el sistema de indexado para planos cristalinos: primero se toma la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{N} = \frac{n^2 \lambda^2}{4a^2}, \quad (3.2.1.4)$$

donde “N” será un número entero igual a cualquiera de las diferentes relaciones de los índices de Miller para cada estructura cristalográfica, por ejemplo: $N = (h^2 + k^2 + l^2)$.

Cuando se encuentre un valor constante que se repite para cada $\text{sen}^2 \theta / N$ a cada ángulo al cuál se encuentra un máximo en espectro de difracción de rayos x, se procederá a identificar la relación de índices de Miller que corresponde al N que tenemos, probando las diferentes combinaciones de números para h , k y l . Ya que se conozcan los índices de Miller y la relación de los mismos que da como resultado “N”, se procede a identificar el “d-spacing” (o los “d-spacing” para el caso de una muestra con estructura mixta) para cada muestra. La estructura lamelar correspondió al arreglo de índices de Miller para un arreglo cúbico unidimensional, es decir, correspondió a un arreglo de un solo plano y la estructura hexagonal correspondió al arreglo de índices de Miller para la red cristalina hexagonal en dos dimensiones.

Para caracterizar los arreglos de las muestras en cuestión se consideró que dichos arreglos tienen que presentar distancias moleculares, no distancias atómicas, por lo que al considerar una distancia más grande en la ecuación (3.2.1.3), es preciso pensar que estas distancia corresponderán a ángulos muy pequeños en el espectro de difracción de rayos x, por lo que se esperan máximos en ángulos muy pequeños. Adicionalmente, sabemos que las muestras se componen de arreglos moleculares, por lo que al tener muchos arreglos moleculares distribuidos por toda la muestra tendremos muchos átomos en toda la muestra y entonces las reflexiones que puedan provocar los átomos de las moléculas interaccionarán entre sí, impidiendo que se puedan ver patrones de interferencia significativos. En consecuencia las únicas contribuciones que tendremos en el patrón de difracción serán debidas al arreglo a nivel molecular. Ahora, se procede a clasificar las estructuras y el “d-spacing” para las diferentes muestras. Donde se entenderá por “muestras amorfas” a las muestras cuya matriz no presenta un arreglo ordenado de largo alcance.

Tabla 3.2.1.1. En la tabla se muestra la clasificación para su respectiva comparación de los tipos de estructura presentes en cada muestra y su espaciamiento entre planos.

d-spacing y estructura			Estructura y tipo de surfactante			
Muestra	d-spacing	estructura	Amorfa	Nanoestructurada		
				Iónico		Neutro
				Aniónico	Catiónico	
PMMA:DR1	SIN	SIN	X			
SiO ₂ :DR1	SIN	SIN	X			
SiO ₂ :SDS:DR1	3.89nm	Lamelar		X		
SiO ₂ :CTAB:DR1	L: 2.60nm H:3.87nm	Mixta Lamelar hexagonal			X	
SiO ₂ :Brij58:DR1	2.26nm	hexagonal				X
SiO ₂ :TritonX100:DR1	---	incipiente				X
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	2.23nm	hexagonal				X

Sabiendo que el tamaño de una molécula dipolar de DR1 es 1.6nm [17], podemos inferir que dentro de estructuras con más espacio se puede tener mayor eficiencia en la orientación de los cromóforos, así que es de esperarse que en las muestras amorfas y las que poseen un mayor “d-spacing” el cromóforo tenga mayor movilidad, este sería el caso de la muestra con SDS y de la muestra con TritonX100, misma que no muestra una estructura definida y consecuentemente no hay un “d-spacing”. Las muestras con un “d-spacing” menor deben presentar mayor oposición al movimiento del cromóforo y por tanto se espera una respuesta baja en su orientación. Posteriormente se abordará este punto con mayor profundidad.

En la mayoría de los espectros de difracción se muestra un pico grande y muy ancho, éste corresponde a que la distancia entre las micelas que forman la estructura nanométrica dificulta observar un arreglo periódico de largo alcance y por ello se observa un pico grande son pequeños picos, y el espesor corresponde a que no todas las micelas tienen las mismas dimensiones.

Análisis de espectro de absorción

Como se comentó en la introducción, la técnica de absorción óptica permite estimar el porcentaje de cromóforos que se orientan debido al efecto corona. Se comienza por considerar que los cromóforos inmersos en la matriz tienen una orientación inicial aleatoria, y en cuanto se aplica el campo corona en dirección perpendicular a la superficie de la muestra, los cromóforos se empiezan a orientar en el sentido del campo corona, es decir, en sentido perpendicular a la superficie de la película. Al hacer incidir un haz de luz en la muestra, los cromóforos que sean perpendiculares a la trayectoria del haz, pero paralelos al campo eléctrico del haz podrán contribuir mayormente a la absorción de luz, al contrario de aquellos que sean paralelos a la trayectoria del haz y perpendiculares al campo eléctrico del haz. El porcentaje de cromóforos que se han orientado en la muestra se calcula mediante el parámetro de orden, el cual es una relación de eficiencia en la orientación de las moléculas dipolares en la muestra. Se extrae el porcentaje de cromóforos que se orientaron mediante la ecuación (1.7.1).

Misma que también puede ser representada por medio del coeficiente de absorción óptica de la muestra mediante la ecuación (1.7.5), como se explica en la introducción. Esta relación nos es útil debido a que de los espectros de absorción óptica conocemos el coeficiente de absorción para cada tratamiento de polarización y con esta información es posible calcular el parámetro de orden para cada tratamiento térmico.

Con base en los datos presentados en la tabla 3.2.2.1 vemos que la muestra que presenta el máximo valor en el parámetro de orden es la que tiene el surfactante llamado TritonX100 a 100°C. Para el caso de todas las muestras con surfactante se presentó un comportamiento creciente de 80 a 100°C y decreciente de 100 a 120°C. Las muestras estructuradas con surfactante SDS, CTAB y Brij58, y las muestras amorfas con matriz de PMMA y SiO₂, muestran valores negativos en el parámetro de orden. Esto se debe a que, como se dijo anteriormente, al sacar el primer espectro de absorción óptica las muestras no habían sido sometidas aún al tratamiento de polarización, entonces en estas condiciones los cromóforos inmersos en la matriz tienen una orientación aleatoria y en particular pueden tener una orientación que favorece la absorción óptica en el material. Tras someterlas al tratamiento de polarización pueden perder la orientación que hasta antes de dicho tratamiento favorecía la absorción óptica.

La mayoría de las muestras presentan su máximo de absorción en 493nm, lo cual indica que el surfactante no modifica sustancialmente las propiedades ópticas de la muestra, esto es debido a que los surfactantes empleados absorben en el ultravioleta y no en el visible. El leve corrimiento del máximo de la absorción óptica de las muestras puede ser atribuido al efecto Stark, mismo que se refiere al desplazamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas debido a la presencia de un campo electro estático.

Tabla 3.2.2.1 Valor del parámetro de orden para cada muestra a los diferentes tratamientos de polarización y la longitud de onda en la cual se encuentra el máximo de absorción óptica de la muestra.

Muestra	Parámetro de orden				Longitud de onda donde se centra el máximo de				
	60°C	80°C	100°C	120°C	60°C	80°C	100°C	120°C	Sin polarizar
PMMA:DR1	$-0.005 \pm 5 \times 10^{-5}$	0.000 ± 0.000	0.116 ± 0.001	SIN	493	493	493	SIN	493
SiO ₂ :DR1	0.000 ± 0.000	$-0.092 \pm 9.2 \times 10^{-4}$	$-0.005 \pm 5 \times 10^{-5}$	0.137 ± 0.001	508	505	496	493	508
SiO ₂ :SDS:DR1	SIN	0.000 ± 0.000	$0.018 \pm 1.8 \times 10^{-4}$	-0.159 ± 0.002	SIN	502	502	496	502
SiO ₂ :CTAB:DR1	SIN	$-0.023 \pm 2.3 \times 10^{-4}$	$-0.004 \pm 4 \times 10^{-5}$	$-0.038 \pm 3.8 \times 10^{-4}$	SIN	499	502	502	502
SiO ₂ :Brij58:DR1	SIN	$0.056 \pm 2.6 \times 10^{-4}$	$0.071 \pm 7.1 \times 10^{-4}$	$-0.05 \pm 5 \times 10^{-4}$	SIN	496	493	493	493
SiO ₂ :TritonX100:DR1	SIN	$0.047 \pm 4.7 \times 10^{-4}$	0.200 ± 0.002	$0.053 \pm 5.3 \times 10^{-4}$	SIN	496	493	493	499
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	SIN	$0.070 \pm 7 \times 10^{-4}$	$0.100 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0.060 \pm 5 \times 10^{-4}$	SIN	493	493	493	493

Análisis de las gráficas de estabilidad en la señal de SHG

El estudio de estabilidad en la señal de SHG permite conocer cuánto tiempo tardan los cromóforos en orientarse dentro de la matriz debido al efecto corona y cuánto tiempo tardan en desorientarse por la falta del mismo. Nuevamente se comienza por considerar que los cromóforos inmersos en la matriz tienen una orientación aleatoria y en cuanto se aplica el campo corona los cromóforos se empiezan a orientar en el sentido del campo, asegurando una orientación no centrosimétrica dentro del material. Como se comentó en la introducción, la no centrosimetría favorece los efectos no lineales de segundo orden, como es el caso de la generación de segundo armónico. De esta manera, conforme los cromóforos en la muestra vayan perdiendo su centrosimetría, se incrementará la señal de segundo armónico. No obstante la presencia de las moléculas que forman la matriz obstruirán la libre orientación de los cromóforos, por lo que, es el objetivo del estudio de estabilidad en la señal de SHG saber en qué grado interfieren las moléculas de las diferentes matrices en la movilidad de los cromóforos en la muestra. Adicionalmente, se busca saber si la estructura nanométrica suministra estabilidad en señal de SHG, es decir, qué tanta oposición presentan los cromóforos a la desorientación tras retirar de campo corona. Esta información representa un importante avance en el control de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden en estos materiales híbridos en particular.

Se ajustaron las siguientes funciones a cada una de las gráficas donde se muestra la estabilidad en la señal de SHG.

Tabla 3.2.3.1 Funciones que se ajustaron a las gráficas de estabilidad.

Muestra	Temperatura de polarización	Función de ajuste al tiempo que tarda en llegar al máximo	Función de ajuste al tiempo que tarda en llegar al mínimo
PMMA:DR1	60°C	$1.0099 (1 - e^{-0.03841(x-4.20448)})$	$0.0309 + e^{-0.01026(x-0.5)}$
PMMA:DR1	80°C	$1.0092 (1 - e^{-0.01084(x-0.89546)})$	$0.0263 + e^{-0.01557(x-0.5)}$
PMMA:DR1	100°C	$1.0085 (1 - e^{-0.18104(x-1.26031)})$	$0.0140 + e^{-0.04511(x-0.5)}$
SiO ₂ :DR1	80°C	$1.0000 (1 - e^{-0.05899(x-3.33545)})$	$0.0081 + e^{-0.06153(x-0.01758)}$
SiO ₂ :DR1	100°C	$1.0000 (1 - e^{-0.37054(x-0.0567)})$	$0.0082 + e^{-0.09628(x-0.01758)}$
SiO ₂ :DR1	120°C	$1.0000 (1 - e^{-0.08903(x-1.88941)})$	$0.0088 + e^{-0.10416(x-0.01372)}$
SiO ₂ :SDS:DR1	80°C	$1.0000 (1 - e^{-0.01649(x-9.31454)})$	$0.0073 + e^{-0.05689(x-2.82413)}$
SiO ₂ :SDS:DR1	100°C	$0.9863 (1 - e^{-0.10629(x-2.34416)})$	$0.0086 + e^{-0.08885(x-0.5)}$
SiO ₂ :SDS:DR1	120°C	$1.0000 (1 - e^{-0.01443(x+42.16995)})$	$0.0067 + e^{-0.06567(x-0.5)}$
SiO ₂ :CTAB:DR1	80°C	$0.9775 (1 - e^{-0.6803(x-0.29471)})$	$0.0222 + e^{-0.20730(x-1.4 \times 10^{-15})}$
SiO ₂ :CTAB:DR1	100°C	$0.9725 (1 - e^{-0.7384(x-0.40889)})$	$0.0146 + e^{-0.21202(x+0.45015)}$
SiO ₂ :CTAB:DR1	120°C	$0.9670 (1 - e^{-0.7265(x-0.40595)})$	$0.0198 + e^{-0.11798(x+0.2903)}$
SiO ₂ :Brij58:DR1	80°C	$0.8498 (1 - e^{-0.3755(x-1.04746)})$	$0.1033 + e^{-0.19023(x-0.5)}$

SiO ₂ :Brij58:DR1	100°C	$0.7899(1 - e^{-0.16504(x+0.4390)})$	$0.0655 + e^{-0.24996(x+9.3 \times 10^{-17})}$
SiO ₂ :Brij58:DR1	120°C	$0.8778(1 - e^{-0.03987(x-3.9042)})$	$0.1974 + e^{-0.77525(x-0.11461)}$
SiO ₂ :TritonX100:DR1	80°C	$1.0000(1 - e^{-0.00571(x+23.6866)})$	$0.1474 + e^{-0.25288(x+5 \times 10^{-15})}$
SiO ₂ :TritonX100:DR1	100°C	$1.0000(1 - e^{-0.0067(x+32.00923)})$	$0.0725 + e^{-0.12743(x+1.1 \times 10^{-15})}$
SiO ₂ :TritonX100:DR1	120°C	$1.0000(1 - e^{-0.00759(x+21.13023)})$	$0.0589 + e^{-0.30916(x-0.5)}$
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	80°C	$0.9900(1 - e^{-0.02086(x+13.18472)})$	$0.0421 + e^{-0.08692(x-1)}$
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	100°C	$0.9700(1 - e^{-0.02136(x+13.208)})$	$0.0413 + e^{-0.11783(x+1.1 \times 10^{-15})}$
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	120°C	$0.9860(1 - e^{-0.06425(x-2.6789)})$	$0.0035 + e^{-0.14525(x-1)}$

De la tabla anterior podemos ver que la función asociada al tiempo que tarda la muestra en presentar la máxima señal de SHG tiene en todos los casos una evolución tipo exponencial hasta llegar al máximo y allí se mantiene por saturación en la orientación lograda. La forma de la función es la siguiente:

$$A(1 - e^{-k(x-x_0)}), \quad (3.2.3.1)$$

donde la constante A se refiere hasta qué punto llega la función exponencial cuando crece, o dicho de otra forma cual es el valor asintótico al que se acerca la función exponencial, x_0 es una constante que se refiere a qué tan separada del origen está la función y finalmente el parámetro k nos dirá que tan rápido la función exponencial llega a su valor máximo.

La función asociada al tiempo que tarda la muestra en llegar a la mínima señal de SHG tiene, en todos los casos, una evolución tipo exponencial decreciente. La forma de la función es la siguiente:

$$y_0 + e^{-p(x-x_0)}, \quad (3.2.3.2)$$

donde la constante y_0 se refiere al punto mínimo sobre el eje y al que llega la función decreciente, o dicho de otra forma, es la asíntota a la que se aproxima la exponencial decreciente, x_0 es una constante que se refiere a qué tan separada del origen está la función y finalmente el parámetro p nos indica qué tan rápido la función exponencial llega a su valor mínimo. A continuación se presenta una tabla en donde se grafican los parámetros k y p para cada muestra para los diferentes tratamientos de polarización.

Tabla 3.2.3.2 Parámetros k y p que se usaron para ajustar los datos experimentales.

Muestra	Parámetro k				Parámetro p			
	60°C	80°C	100°C	120°C	60°C	80°C	100°C	120°C
PMMA:DR1	0.038	0.011	0.181	SIN	0.010	0.016	0.045	SIN
SiO ₂ :DR1	SIN	0.059	0.370	0.088	SIN	0.061	0.096	0.104
SiO ₂ :SDS:DR1	SIN	0.016	0.106	0.014	SIN	0.057	0.089	0.066
SiO ₂ :CTAB:DR1	SIN	0.680	0.738	0.726	SIN	0.207	0.212	0.118
SiO ₂ :Brij58:DR1	SIN	0.375	0.165	0.040	SIN	0.190	0.250	0.775
SiO ₂ :TritonX100:DR1	SIN	0.006	0.007	0.008	SIN	0.253	0.128	0.309
SiO ₂ :Pluronic127:DR1	SIN	0.021	0.021	0.064	SIN	0.087	0.118	0.145

La muestra con surfactante CTAB presenta la mínima oposición a la orientación al aplicar el campo corona. La muestra con surfactante TritonX100 muestra la máxima oposición a la orientación de los cromóforos al aplicar el campo corona. En general las muestras con surfactante neutro presentaron un importante cambio en la oposición a la orientación de los cromóforos debido al efecto corona, siendo el caso de los surfactantes TritonX100 y Pluronic127 los que proporcionaron al material una alta oposición a la movilidad de los cromóforos, y el surfactante Brij58, que también es neutro, promovió una alta movilidad de los cromóforos al igual que el surfactante catiónico CTAB. La muestra con matriz orgánica de PMMA muestra la máxima oposición a la desorientación tras retirar el campo corona y la muestra con surfactante Brij58 muestra la mínima oposición a la desorientación de los cromóforos tras retirar el campo corona. En general las muestras con surfactantes neutros mostraron una disminución importante en la oposición a la desorientación de los cromóforos tras retirar el campo corona en comparación con la muestra sin surfactante. La muestra con el surfactante iónico SDS mostró un incremento en la oposición a la orientación de los cromóforos al aplicar el campo corona y en la desorientación de los mismos tras retirar el campo corona, por lo que el surfactante aniónico SDS proporciona al material una estabilidad consistente.

Análisis de las gráficas de intensidad en la señal de SHG vs. ángulo de incidencia del haz fundamental

El estudio de la intensidad en la señal de SHG como función del ángulo de incidencia del haz fundamental permite conocer a qué ángulo se optimiza la señal de SHG, esto debido a que al tener un gran conjunto de cromóforos inmersos en una matriz con un cierto espesor, las contribuciones en la señal de SHG por parte de cada cromóforo interfieren constructiva o destructivamente según sea la diferencia de camino óptico recorrido por éstas. Adicionalmente sabemos que la orientación óptima para la cual los cromóforos generan el máximo de señal es cuando son ortogonales al haz incidente, es decir, cuando el campo eléctrico del haz fundamental es paralelo al cromóforo, permitiendo así que los electrones π tengan la máxima movilidad en la molécula, promoviendo la eficiencia en la señal de SHG. Debido a esto se toman las medidas de la señal de SHG en las películas previamente polarizadas haciendo un barrido de 0 a 60° de inclinación respecto al haz fundamental, para localizar el ángulo al que se encuentra la máxima generación en la señal de SHG.

Tabla 3.2.4.1 Se muestran los valores conjuntos de las tablas 3.1.1 y 3.1.2 que muestran la máxima señal de SHG a cada tratamiento de polarización y el ángulo al cual se obtuvo dicho máximo respectivamente.

Muestra	θ donde se obtiene la máxima intensidad de la señal de SHG y valor máximo que alcanza la señal de SHG.							
	60°C		80°C		100°C		120°C	
	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	θ	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	θ	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	θ	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	θ
PMMA:DR1	55.654	36°	109.278	42°	221.627	40°	SIN	SIN
SiO ₂ :DR1	SIN	SIN	13.772	38°	51.820	42°	83.477	36°
SiO ₂ :SDS:DR1	SIN	SIN	SIN	SIN	10.021	48°	181.675	48°
SiO ₂ :CTAB:DR1	SIN	SIN	6.546	40°	8.727	50°	12.000	52°
SiO ₂ :Brij58:DR1	SIN	SIN	5.000	58°	34.500	58°	185.833	52°
SiO ₂ :TritonX100:DR1	SIN	SIN	92.063	52°	161.905	58°	315.873	58°
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	SIN	SIN	SIN	SIN	45.366	48°	233.170	56°

De la tabla 3.2.4.1 podemos observar que el máximo en la señal de SHG corresponde a distintos ángulos para una misma muestra, pero para distintas temperaturas. Y como no se puede visualizar una relación clara entre el espesor de las películas y este comportamiento, entonces podemos decir que el índice de refracción en el medio no lineal (película híbrida) se modifica con la temperatura que se le aplique.

La muestra con surfactante TritonX100, que es del tipo neutro, al igual que el PluronicF127 presenta la máxima señal de generación de segundo armónico a un ángulo de 58° respecto al haz fundamental, incluso es más grande que la del PMMA al igual que el PluronicF127 y se obtiene a un tratamiento de polarización de 120°C . Esta muestra también presenta la máxima oposición a la orientación de los cromóforos al aplicar el campo corona y una disminución importante en la oposición a la desorientación de los cromóforos tras retirar el campo corona, además ésta muestra presenta una estructura incipiente.

Debido a que, según el tratamiento de Herman-Hayden, la señal de SHG sigue el comportamiento de la ecuación (1.5.13), entonces los parámetros de los que depende esencialmente la intensidad en la señal de SHG en una película es el espesor de la misma y el índice de refracción. Al no haber una relación clara entre el espesor de la película y la intensidad en la señal, podemos decir que el tipo de surfactante neutro altera el índice de refracción de la muestra tal que existe un corrimiento en el ángulo de inclinación de la muestra respecto al haz fundamental al que se encuentra el máximo de intensidad en la señal de SHG en comparación a la muestra sin surfactante. En general al incluir surfactante en la matriz se puede decir que se modifica el índice de refracción de la muestra.

La mayoría de las muestras con surfactante presentaron una alta eficiencia en la señal de SHG, exceptuando al CTAB. La muestra con este surfactante presentó la mínima señal en la SHG y también presentó la mínima oposición a la orientación y desorientación de los cromóforos. El que las muestras con surfactante presenten una alta eficiencia en la señal de SHG representa un importante avance en el estudio de propiedades ópticas no lineales en materiales híbridos debido a que se pueden emplear a temperaturas más altas que los materiales comúnmente usados, que son los poliméricos como el PMMA.

Ahora, sabemos que el parámetro de orden se refiere a la eficiencia en la absorción óptica de la muestra tras aplicar el campo corona. No obstante, este estudio no revelará más detalles acerca de la no centrosimetría que puedan presentar los cromóforos entre sí, y siendo este el caso entonces con este método no se puede saber exactamente qué tanta eficiencia hay en la señal de SHG, sin embargo sí podemos inferir que existe una relación entre el aumento en la señal de SHG y el cambio en el parámetro de orden, es decir, entre la señal de SHG y el porcentaje de cromóforos que se orientaron.

En la siguiente tabla se muestran los valores de parámetro de orden y el máximo en la señal de SHG, mismos que se comparan para buscar una relación.

Tabla 3.2.4.2. Se muestran los valores correspondientes al máximo en la señal de SHG y los valores del parámetro de orden obtenido a los diferentes tratamientos de polarización.

Muestra	Valor de la máxima intensidad de la señal de SHG y valor del parámetro de orden ρ .							
	60°C		80°C		100°C		120°C	
	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	ρ	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	ρ	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	ρ	SHG _{max} /espesor [mV/ μ m]	ρ
PMMA:DR1	55.654	-0.005 \pm 5X10 ⁻⁵	109.278	0.000 \pm 0.000	221.627	0.116 \pm 0.001	SIN	SIN
SiO ₂ :DR1	SIN	0.000 \pm 0.000	13.772	-0.092 \pm 9.2X10 ⁻⁴	51.820	-0.005 \pm 5X10 ⁻⁵	83.477	0.137 \pm 0.001
SiO ₂ :SDS:DR1	SIN	SIN	SIN	0.000 \pm 0.000	10.021	0.018 \pm 1.8X10 ⁻⁴	181.675	-0.159 \pm 0.002
SiO ₂ :CTAB:DR1	SIN	SIN	6.546	-0.023 \pm 2.3X10 ⁻⁴	8.727	-0.004 \pm 4X10 ⁻⁵	12.000	-0.038 \pm 3.8X10 ⁻⁴
SiO ₂ :Brij58:DR1	SIN	SIN	5.000	0.056 \pm 2.6X10 ⁻⁴	34.500	0.071 \pm 7.1X10 ⁻⁴	185.833	-0.05 \pm 5X10 ⁻⁴
SiO ₂ :TritonX100:DR1	SIN	SIN	92.063	0.047 \pm 4.7X10 ⁻⁴	161.905	0.200 \pm 0.002	315.873	0.053 \pm 5.3X10 ⁻⁴
SiO ₂ :PluronicF127:DR1	SIN	SIN	SIN	0.070 \pm 7X10 ⁻⁴	45.366	0.100 \pm 1X10 ⁻³	233.170	0.060 \pm 5X10 ⁻⁴

La muestra que presenta el máximo valor en el parámetro de orden es SiO₂:TritonX100:DR1 a un tratamiento de polarización de 100°C, misma que presenta la máxima señal de SHG a un tratamiento de polarización de 120°C. Las muestras con surfactante presentaron un valor creciente de 80 a 100°C en el parámetro de orden, mismo que es consistente con el máximo en la señal de SHG y decreciente de 100 a 120°C en el parámetro de orden pero creciente en el máximo en la señal de SHG. En las muestras amorfas se ve un comportamiento creciente en el parámetro de orden al igual que en el máximo en la señal de SHG para los diferentes tratamientos de polarización. En las muestras con surfactante se observa que éste actúa de tal manera que a un tratamiento de polarización de 100°C se encuentra el máximo porcentaje de cromóforos orientados no centrosimétricamente respecto a la normal de la película y a un tratamiento de polarización de 120°C los cromóforos ganan movilidad y considerando que en el arreglo experimental para inducir campo corona las líneas de campo no van completamente paralelas de la punta de acero a la placa de cobre, esto debido al agujero por el cuál pasa el haz fundamental, considerando la figura 3.2.4.1 podemos observar que cuando los cromóforos ganan mayor movilidad estos pueden orientarse en dirección de las líneas de campo eléctrico, por ello suponemos que el porcentaje de cromóforos perfectamente orientados no centrosimétricamente respecto a la normal de la película disminuye y aun así aumenta la señal de generación de segundo armónico.

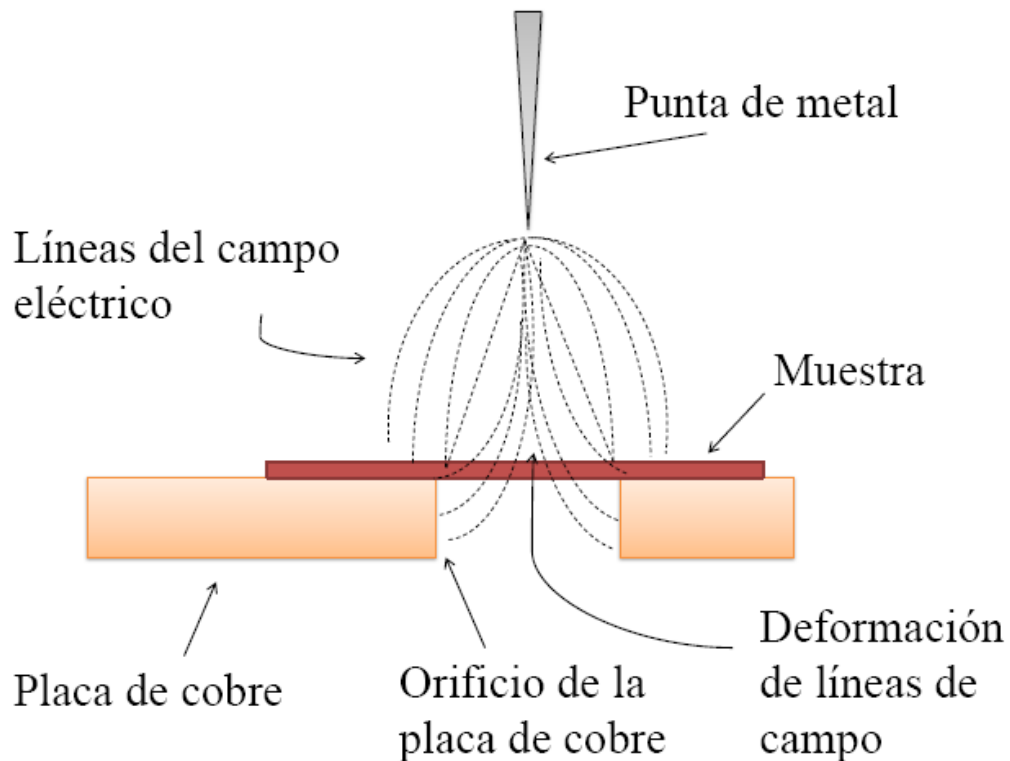


Figura 3.2.4.1 Forma de las líneas de campo eléctrico debidas al agujero en la placa de cobre que sostiene a la muestra.

Las muestras con estructura lamelar y valor más grande en el espaciamento entre planos presentaron el mínimo valor en el parámetro de orden y en la señal de SHG. Por lo que se puede decir que el tipo de estructura que favorece la orientación del tipo no-centrosimétrica

en los cromóforos es la estructura hexagonal. Para las muestras amorfas se puede decir que hay una relación proporcional entre la evolución del parámetro de orden y la evolución del máximo en la señal de SHG a los diferentes tratamientos de polarización.

Capítulo 4
Conclusiones

Conclusiones

1. Los estudios de rayos X revelaron que los surfactantes neutros tendieron a inducir una estructura hexagonal a la matriz de SiO₂ exceptuando al caso del TritonX100, los surfactantes iónicos indujeron estructura lamelar y hexagonal en la muestra, en particular el surfactante aniónico SDS indujo estructura lamelar y el surfactante catiónico CTAB indujo una estructura mixta, es decir, lamelar y hexagonal. Las muestras que presentaron el mínimo espaciamiento entre planos favorecieron la orientación no centro simétrica de los cromóforos.
2. Los estudios de absorción óptica mostraron que en general la mayoría de las muestras presentan su máximo de absorción en 493nm, lo cual indica que el surfactante no modifica sustancialmente las propiedades ópticas concernientes a la absorción de la muestra, esto debido a que los surfactantes empleados absorben en el ultravioleta. Adicionalmente, se observó que las muestras con surfactante presentaron un comportamiento creciente en la evolución de su parámetro de orden de 80 a 100°C y decreciente de 100 a 120°C. Las muestras amorfas mostraron una evolución en el parámetro de orden de forma directamente proporcional al tratamiento de polarización. Esto indica que la técnica corona induce una orientación en los cromóforos dentro de la matriz.
3. Los estudios de estabilidad en la señal de SHG mostraron que las muestras con surfactante neutro presentaron un importante cambio en la oposición a la orientación de los cromóforos por causa del efecto corona, siendo el caso de los surfactantes TritonX100 y Pluronic127, que proporcionaron al material una alta oposición a la movilidad a los cromóforos y el surfactante Brij58, que también es neutro, promovió una alta movilidad de los cromóforos, al igual que el surfactante catiónico CTAB. En particular la muestra con el surfactante aniónico SDS mostró un incremento en la oposición a la orientación de los cromóforos al aplicar el campo corona y en la desorientación de los mismos tras retirar el campo corona, por lo que proporciona al material un incremento en la estabilidad de su respuesta no lineal.
4. La muestra amorfa con matriz de PMMA muestra la máxima oposición a la desorientación de los cromóforos tras retirar el campo corona, por lo cual este tipo de matriz provee a la muestra de una mayor estabilidad en la respuesta no lineal del material en comparación a la matriz de SiO₂.
5. Los estudios de variación del ángulo de incidencia del haz fundamental respecto a la muestra revelaron que de acuerdo con la teoría desarrollada por Herman-Hayden, la máxima intensidad en la señal de SHG depende del ángulo al que se encuentre la normal de la película respecto al haz fundamental.
6. En concordancia con la teoría de Herman-Heyden se observó que al no haber una relación clara entre el espesor de la muestra y la intensidad en la señal de SHG entonces se concluye que lo que cambia tras agregar el surfactante a la matriz es el índice de refracción.

7. El tipo de surfactante neutro altera el índice de refracción de la muestra de tal manera que existe un corrimiento en el ángulo de inclinación de la muestra respecto al haz fundamental al que se encuentra el máximo de intensidad en la señal de SHG, en comparación a la muestra sin surfactante, lo cual está de acuerdo con las condiciones del empatamiento de fases.
8. El estudio de comparación de la evolución del parámetro de orden y la evolución de la señal de SHG como función del tratamiento de polarización al que la muestra fue sometida revela que en las muestras con surfactante, éste actúa de tal manera que con el tratamiento de polarización a 100°C se encuentra el máximo porcentaje de cromóforos orientados no centrosimétricamente respecto a la normal de la película y a un tratamiento de polarización de 120°C los cromóforos ganan movilidad y por ello el porcentaje de cromóforos perfectamente orientados no centrosimétricamente respecto a la normal de la película disminuye, no obstante, a esta temperatura la mayoría de los cromóforos tienden a orientarse de manera no centrosimétrica en una dirección diferente a la normal de la película, en particular a un ángulo al cuál se cumple el empatamiento de fases optimizando de esta forma la intensidad en la señal de SHG.
9. En general las muestras con surfactante optimizaron la eficiencia en la señal de SHG exceptuando al CTAB. Esto representa un substancial avance en el estudio de propiedades ópticas no lineales en materiales híbridos debido a que se pueden llevar a temperaturas más altas que los materiales comúnmente usados que son los poliméricos como el PMMA.
10. La muestra que presentó la máxima generación de segundo armónico y así mismo la máxima orientación de cromóforos fue SiO₂:TritonX100:DR1, por lo cual se concluye que el surfactante TritonX100 brinda a la matriz de SiO₂ la posibilidad de incrementar la intensidad en la señal de SHG en comparación a la muestra sin surfactante y a la muestra de PMMA. Adicionalmente éste tipo de material híbrido presenta la posibilidad de aplicar un tratamiento de polarización a elevadas temperaturas, máximo 130°C antes de que el cromóforo se degrade.

Para la realización de un trabajo posterior se propone:

1. Estudiar sistemas con otras matrices y/o colorantes para compararlas con los estudiados en este trabajo.
2. Variar la concentración de surfactante en las muestras para identificar si se obtiene un cambio en comparación a la única concentración utilizada en las muestras que se estudiaron en este trabajo.
3. Variar la concentración de cromóforos en la muestra para saber si se obtiene una mejora en la respuesta no lineal.
4. Utilizar muestras con diferentes grosores para saber qué ocurre con la respuesta no lineal del material.

5. Acondicionar el dispositivo experimental de generación de segundo armónico para automatizar la variación del ángulo de la muestra respecto al haz incidente tal que el campo corona no deje de estar en funcionamiento y se puedan adquirir los datos por computadora a fin de minimizar la pérdida de información.
6. En el arreglo utilizado para la generación del campo corona, usar películas de ITO que son conductoras y transparentes en lugar de la placa de cobre para evitar la curvatura de las líneas del campo eléctrico debidas al agujero en la placa por la cual pasa el haz de segundo armónico y el haz fundamental. El uso de estas películas ayudaría a aumentar la variación del ángulo entre la película y el haz fundamental.
7. Acondicionar el sistema utilizado para medir la absorción óptica de tal manera que el campo corona esté induciendo una orientación a los cromóforos mientras se mide la absorción óptica.

Bibliografía

- [1] Prasad Paras N., "Nanophotonics", John Wiley and Sons, Inc., U. S. A., (2004), PP. 9-13.
- [2] Ohtsu Motoichi, Kobayashi Kiyoshi, Kawazoe Tadashi, Yatsui Takashi, Naruse Makoto, "Principles of Nanophotonics", Taylor and Francis Group, LLC, U. S. A., (2008), PP. 1-16.
- [3] Clément Sanchez, Bénédicte Lebeau, *Pure Appl. Opt.* 5, Printed in the UK, (1996), PP. 689-699.
- [4] Jean-Pierre Galaup, "Curso de óptica no-lineal", Laboratoire Aimé Cotton, Francia, (2007), PP. 47-52.
- [5] Franco A., "Generación de Segundo Armónico en Películas sol-gel contaminadas con cromóforos push-pull", Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2007).
- [6] Y.R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", Wiley-Interscience, Primera edición, USA, Mayo (1984), PP. 4-8.
- [7] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Boissiere, L. Nicole, C. R. *Chimie, Science Direct*, 13 (2010), PP. 3-39.
- [8] Ramírez Palma, María Teresa, Huirache Acuña, Rafael Espinosa Acosta, Guillermo Hernández Padrón, *Ciencia Ergo Sum*, Vol. 17, Núm. 2, julio-octubre, (2010), PP. 183-188.
- [9] Frederic Chaumel, Hongwei Jiang, Ashok Kakkar, *Chem. Mater.* (2001), 13, PP. 3389-3395.
- [10] C. Jeffrey Brinker, Goerge W. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Primera edición, Mayo 12, (1990), PP. 2.
- [11] Farrell Tony, Meyer-Friederichsen Timo, Malessa Maik, Wittenburg Christian, Heck J., Manning A., *J. Organometallic Chem.* Vol. 625, (2001), PP. 32-39.
- [12] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 6, No. 4, Abril (1989), PP. 733-741.
- [13] Warren N. Herman, L. Michel Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 12, No. 3, Marzo (1995), PP. 416-427.
- [14] R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Twieg, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, C. G. Willson, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 7, No. 7, Julio (1990), PP. 1239-1250.
- [15] Alfredo Franco, Guadalupe Valverde-Aguilar, Jorge García-Macedo, *Optical Materials*, Science Direct, 29 (2007), PP. 814-820.
- [16] Romero Laura, "Estudios de Generación de Segundo Armónico y Parámetro de Orden en Películas Amorfas y Nanoestructuradas de SiO₂ y PMMA contaminadas con DO₃", Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2009).
- [17] Hourani Rami, Kakkar Ashok, Whitehed M. A., *J. Mater Chem.*, Vol. 15, 2005, PP. 2106-2113.
- [18] J. Jerphagnon y S. K. Kurtz, *Phys. Rev. B* 1, (1970), PP. 1739-1744.
- [19] J.W. Wu, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 8, No. 1, (1991), PP. 142-152.
- [20] Hilary L. Hampsch, Jian Yang, George K. Wong, John M. Torkelson, *Macromolecules*, Vol. 23, (1990), PP. 3640-3647.
- [21] Z. L. Da, Q. Q. Zhang, D. M. Wu, D. Y. Yang, F. X. Qiu, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 1, No. 10, (2007), PP. 698-703.
- [22] <http://www.sigmaaldrich.com/united-states.html>
- [23] F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canava, Y. Lévy, A. Brun, *Chem. Mater*, Vol. 8, (1996), PP. 312-314.
- [24] Cristoph Jung, Peter Schwaderer, Mark Dethlefsen, Ralf Köhn, Jens Michelis, Christoph Bräuchle, *Nature Nanotechnology*, Vol. 6, (2011), PP. 87-92.

Apéndice

A modo de referencia, los resultados obtenidos para la película de PMMA:DR1 fueron ajustados mediante la teoría de HH. Los parámetros usados para este ajuste fueron $n_{2s}=1.532$, a una temperatura de 60°C $n_1=1.480$, $n_2=1.713$ y $d_{33}=20\text{pmV}^{-1}$, a una temperatura de 80°C $n_1=1.480$, $n_2=1.710$ y $d_{33}=24.5\text{pmV}^{-1}$, y finalmente a una temperatura de 100°C $n_1=1.480$, $n_2=1.713$ y $d_{33}=30.3\text{pmV}^{-1}$, donde “ n_{2s} ” es el índice de refracción del sustrato cuando el haz armónico pasa por él, “ n_1 ” se refiere al índice de refracción del medio no lineal cuando el haz fundamental pasa por él, y “ n_2 ” es el índice de refracción del medio no lineal cuando el haz armónico pasa por él. El valor de d_{33} fue determinado tras calibrar el sistema con una placa de niobato de litio o LiNbO_3 , con un valor de $d_{33}=34.45\text{pmV}^{-1}$, además de considerar que $d_{33} = 3d_{31}$ como sugiere el modelo de HH para películas polarizadas por campo corona. En la imagen (1.A) se puede observar el ajuste teórico para la muestra de PMMA:DR1 el cuál se realizó en el programa “Wolfram Mathematica versión 8” haciendo uso de la ecuación de HH (1.5.13) para la potencia del haz de segundo armónico. Solo se hace para esta muestra.

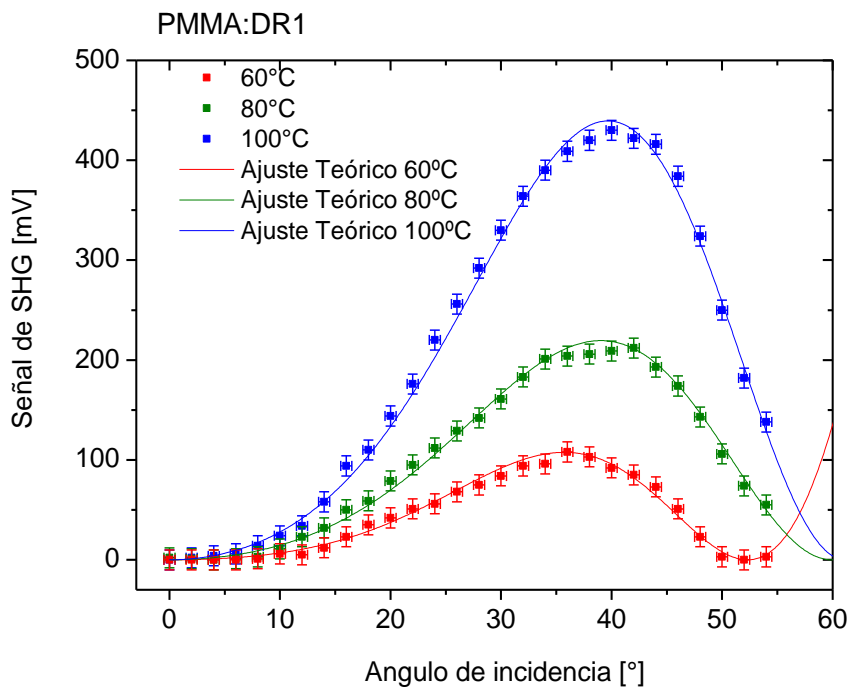


Figura 1.A. Ajuste teórico para la muestra de PMMA:DR1 siguiendo la ecuación de HH.