



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**AUTOMATIZACIÓN DE LA VARIACIÓN  
ANGULAR EN LA GENERACIÓN DE  
SEGUNDO ARMÓNICO Y SU EMPLEO  
EN PELÍCULAS SOL-GEL DE  $\text{SiO}_2$   
CONTAMINADAS CON DR1.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FISICO**

**P R E S E N T A:**

**PABLO BENJAMÍN SIGÜENZA  
GONZÁLEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO**

**OCTUBRE 2012**





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.

# Indice

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>1</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>2</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>3</b>
<b>Fundamentos teóricos</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Películas sol-gel con nanoestructura</b> .....	<b>6</b>
El proceso sol-gel .....	6
Técnica de depósito <i>dip-coating</i> .....	7
Moléculas surfactantes .....	8
<b>1.2 Absorción óptica</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3 Óptica no lineal y la generación del segundo armónico</b> .....	<b>10</b>
<b>1.4 Cromóforos push-pull y la generación del segundo armónico</b> .....	<b>12</b>
<b>1.5 Sistemas huésped-anfitrión</b> .....	<b>13</b>
<b>1.6 Técnica de alineamiento y el efecto Corona</b> .....	<b>14</b>
<b>1.7 Franjas de Maker y el cálculo de <math>d_{ij}</math></b> .....	<b>15</b>
<b>Desarrollo experimental</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 Películas estudiadas</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 Caracterización de las muestras</b> .....	<b>21</b>
2.2.1 Espectrofotometría .....	21
2.2.2 Estudio por microscopía electrónica de barrido.....	22
<b>2.3 Dispositivo para medir la generación del segundo armónico</b> .....	<b>22</b>
2.3.1 Dispositivo electro térmico.....	22
2.3.2 Dispositivo mecánico.....	23
2.3.3 Dispositivo óptico .....	25
2.3.4 La aplicación Dúplus y la automatización del experimento .....	25
<b>2.4 Método experimental empleado</b> .....	<b>27</b>
2.4.1 Configuración del dispositivo .....	27
2.4.2 Alineación de las moléculas del cromóforo.....	27
2.4.3 Registro de la señal del segundo armónico como función del ángulo de incidencia .....	28
2.4.4 Obtención del factor de escala con el $\text{LiNbO}_3$ .....	29
<b>Resultados y discusión</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1 Fotografías del microscopio electrónico de barrido</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2 Espectros de absorción óptica</b> .....	<b>31</b>
<b>3.3 Generación del segundo armónico en función del ángulo de incidencia sobre la película</b> .....	<b>35</b>
3.3.1 Película amorfa a diferentes temperaturas.....	35
3.3.2 Película con nanoestructura lamelar a diferentes temperaturas.....	38
3.3.3 Película con nanoestructura tubular a diferentes temperaturas .....	38
3.3.4 Comparación a 80 °C .....	40
3.3.5 Comparación a 100 °C.....	42
3.3.6 Comparación a 120 °C.....	42
3.3.7 Efectos de la nanoestructura.....	47
<b>3.4 Ajuste mediante franjas de Maker</b> .....	<b>47</b>

<b>Conclusiones.....</b>	<b>51</b>
<b>ANEXO A Aplicación Dūplus .....</b>	<b>54</b>
<b>A.1 Ventana principal de la aplicación.....</b>	<b>55</b>
<b>A.2 Configuración inicial.....</b>	<b>55</b>
A.2.1 Indicar número de serie del controlador e IP del osciloscopio .....	56
A.2.2 Capturar los datos de la sesión .....	56
<b>A.3 Registro de la polarización de la película a un ángulo fijo.....</b>	<b>57</b>
<b>A.4 Registro de la señal del segundo armónico como función del ángulo .....</b>	<b>58</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>60</b>



FACULTAD DE CIENCIAS  
COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA  
Of. No. FCIE/CAL/700/12

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Facultad de Ciencias  
**Presente**

Por este medio, el Comité Académico de la Licenciatura en Física informa a usted que el día **17 de octubre de 2012**, aprobó que el alumno.

**PABLO BENJAMÍN SIGÜENZA GONZÁLEZ**

con número de cuenta **09123902-6**, presentará el trabajo titulado.

**Automatización de la variación angular en la generación de segundo armónico y su empleo en películas sol-gel de SiO<sub>2</sub> contaminadas con DR1**

como trabajo escrito correspondiente a la opción de **Tesis**.

Asimismo, este Comité informa a usted que el tutor y los sinodales autorizados para la dirección y revisión del trabajo arriba señalado son:

**Presidente**    Fis. Lucio Andrade Buendía  
**Vocal**        Dr. Enrique Geffroy Aguilar  
**Secretario**    Dr. Jorge Alfonso García Macedo  
(Tutor)  
**Suplente**     Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca  
**Suplente**     Dra. Vivianne Marquina Fábrega

En consecuencia, este Comité solicita a usted se entregue al citado alumno la papelería que conforme a la normatividad aplicable debe llenar, se proceda a la elaboración de los votos aprobatorios y se dé inicio al proceso de revisión de estudios correspondiente.

Atentamente,  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., a 17 de octubre de 2012.  
EL COORDINADOR DEL COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN



*F. AZU...*  
**DRA. GABRIELA MURCÍA ROMERO**  
FACULTAD DE CIENCIAS  
COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA

# Agradecimientos

Se agradece a Diego Quitero y a Carlos Magaña del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física por la asistencia técnica para tomar las fotografías de barrido electrónico.

De manera especial, quiero agradecer a mi asesor de tesis, el Dr. Jorge Alfonso García Macedo, ya que sin su valioso apoyo y guía este trabajo no podría haber sido realizado. De igual forma, al Dr. Alfredo Franco Pérez por la asistencia en la elaboración de las películas estudiadas, sus atinados consejos y todo la ayuda que me permitieron enriquecer y completar este trabajo.

A mis sinodales, por revisar la tesis y brindarme retroalimentación con sus comentarios y correcciones.

También a mi madre, por su apoyo en todo momento, por sus útiles consejos y por haberse tomado el tiempo para revisar y corregir este trabajo.

Por supuesto, mi infinito agradecimiento a mi alma mater y a todos sus profesores. A ellos les debo la formación que tengo y que me ha permitido continuar desarrollándome tanto laboral como profesionalmente. Es un honor ser parte de esta grandiosa Casa de Estudios.

# Resumen

Se estudió el efecto de la nanoestructura en la señal del segundo armónico en películas de  $\text{SiO}_2$  contaminadas con un cromóforo orgánico.

Las películas se sintetizaron mediante el método sol-gel. Mediante el uso de surfactantes iónicos se consiguió una nanoestructura tubular y otra lamelar.

Se obtuvieron los espectros de absorción óptica de cada una de ellas. El grosor se calculó mediante fotografías con un microscopio electrónico de barrido. Con esta información se pudo obtener el coeficiente de absorción óptica.

Cada película se calentó a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y mediante un campo electrostático intenso se orientaron las moléculas del cromóforo hasta lograr la mayor intensidad en la señal del segundo armónico para un ángulo fijo. Una vez alcanzada esta intensidad, se dejó enfriar la película a temperatura ambiente para *congelar* la posición de las moléculas del cromóforo.

Se registró el cambio en la señal del segundo armónico como función del ángulo de incidencia de un láser pulsado sobre la película. El mismo procedimiento se repitió para  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para realizar lo anterior se diseñó un dispositivo experimental que permitiera el movimiento angular de la película con precisión. Además, se elaboró un programa de cómputo para automatizar el registro de lecturas experimentales.

El uso de este programa abre la posibilidad para que en futuros trabajos se pueda obtener un número mayor de datos experimentales con mucha mayor precisión.

Al final se discuten los efectos identificados en la generación del segundo armónico debido a la nanoestructura en cada película. Los resultados se compararon con una película amorfa para mayor referencia.

Se empleó el modelo teórico propuesto por Herman y Hayden y mediante la técnica de franjas de Maker, se ajustaron los resultados experimentales para la película amorfa y su validez para el caso de las películas con nanoestructura. Se reportan los valores calculados para el coeficiente electro-óptico no lineal de segundo orden correspondientes a la película amorfa.

# Introducción

En las últimas décadas han aumentado las investigaciones y el interés por sustituir los componentes electrónicos por componentes ópticos. Esto se debe principalmente a las ventajas que prometen en aplicaciones diversas, como son el almacenamiento de información, generación de hologramas dinámicos, telecomunicaciones, entre otras.

En este sentido, destaca el interés por el uso de compuestos orgánicos debido a su fácil manipulación y bajos costos de fabricación. El método sol-gel permite aprovechar las características ópticas de estos compuestos y la elaboración de piezas que pueden usarse en las aplicaciones industriales.

Con este método es posible combinar una matriz inorgánica, por ejemplo  $\text{SiO}_2$ , con un cromóforo orgánico. Además, se pueden fabricar una variedad de materiales como pastillas con un grosor determinado o películas muy delgadas.

El control de las propiedades ópticas de estos materiales se consigue variando la cantidad de los compuestos que se utilizan en su elaboración. También es posible dotar a este tipo de materiales de una nanoestructura con diferentes geometrías, lo cual se ha estudiado poco y modifica en forma importante las características ópticas.

Una técnica que se utiliza con frecuencia para estudiar, e incluso permite modificar, las propiedades ópticas de estos materiales es la generación del segundo armónico (SHG) y la aplicación de un campo corona para forzar la orientación de las moléculas del cromóforo según convenga.

Al medir la intensidad de la señal del segundo armónico se obtiene información sobre las propiedades ópticas de estos materiales, de esta forma se puede determinar la eficiencia del material y emplear esta información para mejorar el proceso de fabricación.

En este trabajo se estudia precisamente el cambio de la señal del segundo armónico en películas inorgánicas contaminadas con un cromóforo orgánico, debido a la presencia de una nanoestructura o la ausencia de ella. El procedimiento consiste en variar el ángulo de incidencia de un láser pulsado sobre la película y medir los cambios en la señal del segundo armónico.

La tesis está organizada de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presentan al lector los fundamentos teóricos que constituyen la base de este trabajo. Se ofrece una breve descripción sobre el método sol-gel, utilizado para

la fabricación de películas como las estudiadas. A continuación se menciona la importancia de la óptica no lineal y en particular de la generación del segundo armónico. Se indica cuáles son los requisitos para observar este fenómeno y por qué los cromóforos orgánicos son candidatos para lograr este efecto. Finalmente, se discute el modelo teórico que permite obtener el valor del coeficiente electro-óptico no lineal de segundo orden mediante el ajuste de franjas de Maker.

En el capítulo 2 se describen las películas estudiadas así como las técnicas empleadas para caracterizarlas. Posteriormente, se menciona cada uno de los instrumentos y componentes que conforman el dispositivo experimental empleado. Así mismo, se detalla la metodología que se siguió para realizar el experimento y obtener los datos.

En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales obtenidos, tanto de la caracterización de las películas, como de la generación del segundo armónico. Se realiza un análisis cualitativo y cuantitativo, además de la interpretación física de los resultados. Mediante el uso del modelo de Herman y Hayden se realiza el ajuste de los datos experimentales y se calcula el valor del coeficiente electro-óptico no lineal de segundo orden.

En el capítulo 4 se presentan las conclusiones de este trabajo y mencionan algunas actividades que pueden derivarse en trabajos posteriores.

Para finalizar, en el anexo A, se incluye una descripción del programa de cómputo Dūplus, que se desarrolló y que se empleó para automatizar el registro de datos experimentales.

# Fundamentos teóricos

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos que constituyen la base para el entendimiento y la realización del presente trabajo.

Se presenta una breve descripción del método sol-gel, el cual permite combinar materiales inorgánicos con orgánicos. Se mencionan las diferentes técnicas de depósito para la fabricación de películas delgadas y el método para conseguir una nanoestructura en este tipo de materiales.

Es de particular interés destacar el fenómeno de la generación del segundo armónico como parte de los efectos ópticos no lineales. Se discute acerca de las condiciones físicas que dan origen a este fenómeno y el papel que juegan los cromóforos orgánicos en este sentido.

También se menciona la técnica de alineamiento mediante el efecto Corona que permite modificar las propiedades ópticas de las películas.

Al final se explica la técnica de franjas de Maker y el modelo teórico que describe el comportamiento de la señal del segundo armónico como función del ángulo de incidencia del haz fundamental sobre la película. Este modelo se utiliza en el capítulo 3 para ajustar los resultados experimentales.

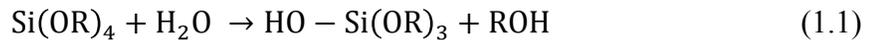
## 1.1 Películas sol-gel con nanoestructura

### El proceso sol-gel

El proceso sol-gel es un proceso químico mediante el cual una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido sufre una serie de reacciones químicas que ocurren a temperatura ambiente para formar un material cerámico. Las etapas de este proceso son las siguientes: formación de una solución, gelación, secado y densificación (Figura 1.1.1). Este proceso da lugar a una variedad de materiales.

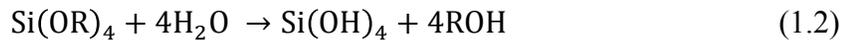
Para la preparación de la solución se utiliza como precursor un metal o un elemento metaloide. Los más utilizados son los metales alcóxidos los cuales son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos como el tetraetilortosilicato (TEOS) o el tetrametilortosilicato (TMOS).

Los metales alcóxidos tienden a reaccionar rápidamente con el agua<sup>[1]</sup> de ahí la preferencia de trabajar con ellos. Al entrar en contacto con el agua ocurre la reacción conocida como hidrólisis<sup>[2]</sup>, que es cuando un ion hidróxilo queda ligado al átomo metálico (Si) como lo muestra la siguiente ecuación,

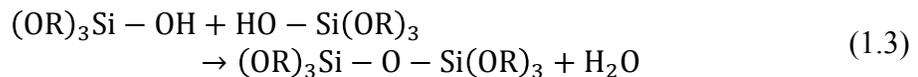


donde R representa un protón o un ligando y ROH es un alcohol. El símbolo – indica que existe un enlace químico.

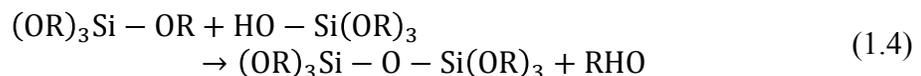
Dependiendo de la cantidad de agua y catalizadores empleados, todos los grupos OR se pueden reemplazar por OH. Se dice entonces que la hidrólisis es completa,

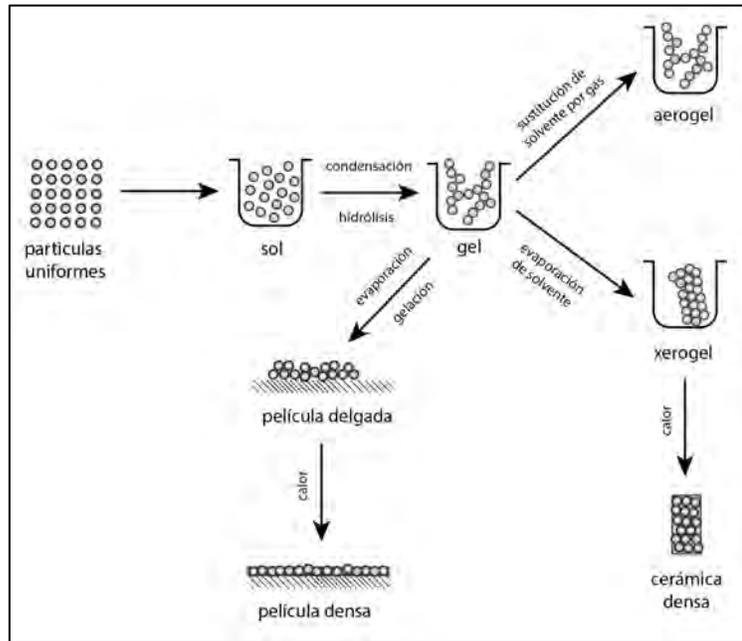


Cuando quedan elementos  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$  como resultado de la reacción, la hidrólisis es parcial. Si se tienen dos moléculas parcialmente hidrolizadas éstas pueden quedar enlazadas a través de una reacción de condensación como la siguiente,



o también por,





**Figura 1.1.1 : La etapas del proceso sol-gel<sup>[3]</sup>**

En la condensación se pueden liberar tanto moléculas de agua como de alcohol. Si se lo permite, esta reacción continúa y cada vez empiezan a formarse moléculas más grandes a través de enlaces siloxanos de la forma Si-O-Si. A este proceso se le conoce como *polimerización*.

El resultado es una estructura tridimensional o una matriz que se extiende a lo largo de la solución, esta estructura constituye al gel. El gel es entonces, una sustancia que tiene una matriz en fase sólida continua envolviendo una fase líquida continua.

A partir de este punto, y dependiendo del proceso que se aplique, se pueden obtener xerogeles (donde todo el solvente se ha dejado evaporar ya sea por secado rápido o envejecimiento), aerogeles (donde el solvente es reemplazado por un gas), películas delgadas (las cuáles son depositadas en alguna superficie plana que no reacciona químicamente con el gel y a través de la evaporación continua del solvente llegan a formar estructuras muy delgadas). Se pueden obtener también muestras volumétricas como monolitos y polvos.

### **Técnica de depósito *dip-coating***

Como se mencionó antes, a partir de un gel se pueden obtener diferentes tipos de materiales. En particular, si se quiere crear una película delgada existen dos técnicas que se utilizan comúnmente: *spin-coating* y *dip-coating*.

La primera consiste en depositar unas gotas de la solución sobre un sustrato y con ayuda de un motor se hace girar el sustrato a una velocidad constante por un tiempo determinado. La solución termina cubriendo todo el sustrato por efecto de la fuerza centrípeta.

La segunda técnica, *dip-coating*, es la que se empleó para fabricar las películas que se estudiaron en este trabajo. Esta consiste en sumergir un sustrato en la solución coloidal en el momento que están ocurriendo las reacciones de hidrólisis y condensación. Una vez sumergido el sustrato, éste se extrae a velocidad constante. Al momento de hacer esto y por efecto de la tensión superficial de la solución, una ligera capa de la misma queda depositada sobre el sustrato<sup>[4]</sup>.

Durante este proceso continúan ocurriendo las reacciones de hidrólisis y condensación al mismo tiempo que existe una evaporación rápida del solvente. Todo esto ocurre en un tiempo muy corto de alrededor de unos treinta segundos.

El grosor final de la película depende de varios factores como son la viscosidad y densidad de la solución, la fuerza de gravedad y la velocidad con la que se extrae el sustrato.

### **Moléculas surfactantes**

Un gel es amorfo, es decir, las moléculas se agrupan sin ningún orden o dirección preferente. Si se requiere dotar de una estructura ordenada a esta matriz polimérica se puede agregar un tipo particular de moléculas conocidas como surfactantes (del inglés SURFace ACtive ageNT) o tensoactivos. Estas moléculas se agregan en la fase líquida (solución) y una vez ahí, empiezan a generar una estructura ordenada sin reaccionar física ni químicamente con la matriz.

La explicación de este hecho radica en que los surfactantes combinan en una sola molécula una parte hidrofílica con una hidrofóbica. La parte hidrofílica busca siempre estar en contacto con el agua, mientras que al contrario, la parte hidrofóbica tiende a rechazar el agua<sup>[3]</sup>. Esta situación causa que las moléculas durante el proceso sol-gel se orienten y busquen la configuración de menor energía para tener en equilibrio estas dos partes. De esta manera, se pueden obtener estructuras con diferentes configuraciones geométricas.

Una de las configuraciones geométricas que se pueden producir es la lamelar. En esta geometría, las moléculas del surfactante se alinean y forman planos paralelos a lo largo del material. Existe una separación entre cada plano y es así precisamente donde el SiO<sub>2</sub> queda localizado. Durante el proceso de formación de la estructura, las moléculas del cromóforo quedan atrapadas por el surfactante (Figura 1.1.2).

Cuando la concentración del surfactante aumenta, los planos empiezan a cerrarse para formar pequeños tubos. A esta geometría se le conoce como tubular o hexagonal, precisamente porque vistos en un corte transversal, los tubos se agrupan de tal forma que los centros de las circunferencias forman un hexágono (Figura 1.1.2). El SiO<sub>2</sub> queda cubriendo las paredes de los tubos, mientras que el cromóforo queda capturado nuevamente por el surfactante.

En este trabajo se utilizaron dos surfactantes iónicos conocidos como CTAB o bromuro de hexadeciltrimetilamonio y SDS o sulfato dodecyl de sodio (Figura 1.1.3). El CTAB tiende a generar estructuras tubulares, mientras que el SDS estructuras lamelares.

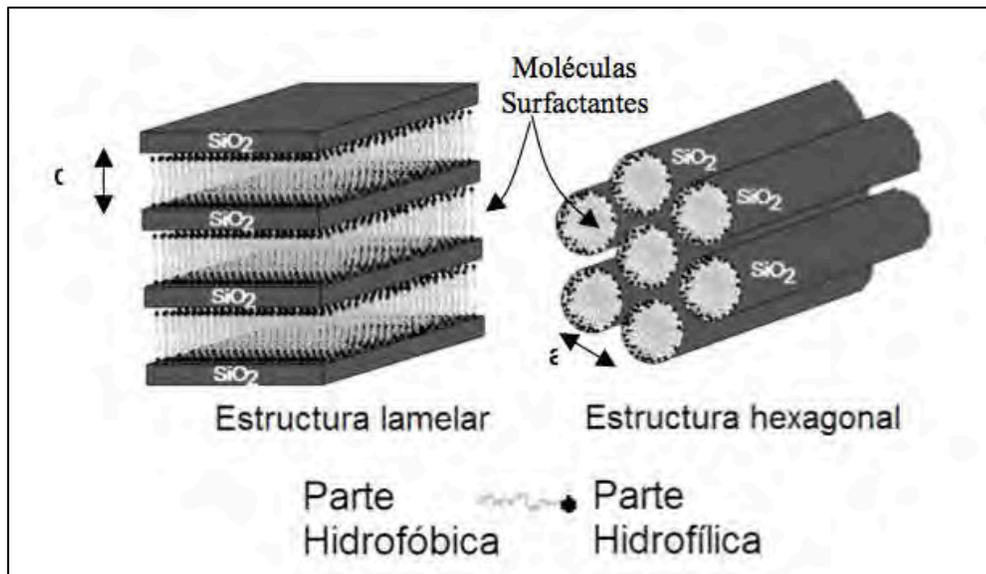


Figura 1.1.2 : Estructura creada por la presencia de los surfactantes SDS (izquierda) y CTAB (derecha) al introducirlos en la matriz de  $\text{SiO}_2$

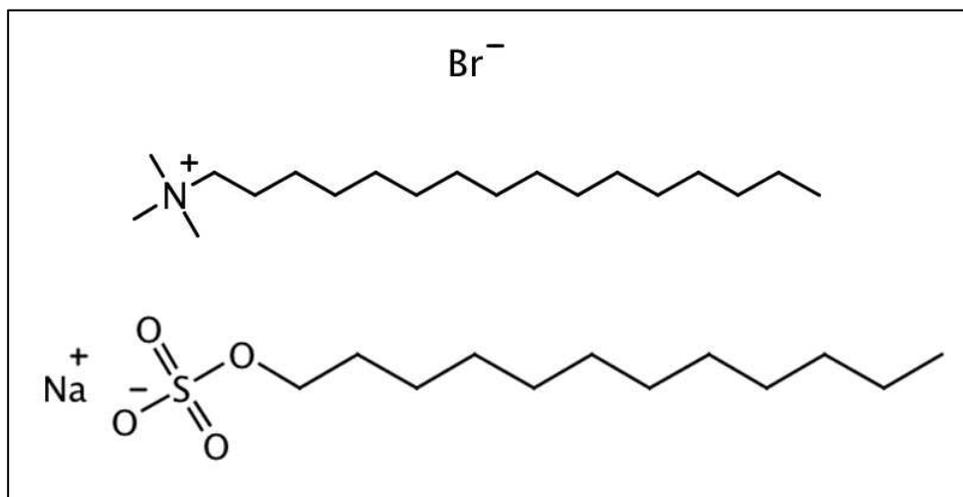


Figura 1.1.3 : Molécula de CTAB (parte superior) y de SDS (parte inferior). El final de la cadena de carbonos corresponde a la parte hidrofóbica de la molécula y el grupo iónico positivo a la parte hidrofílica.

## 1.2 Absorción óptica

Cuando la luz viaja a través de un material no opaco parte de ella se refleja y la otra es absorbida. Si  $I_0$  es la intensidad de la luz antes de atravesar el material,  $I$  es la intensidad al salir,  $\lambda$  la longitud de onda de la luz y  $d$  es la distancia que recorrió dentro del material se cumple la siguiente relación empírica,

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.5)$$

La expresión anterior se conoce como la Ley de Beer-Lambert, donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica<sup>[5]</sup>.

El coeficiente de absorción óptica depende de la longitud de onda y es proporcional al número de partículas que absorben la luz. Si  $\sigma$  es la sección eficaz de una partícula y  $N$  el número de partículas, este coeficiente se puede expresar como

$$\alpha(\lambda) = \sigma N(\lambda) \quad (1.6)$$

Para obtener el valor de  $\alpha$  se puede utilizar un espectrofotómetro. Este aparato hace incidir luz de diferentes longitudes de onda sobre una muestra y registra la intensidad del haz saliente. El resultado se muestra como una gráfica o espectro de absorción donde en el eje vertical se tiene la densidad óptica (O.D.), la cual se define como

$$OD = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (1.7)$$

de esta forma, combinando la ecuación (1.5) y (1.7) se obtiene

$$\alpha(\lambda) = \sigma N(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{d \log_{10} e} \quad (1.8)$$

Por lo tanto, si se conoce el grosor de la muestra y la densidad óptica para una determinada longitud de onda, se puede tener una idea del número de moléculas presentes en la muestra que son responsables de la absorción de la luz y el valor de  $\alpha$ .

## 1.3 Óptica no lineal y la generación del segundo armónico

En 1875 se descubrió el efecto Kerr, que se reconoce como el primer fenómeno óptico no lineal observado. Posteriormente se descubriría el efecto Pockels, pero fue a partir de 1960 que hubo un auge en el estudio de la ONL (óptica no lineal) con la invención del láser. Gracias a sus características fue más fácil descubrir los efectos de campos electromagnéticos intensos sobre un material.

Un año más tarde se observaría la generación del segundo armónico (SHG) en cristales de cuarzo. Cinco años después de este descubrimiento, se registró por primera vez la generación del segundo armónico en un material orgánico (benzopireno)<sup>[6, 7]</sup>.

¿Qué da origen a los fenómenos ópticos no lineales? Cuando una onda electromagnética incide sobre un material ésta provoca que las cargas de los átomos oscilen. Si la intensidad de la onda es pequeña, el desplazamiento de las cargas será proporcional a la magnitud instantánea del campo eléctrico. De esta forma, las cargas oscilan a la misma frecuencia que la luz<sup>[6, 7, 8]</sup> y en este régimen lineal varias propiedades ópticas como la absorbancia óptica y el índice de refracción son proporcionales al campo eléctrico incidente.

Cuando el desplazamiento de las cargas de su posición de equilibrio, es decir, la polarización ( $\mathbf{P}$ ) es proporcional al campo aplicado  $\mathbf{E}$  se tiene la siguiente relación

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi_{ij}\epsilon_0\mathbf{E}_j \quad (1.9)$$

donde  $\chi_{ij}$  es la susceptibilidad eléctrica lineal del material<sup>[25]</sup>.

Si el campo eléctrico es intenso, cuando se emplea un láser por ejemplo, la relación anterior no es válida. La expresión (1.9), para campos intensos, se puede generalizar como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi_{ij}^{(1)}\mathbf{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k\mathbf{E}_l + \dots \quad (1.10)$$

donde  $\chi^{(n)}$  son los componentes del tensor de susceptibilidad eléctrica de orden  $n$  y  $\mathbf{P}_0$  es el momento dipolar permanente. Para materiales isotrópicos, sólo los elementos de la diagonal del tensor de susceptibilidad eléctrica  $\chi$  persisten, de manera que (1.10) se convierte en una expansión en serie para  $\mathbf{P}$ .

A nivel molecular se tiene una expresión equivalente,

$$p = \mu_1^0 + \alpha_{IJ}E_J + \beta_{IJK}E_JE_K + \dots \quad (1.11)$$

en este caso  $\mu_1^0$  corresponde al momento dipolar permanente,  $\alpha_{IJ}$  es la polarizabilidad lineal de la molécula y  $\beta_{IJK}$  es la primera hiperpolarizabilidad<sup>[6, 7, 8, 11]</sup>.

La primera hiperpolarizabilidad es el término responsable de los efectos no lineales de segundo orden<sup>[6, 10]</sup>. Sin embargo, para que este efecto ocurra, el medio no debe poseer centro de simetría, es decir, debe ser *no centro simétrico*. De lo contrario los términos pares de la ecuación (1.10) y (1.11) son siempre cero<sup>[9]</sup>.

Esencialmente, en cualquier material se pueden observar fenómenos ópticos no lineales. A pesar de esto, un material se considera útil sólo cuando exhibe un grado razonable de no linealidad en presencia de un campo razonablemente intenso. Actualmente,

gracias a la miniaturización de los láseres es posible generar este tipo de fenómenos con relativa facilidad.

Como las expresiones (1.10) y (1.11) describen fenómenos físicos, las series deben converger. Esto implica que conforme aumenta el orden de los sumandos, su magnitud debe tender a cero. Lo que tiene como consecuencia que los efectos de tercer orden y mayores son complicados de observar ya que requieren campos muy intensos<sup>[4, 9]</sup>.

Para ilustrar de manera más clara la generación del segundo armónico, consideremos el caso en una sola dimensión para la polarización de segundo orden. Supongamos que dos campos de magnitud  $E_1$  y  $E_2$  con frecuencia  $\omega_1$  y  $\omega_2$  inciden sobre el material. De la ecuación (1.10) tenemos

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \chi^{(2)} E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) \\ &= \chi^{(2)} \frac{E_1 E_2}{2} \left( \cos((\omega_1 + \omega_2)t) + \cos((\omega_1 - \omega_2)t) \right) \end{aligned} \quad (1.12)$$

El resultado es que el material emitirá una superposición de dos ondas de luz con frecuencias,  $\omega_1 + \omega_2$  y  $\omega_1 - \omega_2$ . A esto se le conoce como *suma y diferencia de frecuencias*. Ahora bien, si sobre este material sólo incide un haz de luz de frecuencia  $\omega$ , en realidad es como si hubieran incidido dos haces de la misma frecuencia, por lo tanto,

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E \cos(2\omega t) \quad (1.13)$$

Como se observa, la onda de luz emitida duplicó su frecuencia con respecto al haz original o fundamental. Esto es precisamente el fenómeno que se conoce como generación del segundo armónico. También de la ecuación (1.13) vemos que la polarización inducida es proporcional a la amplitud del haz fundamental, a esto se le conoce como rectificación y da lugar al efecto Pockels<sup>[4]</sup>.

## 1.4 Cromóforos push-pull y la generación del segundo armónico

Para que un material exhiba efectos de ONL y en particular para que se observe la generación del segundo armónico, tiene que cumplir tres requisitos:

- Polarizabilidad, debe ser relativamente fácil perturbar a los electrones de su posición de equilibrio.
- Una distribución asimétrica de las cargas, debe incorporar moléculas D-A (donador-aceptor).
- Un empaquetamiento cristalino acéntrico (no centro simetría)<sup>[6, 7]</sup>.

Estos requisitos los cumplen muy bien los sistemas donador- $\pi$ -aceptor (D-A), que son altamente polarizables y dipolares. En esta categoría encontramos a los cromóforos *push-pull* o azobencenos, como también se les conoce.

Su característica principal es la presencia de sistemas conjugados  $\pi$  que corresponden a anillos aromáticos. Estos anillos provocan una fuerte absorción de la luz en el espectro visible, lo que da lugar a una coloración del material, y de ahí el origen de su nombre y que ésta sea su principal aplicación.

Estos cromóforos son moléculas alargadas. Sus dimensiones son mucho mayores a lo largo del eje definido por el arreglo donador- $\pi$ -aceptor, lo que les permite tener simetría cilíndrica. Adicionalmente, cuentan con un momento dipolar permanente que además está alineado con el momento de inercia de la molécula.

Un ejemplo de este tipo de moléculas es el Disperse Red 1 (DR1), también conocido como N-etil- N-(2-hidroxietil)-4-(4-nitrophenylazo) anilina (Figura 1.5.1).

En estas moléculas se presentan valores altos de la primera hiperpolarizabilidad  $\beta$ , la cual está relacionada con el cambio del momento dipolar al pasar del estado HOMO al LUMO de la siguiente forma,

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu(\mu_{HL})^2}{(\Delta E)^2} \quad (1.14)$$

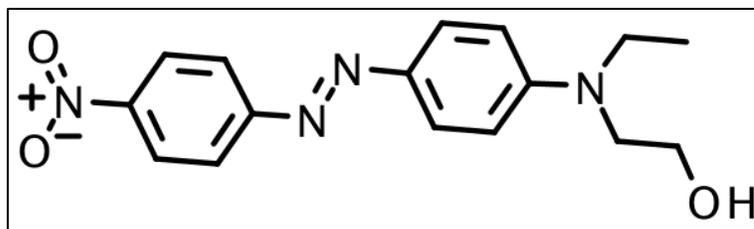
donde  $\mu_{HL}$  es el momento dipolar de transición,  $\Delta\mu$  el cambio del momento dipolar al pasar de un estado a otro y  $\Delta E$  la diferencia de energía entre ambos estados<sup>[4, 9]</sup>. Otra propiedad de estos cromóforos que modifica tanto a la hiperpolarizabilidad como a la polarizabilidad es la fracción del sistema conjugado que se encuentra en el mismo plano<sup>[8]</sup>.

El acrónimo HOMO significa *Highest Occupied Molecular Orbital* y corresponde al orbital de mayor energía que puede ocupar cuando la molécula no está excitada. LUMO significa *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* y es el orbital de menor energía que puede ocupar la molécula cuando está excitada.

Otro de los factores claves en estos cromóforos son sus enlaces  $\pi$ . Los enlaces  $\pi$  se caracterizan por ser débiles, lo que permite el transporte de la carga eléctrica a lo largo de todo el sistema. De esta forma, si la molécula se coloca en presencia de un campo eléctrico, ocurre un desplazamiento de los electrones  $\pi$  que da como resultado una polarización. Si la magnitud del campo es suficientemente grande, la polarización es no lineal y por lo tanto ocurre un efecto ONL<sup>[8]</sup>. Esto significa que en estos sistemas, son los electrones  $\pi$  los responsables de la generación del segundo armónico.

## 1.5 Sistemas huésped-anfitrión

Existen diferentes técnicas para fabricar materiales y aprovechar las propiedades ópticas de los cromóforos. Una de ellas es mediante el uso de un sistema huésped-anfitrión (*guest-host system*). En estos sistemas los cromóforos son disueltos en el polímero anfitrión. Al no interactuar física o químicamente con las moléculas del polímero, las moléculas del cromóforo simplemente quedan capturadas dentro la matriz anfitriona<sup>[6, 8, 12, 18]</sup>. La matriz se puede sintetizar mediante el método sol-gel.



**Figura 1.5.1 : Fórmula estructural del cromóforo DR1. El grupo iónico corresponde a la parte donadora y el otro extremo a la aceptora.**

Se pueden fabricar sistemas huésped-anfitrión solamente con materiales orgánicos. Sin embargo, su inestabilidad térmica y baja resistencia química representa fuertes obstáculos en su uso. La solución es combinar materiales orgánicos e inorgánicos de tal forma que se obtenga una película híbrida<sup>[15]</sup>. En este trabajo se empleó una matriz de SiO<sub>2</sub> contaminada con DR1.

Las características de la matriz anfitriona modifican las propiedades ópticas del cromóforo, por ejemplo, pueden provocar corrimientos en el espectro de absorción (tanto batocrómico como hipocrómico).

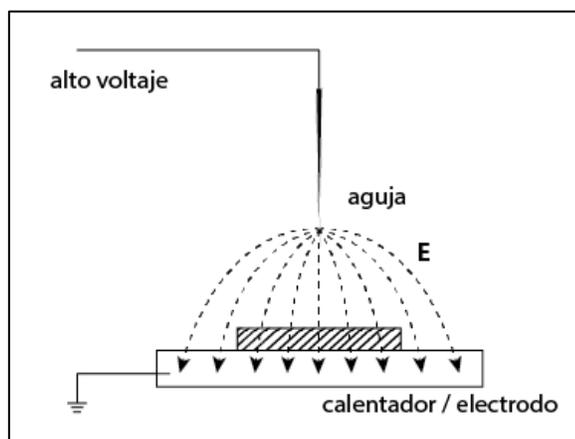
La matriz anfitriona deben reunir las siguientes características<sup>[9]</sup>:

- 1) Tiene que ser transparente en la región visible del espectro electromagnético. De esta forma se garantiza que no hay aportación en la generación del segundo armónico debido a la absorción de luz por las moléculas de la matriz.
- 2) Se tiene que poder sintetizar a una temperatura menor que la temperatura de fusión del cromóforo, que para el caso del DR1 es de 150 °C. De lo contrario, las moléculas del colorante quedarían destruidas por efecto de la temperatura.
- 3) Se debe partir de una fase líquida a temperatura ambiente, para facilitar la incorporación de las moléculas del cromóforo a la matriz.

## 1.6 Técnica de alineamiento y el efecto Corona.

Existen diversas técnicas para alinear las moléculas de un cromóforo en una dirección preferencial. Éstas pueden emplear mecanismos eléctricos, térmicos o de radiación. Para la generación del segundo armónico, usualmente se utiliza un campo electrostático y se aprovecha el efecto Corona<sup>[4, 9, 14]</sup>.

La película delgada del polímero contaminado con el cromóforo se calienta por encima de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) para facilitar el movimiento y la rotación de las moléculas del cromóforo. A continuación se aplica un campo eléctrico intenso sobre la película por un periodo de tiempo que puede ser de algunos minutos a horas. Transcurrido el período de orientación, se deja enfriar la película hasta la temperatura ambiente manteniendo en todo momento la presencia del campo eléctrico.



**Figura 1.6.1 : Dispositivo utilizado para la orientación de las moléculas del colorante mediante el efecto corona**

La técnica de alineación por efecto Corona tiene la ventaja de ser simple. Sólo se necesita una aguja sometida a un alto voltaje y separada por una distancia muy corta del otro electrodo. (Figura 1.6.1). Cuando se aplica el voltaje, una corriente comienza a fluir hacia tierra logrando depositar carga en la superficie del polímero. De esta forma se pueden obtener campos intensos de polarización (aproximadamente  $10^9$  V/m)<sup>[9]</sup>.

Una vez enfriada la película, se quita el campo eléctrico. Así se consigue *congelar* a los dipolos que se encuentran orientados en la dirección del campo eléctrico y se obtiene una película que cumple con los requisitos para presentar un efecto no lineal de segundo orden.

En condiciones normales, cada molécula del cromóforo puede estar orientada en cualquier dirección. De esta forma la polarización neta de la película es nula. Al aplicar el campo eléctrico se induce una orientación particular a las moléculas. Si el campo tiene la magnitud suficiente, todas las moléculas serán orientadas causando una saturación en la polarización<sup>[9]</sup>.

## 1.7 Franjas de Maker y el cálculo de $d_{ij}$

El experimento de las franjas de Maker fue realizado en 1962 y se ha convertido en el método más empleado para obtener el valor de  $d_{ij}$ , el coeficiente electro-óptico no lineal de segundo orden.

Jerphagnon y Kurtz (JK) propusieron en 1970 un modelo<sup>[21]</sup> a partir de las ecuaciones de Maxwell que permite predecir el comportamiento de la señal del segundo armónico. Posteriormente, en 1996, Herman y Hayden (HH) harían una revisión al modelo JK para considerar los efectos de la absorción óptica y la reflexión interna<sup>[17]</sup>. Estas correcciones permiten aplicarlo mejor a materiales como los estudiados en el presente trabajo.

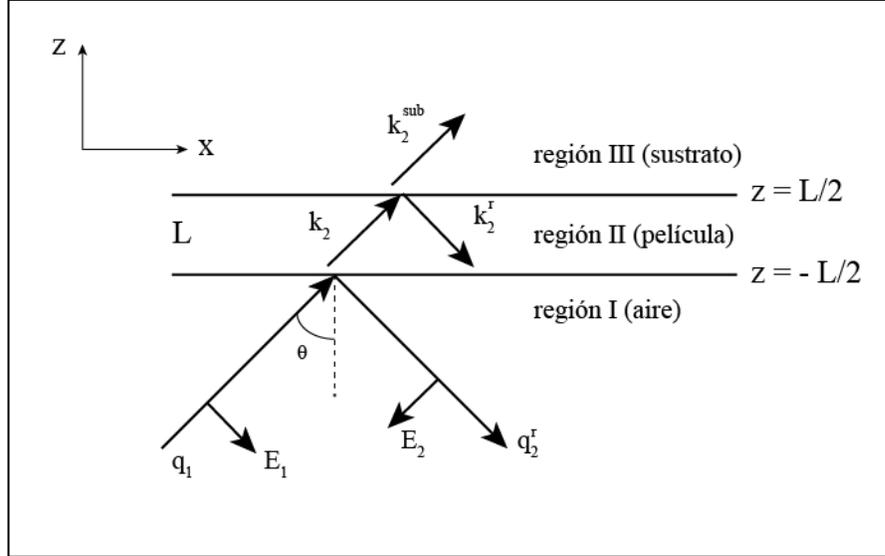


Figura 1.7.1 : Diagrama para describir la generación del segundo armónico utilizada por el modelo de HH<sup>[21]</sup>.

El método consiste en medir la intensidad del segundo armónico como función del ángulo de incidencia del haz fundamental para un estado de polarización definido, tanto del haz incidente como del generado<sup>[13, 24]</sup>. Se observa que la intensidad del segundo armónico presenta varios máximos y mínimos en diferentes posiciones angulares<sup>[21]</sup>.

Lo que el modelo de Herman y Hayden propone es considerar tres regiones y las condiciones de frontera entre cada región (Figura 1.7.1). El haz fundamental  $q_1$  incide sobre la película. Dentro de la película, el haz transmitido provoca la generación del segundo armónico,  $k_2$ . Este haz a su vez es reflejado por la frontera entre la región II y III, lo que da lugar al haz  $k_2^r$ .  $q_2^r$  es simplemente la parte que corresponde al haz  $k_2^r$  que fue transmitido a la región I

El haz del segundo armónico que llega hasta el sustrato (región III) es el resultado de la interferencia de los haces armónicos dentro de la película, de ahí el comportamiento armónico de la señal que se registra en el experimento.

Si la onda incidente correspondiente al haz fundamental se escribe de la siguiente forma,

$$E_{1v} = \widehat{e}_v E_1 e^{i(q_1 \cdot r - \omega t)} \quad (1.15)$$

donde  $\widehat{e}_v = (0,1,0)$  o  $(\cos \theta, 0, -\text{sen} \theta)$  para  $v=s$  o  $p$  respectivamente. Estos índices corresponden al tipo de polarización,  $s$  es cuando el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia; y  $p$  es cuando es paralelo a este plano. Donde

$q_1 = \omega/c (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ . De esta forma, el campo eléctrico y magnético correspondiente al haz del segundo armónico para cada región es como se muestra a continuación,

$$\begin{aligned} \text{Región I :} \quad \mathbf{E}_2 &= R \hat{\mathbf{e}}_p^r \exp \left\{ i \mathbf{q}_2^r \cdot \left[ \mathbf{r} + \frac{L}{2} \hat{\mathbf{z}} \right] \right\}, \\ \mathbf{H}_2 &= -\frac{ic}{2\omega} \nabla \times \mathbf{E} \\ &= R \hat{\mathbf{e}}_s^r \exp \left\{ i \mathbf{q}_2^r \cdot \left[ \mathbf{r} + \frac{L}{2} \hat{\mathbf{z}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} \text{Región II :} \quad \mathbf{E}_2 &= \mathbf{e}_b e^{i2\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + A \hat{\mathbf{e}}_{2p} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} + B \hat{\mathbf{e}}_{2p}^r e^{i\mathbf{k}_2^r \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{H}_2 &= \mathbf{h}_b e^{i2\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + n_2 A \hat{\mathbf{e}}_{2s} \times e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} + n_2 B \hat{\mathbf{e}}_{2s}^r e^{i\mathbf{k}_2^r \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} \text{Región III :} \quad \mathbf{E}_2 &= T \hat{\mathbf{e}}_{2p}^{sub} \exp \left\{ i \mathbf{k}_2^{sub} \cdot \left( \mathbf{r} - \frac{L}{2} \hat{\mathbf{z}} \right) \right\} \\ \mathbf{H}_2 &= n_2 T \hat{\mathbf{e}}_{2s}^{sub} \times \exp \left\{ i \mathbf{k}_2^{sub} \cdot \left( \mathbf{r} - \frac{L}{2} \hat{\mathbf{z}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.18)$$

donde  $\hat{\mathbf{e}}_s^r = (0, 1, 0)$  o  $\hat{\mathbf{e}}_p^r = (-\cos \theta, 0, -\sin \theta)$  es el vector unitario de polarización para el haz del segundo armónico reflejado en el aire.  $A$  y  $B$  son las amplitudes complejas para las ondas libres del segundo armónico transmitidas y reflejadas en el medio no lineal,  $T$  y  $R$  son las amplitudes para el sustrato y el aire. Los vectores de polarización unitarios para las ondas transmitidas y reflejadas en el medio no lineal son (región II)  $\hat{\mathbf{e}}_{2s} = (0, 1, 0)$  o  $\hat{\mathbf{e}}_{2p} = (c_2, 0, -s_2)$  y  $\hat{\mathbf{e}}_{2s}^r = (0, 1, 0)$  o  $\hat{\mathbf{e}}_{2p}^r = (-c_2, 0, -s_2)$  respectivamente.

Para el caso del sustrato tenemos,  $\hat{\mathbf{e}}_{2s}^{sub} = (0, 1, 0)$  o  $\hat{\mathbf{e}}_{2p}^{sub} = (c_{2s}, 0, -s_{2s})$ . Los vectores de onda son,

$$\text{Región I:} \quad \mathbf{q}_2^r = \frac{2\omega}{c} (\sin \theta, 0, -\cos \theta) \quad (1.19)$$

$$\begin{aligned} \text{Región II:} \quad \mathbf{k}_m &= \frac{m\omega n_m}{c} (s_m, 0, c_m) \\ \mathbf{q}_m^r &= \frac{m\omega n_m}{c} (s_m, 0, -c_m) \end{aligned} \quad (1.20)$$

Región III:

$$\mathbf{k}_2^{sub} = \frac{2\omega n_{2s}}{c} (s_2, 0, c_{2s}) \quad (1.21)$$

donde  $s_m = (1/n_m)\text{sen}\theta$  y  $c_m = \sqrt{1 - s_m^2}$ ,  $m = 1$  corresponde al haz fundamental,  $m = 2$  al haz del segundo armónico y  $n_m$  es el índice de refracción (con  $m=1$  para el haz fundamental en la región II,  $m=2$  para el haz del segundo armónico en la región II y  $m=2s$  para el haz del segundo armónico en la región III).

Las ondas en la frontera están dadas por,

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_b &= \frac{4\pi}{n_1^2 + n_2^2} \left[ \mathbf{P}^{NL} - \frac{\mathbf{k}_b (\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{P}^{NL})}{|\mathbf{k}_2|^2} \right], \\ \mathbf{h}_b &= n_1 \hat{\mathbf{k}}_1 \times \mathbf{e}_b, \\ \mathbf{P}^{NL} &\equiv |E_1|^2 \vec{\mathbf{d}} : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 \end{aligned} \quad (1.22)$$

con  $\mathbf{k}_b = 2\mathbf{k}_1$ . Se considera solamente la parte espacial para el campo eléctrico y magnético, ya que es la única parte que se ve afectada al cambiar el ángulo de incidencia del haz fundamental.

Considerando todo lo anterior (medio isotrópico, donde no existe la absorción del medio no lineal), HH llega a la siguiente expresión para la potencia del haz del segundo armónico,

$$\begin{aligned} P_{2\omega}^{(y \rightarrow p)} &= \frac{128\pi^3}{cA} \frac{(t_{af}^{1y})^4 (t_{fs}^{1p})^2 (t_{sa}^{2p})^2}{n_2^2 c_2^2} \\ &P_{\omega}^2 \left( \frac{2\pi L}{\lambda} \right) d_{\text{eff}}^2 \frac{\frac{\text{sen}^2 \Psi}{\Psi^2} + [r_{af}^{2p}]^2 R^2 \frac{\text{sen}^2 \Phi}{\Phi^2} - 2r_{af}^{2p} R \frac{\text{sen} \Psi}{\Psi} \frac{\text{sen} \Phi}{\Phi} \cos 2\phi_2}{1 + (r_{af}^{2p} r_{fs}^{2p})^2 + 2r_{af}^{2p} r_{fs}^{2p} \cos 4\phi_2} \end{aligned} \quad (1.23)$$

donde  $t_{os}$  y  $r_s$  son los coeficientes estándares de Fresnel de transmisión y reflexión, respectivamente para la polarización y frecuencia apropiadas. Además,  $R = d_{\text{eff}}^r / d_{\text{eff}}$ ,  $\Psi = (2\pi L/\lambda)(n_1 c_1 - n_2 c_2)$ ,  $\Phi = (2\pi L/\lambda)(n_1 c_1 + n_2 c_2)$  y  $\phi_2 = (2\pi L/\lambda)(n_2 c_2)$ . Los subíndices  $af$ ,  $fs$  y  $sa$  se refieren a las interfaces aire-película, película-sustrato y sustrato-aire respectivamente.

Por otro lado tenemos que,

$$d_{\text{eff}} = \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \vec{\mathbf{d}} : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 \quad (1.24)$$

que nos indica la no linealidad del material.

Para el caso de la generación del segundo armónico, los factores que tienen mayor magnitud del tensor de susceptibilidad  $\chi^{(2)}$  (Ecuación 1.12) son  $d_{133}$  y  $d_{333}$ , que por simplicidad se denotan normalmente  $d_{13}$  y  $d_{33}$ .

Utilizando la ecuación (1.23), se pueden ajustar los datos experimentales y determinar de esta forma el valor de  $d_{13}$  y  $d_{33}$ . En el capítulo 3 realizaremos este procedimiento para determinar los valores que corresponden a los materiales estudiados.

## Desarrollo experimental

Es este capítulo se describen las películas que se utilizaron para la realización de esta tesis, así como los métodos empleados para su estudio.

Posteriormente se describe cada una de las partes del dispositivo experimental que se empleó para medir la señal del segundo armónico. Se explica en particular cual es la función de cada una de ellas y los elementos que las integran.

Al final se concluye con la presentación del método que se aplicó para realizar las medidas experimentales.

## 2.1 Películas estudiadas

En este trabajo se estudiaron películas de SiO<sub>2</sub> contaminadas con el cromóforo DR1 (Disperse Red 1). Las películas se encontraban en fases diferentes: una en fase amorfa, otra en lamelar y otra en tubular o hexagonal.

Para lograr las fases tubular y lamelar, se eligieron dos surfactantes iónicos: CTAB (tubular) y SDS (lamelar). Dentro de la nanoestructura quedan capturadas, en un mayor porcentaje, las moléculas del DR1.

Las películas fueron elaboradas mediante el método sol-gel y fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio de aproximadamente 5×5 cm empleando la técnica de *dip-coating*.

Aunque no formó parte de este trabajo, la nanoestructura de las películas fue validada mediante difracción de rayos X como parte del procedimiento de caracterización usual que siguen todas las muestras que se sintetizan en el Laboratorio de Fotónica de Geles del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. El Dr. Alfredo Franco Pérez, miembro activo de este laboratorio fue el responsable de la elaboración de todas las muestras estudiadas.

## 2.2 Caracterización de las muestras

### 2.2.1 Espectrofotometría

Para calcular el coeficiente de absorción óptica de cada película se obtuvo el espectro de absorción. Con este propósito, se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Lambda 900.

El espectrofotómetro abarca un rango de 175 a 3300 nm gracias a que cuenta con dos fuentes de luz independientes. Tiene dos portamuestras donde se coloca la sustancia que se quiere estudiar y la referencia para determinar la línea base del espectro.

El procedimiento para obtener el espectro de absorción es el siguiente: se coloca un pedazo del sustrato sin película en uno de los portamuestras. En el segundo portamuestras, se coloca el sustrato que tiene depositada la película. Mediante el programa *Win Spec* se registra primero el espectro de absorción de la referencia y a continuación el de la película.

La información registrada por el detector aparece en la pantalla de la computadora como una gráfica de la densidad óptica (O.D.) respecto a la longitud de onda. Estos datos se pueden guardar en formato CSV, lo que permite emplear el programa OriginLab para su análisis posterior.

Debe asegurarse que el área que ha sido expuesta a la luz del espectrofotómetro es donde debe incidir el haz fundamental cuando se realice el experimento de generación del segundo armónico.

### **2.2.2 Estudio por microscopía electrónica de barrido**

El grosor de cada película se determinó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Este equipo se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM y corresponde al modelo JOEL JSM-5600LV.

La técnica es la siguiente: Se corta un pedazo de cada película donde incidió el haz fundamental. Se raspa uno de los bordes de la película, de manera que sólo quede el sustrato. Esto es para facilitar la identificación de la región que corresponde a la película cuando se observa de canto a través del microscopio.

Se exploran varias regiones y se toman fotografías indicando la escala de aumento para poder medir las longitudes de los objetos observados. Las fotografías también permiten explorar la uniformidad de la superficie de las películas.

Debido a la técnica empleada para depositar la película sobre el sustrato, el grosor de la película no es uniforme. Por lo que se toman varias fotografías, se mide en varios puntos el grosor y se obtiene el promedio de todas ellos.

## **2.3 Dispositivo para medir la generación del segundo armónico**

El arreglo experimental que se empleó para registrar la señal del segundo armónico está integrado a su vez por tres dispositivos y un programa de cómputo. La aplicación Dūplus, es el programa de cómputo que fue diseñado y creado específicamente para fines de este trabajo.

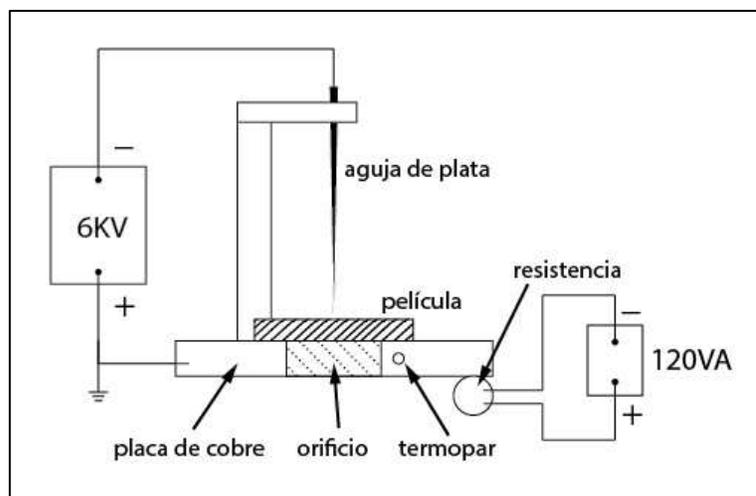
### **2.3.1 Dispositivo electro térmico**

Para calentar la película se utilizó una placa de cobre con un calefactor. Esta placa tenía un orificio circular cuya función era permitir el paso del haz fundamental hacia la película. La película se colocaba sobre la placa de forma que cubriera este orificio.

Acoplada a la placa, había una resistencia térmica conectada a una fuente de voltaje alterno. Mediante el uso de un termopar de cromel-alumel se controló el voltaje que se aplicaba a la resistencia para alcanzar la temperatura deseada.

Sobre la misma placa de cobre se colocó un pequeño poste de teflón. Este poste cumplía dos funciones: sujetar la película para que no se moviera y sostener una aguja de plata que se utilizaba como electrodo. La placa de cobre y el extremo superior de la aguja estaban conectados a una fuente de alto voltaje de 6KV (Figura 2.3.1).

La aguja se encontraba a una distancia de separación de la película de 1 cm y es en esta zona donde se generaba el campo corona que provocaba la alineación de las moléculas del cromóforo.



**Figura 2.3.1 :** En esta figura se muestra de perfil el dispositivo electotérmico. La placa de cobre se utiliza como calefactor, la cual tiene un orificio circular para permitir el paso del haz fundamental hacia la película.

### 2.3.2 Dispositivo mecánico

Se utilizó una platina giratoria marca ThorLabs modelo NR360S acoplada a un controlador, del mismo fabricante modelo BSC101, para variar el ángulo de incidencia del haz fundamental sobre la película.

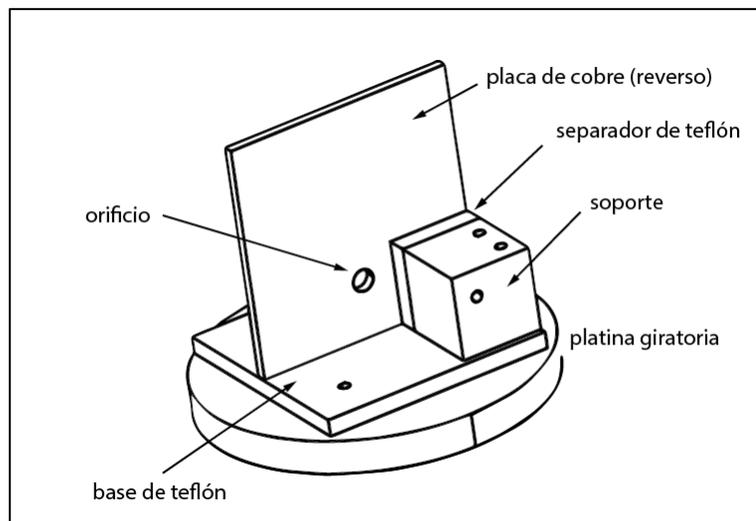
Una de las ventajas de esta platina es que permite elegir la posición angular a través de un programa de computadora, sin la necesidad de tener que hacer ajustes manuales. Esto favorece la reproducibilidad, mejora la precisión de las medidas realizadas y reduce la ocurrencia de errores debido a la intervención humana.

El factor crítico fue diseñar un conjunto de soportes que permitiera acoplar la placa de cobre a la platina giratoria, garantizando que el eje de giro de la platina coincidiera con el centro del orificio circular de la placa de cobre.

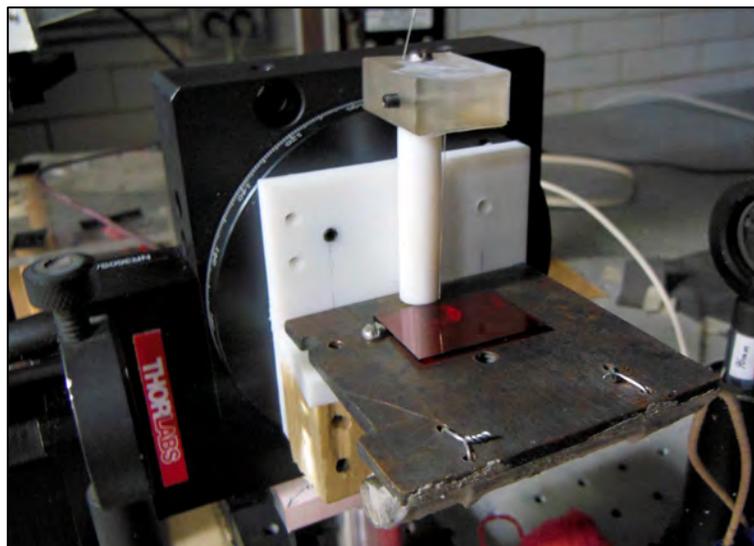
Para conseguir esto y gracias a que se conocen las medidas exactas de la platina por parte del fabricante, se utilizó el programa FreeCAD<sup>1</sup> versión 0.12 para diseñar todas las piezas necesarias de manera precisa (Figura 2.3.2). Posteriormente, cada pieza fue fabricada en el taller de Estado Sólido del IFUNAM y en otros talleres externos.

Otro factor importante que hubo que considerar fue evitar el contacto de la placa de cobre con la platina, no sólo porque la placa se utilizaba como calentador, sino para no causar una descarga eléctrica debido al alto voltaje. El material que se utilizó como aislante térmico y eléctrico fue teflón (Figura 2.3.2).

<sup>1</sup>[http://sourceforge.net/apps/mediawiki/free-cad/index.php?title=Main\\_Page](http://sourceforge.net/apps/mediawiki/free-cad/index.php?title=Main_Page)



**Figura 2.3.2 :** Se muestra el reverso del dispositivo mecánico. La placa de cobre se coloca sobre la platina giratoria mediante una base y soportes de teflón (no se muestra la resistencia para mayor claridad de la imagen).



**Figura 2.3.3 :** Dispositivo electro térmico montado en la parte mecánica. En la imagen se muestra la primera película estudiada.

### 2.3.3 Dispositivo óptico

Para lograr la generación del segundo armónico, se utilizó un láser pulsado de Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) marca Nanolase modelo NP-1020-1000. El láser emite luz de longitud de onda de 1064nm, con un diámetro de salida de 0.2 cm y tiene una energía de 50  $\mu$ J por pulso. Nos referiremos a este láser como el haz fundamental a partir de este momento.

El haz fundamental se hizo pasar por dos lentes con distancia focal de 51mm y 25mm respectivamente. La primera lente servía para colimarlo sobre la película y así obtener una mayor intensidad en ese punto. La segunda lente colectaba el haz del segundo armónico generado por la película y lo dirigía hacia un fotomultiplicador marca Hamamatsu H5784 para registrar el valor de la intensidad.

Entre el fotomultiplicador y la segunda lente se colocó un filtro de  $\text{CuSO}_4$  para bloquear el haz fundamental, de manera que sólo pasara el haz correspondiente al segundo armónico (532 nm). A continuación se encontraba un polarizador con una orientación a  $90^\circ$  que se utilizó para descartar las componentes no verticales del haz del segundo armónico y así poder determinar el valor del coeficiente electro-óptico no lineal de segundo orden ( $d_{33}$ ) para el DR1 (Figura 2.3.4). La razón de utilizar el polarizador fue para cumplir con las condiciones del modelo teórico de Herman y Hayden.

Adicionalmente se emplearon dos diafragmas con apertura al mínimo para garantizar que todo el dispositivo estuviera alineado ópticamente. El segundo diafragma también servía para atenuar la intensidad del haz del segundo armónico que llegaba al fotomultiplicador y evitar que éste se saturara.

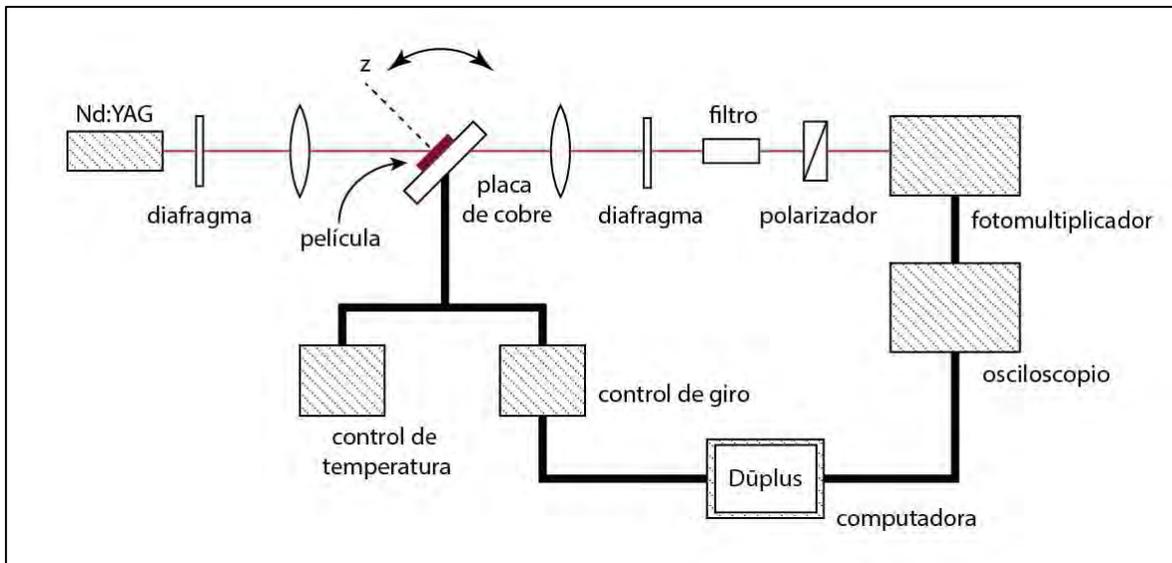
Se contaba también con tres filtros de densidad neutra de 0.2 OD, 1 OD y 2 OD, los cuales se utilizaban y colocaban antes del filtro cuando la intensidad del segundo armónico saturaba al fotomultiplicador.

Las lecturas del fotomultiplicador se registraban con la ayuda de un osciloscopio marca Tektronix modelo TDS3052B. Este osciloscopio era controlado a través de un cable Ethernet por la aplicación Dūplus.

De igual manera, pero a través de una conexión USB, la aplicación Dūplus controlaba la platina giratoria para mover la película a la posición deseada.

### 2.3.4 La aplicación Dūplus y la automatización del experimento

El osciloscopio y la platina giratoria tienen una API (del inglés *application programming interface*) para poder controlarlos por separado a través de un programa de cómputo. En el caso del osciloscopio, también es posible obtener las lecturas registradas y configurar todos los parámetros que se realizan directamente en el instrumento.



**Figura 2.3.4: Dispositivo óptico que se empleó para medir la generación del segundo armónico.**

La aplicación Dūplus emplea ambas API para controlar y registrar los datos del experimento sin intervención directa humana.

Se puede elegir la posición angular inicial y final, así como el incremento (en ángulos) en el que se debe mover la platina. Una vez en la posición deseada, la aplicación ajusta los parámetros del osciloscopio (factor de escala, seleccionar el canal de la señal correspondiente, elegir el modo de lectura) y captura el valor registrado por el osciloscopio.

La aplicación inicia el registro de datos y calcula el promedio a partir de varias lecturas para una misma posición angular. De esta forma se obtienen las incertidumbres asociadas y además se valida que tan inestable es la lectura para esa posición. Al mismo tiempo, la aplicación muestra en la pantalla de la computadora una gráfica en tiempo real con los resultados.

La aplicación no solo sirve para registrar los resultados de la generación del segundo armónico como función del ángulo. También sirve para medir la intensidad del segundo armónico como función de la alineación de las moléculas del cromóforo dentro de la película cuando se aplica el campo Corona y se logra una saturación de la polarización para un ángulo fijo mientras la película es calentada durante un determinado intervalo de tiempo.

En otras palabras la aplicación Dūplus es un programa *ad hoc* o a la medida para la realización de este experimento. En el anexo A se explica el funcionamiento de esta aplicación.

## 2.4 Método experimental empleado

El método que se siguió se puede resumir en los siguientes pasos,

1. Configurar la aplicación Dūplus.
2. Calentar la película a una temperatura determinada y aplicar el campo corona para alinear las moléculas del cromóforo. Enfriar la película.
3. Registrar el cambio de la señal del segundo armónico al variar el ángulo de incidencia del haz fundamental sobre la película. En esta segunda parte, la película se encuentra a temperatura ambiente y no hay presencia del campo corona.
4. Repetir el paso 2, hasta haber realizado el experimento con todas las temperaturas, 80 °C, 100 °C y 120 °C.
5. Repetir los pasos 2, 3 y 4 para cada una de las películas estudiadas.
6. Utilizar el  $\text{LiNbO}_3$  para obtener el factor de escala necesario para el ajuste por franjas de Maker.

### 2.4.1 Configuración del dispositivo

El primer paso consiste en configurar los dispositivos electrónicos. En la aplicación Dūplus se indica la dirección IP del osciloscopio y el número de serie del controlador de la platina giratoria. Se da clic en los botones respectivos para conectarse en ambos dispositivos y comprobar que existe comunicación con ellos.

Lo siguiente es llenar los campos respectivos en la aplicación para indicar el nombre de la sesión, el tipo de matriz de la película (en este caso sólo fue  $\text{SiO}_2$ ), el cromóforo empleado y la temperatura de alineación. En caso de que se use algún atenuador (filtro de densidad neutra) se indica su valor en el campo correspondiente. Es importante validar esta información ya que queda registrada en el archivo que corresponde al experimento realizado y sirve posteriormente como referencia durante el análisis de los resultados.

### 2.4.2 Alineación de las moléculas del cromóforo

Como se mencionó antes, para lograr la generación del segundo armónico es necesario romper la centro simetría de las moléculas del cromóforo. Esto se logra con el efecto Corona. Con la aplicación Dūplus se mueve la posición de la platina a 40 grados (se conoce de trabajos anteriores que es la posición cercana al máximo de intensidad del segundo armónico para este tipo de materiales) para iniciar la captura de datos como función de la polarización.

Se coloca la película sobre la placa de cobre y se sujeta con ayuda del poste de teflón. Hay que tener cuidado de no presionar demasiado la película ya que puede romperse.

Se enciende la fuente de voltaje conectada a la resistencia y se monitorea con ayuda del termopar y otro multímetro para determinar cuándo se alcanza la temperatura deseada. Se dejan transcurrir unos diez minutos para cerciorarse que la temperatura es estable. En caso contrario, se ajusta el valor del voltaje hasta estabilizarla.

Se enciende el láser. Con la ayuda de una tarjeta que reacciona a la luz infrarroja se verifica que el haz fundamental atraviese la película por el agujero en la placa de cobre y llegue al filtro de  $\text{CuSO}_4$ .

A continuación se enciende la fuente de alto voltaje y se mueve la perilla hasta la marca que indica el máximo voltaje. El máximo voltaje es justo antes de que ocurra una descarga entre la aguja de plata y la placa de cobre.

Se inicia el registro de datos para la saturación de la polarización de las moléculas del cromóforo. Conforme se incrementa el número de moléculas del cromóforo alineadas respecto al campo Corona, se debe observar un aumento en la intensidad del voltaje registrado por el osciloscopio. Estos cambios se observan en la gráfica que muestra la aplicación Dūplus (Figura 2.4.1).

El campo Corona se mantiene por un intervalo de quince minutos. Transcurrido este tiempo, se apaga la fuente de voltaje que está conectada a la resistencia. La película empieza a enfriarse hasta llegar a la temperatura ambiente, la fuente de alto voltaje se deja encendida.

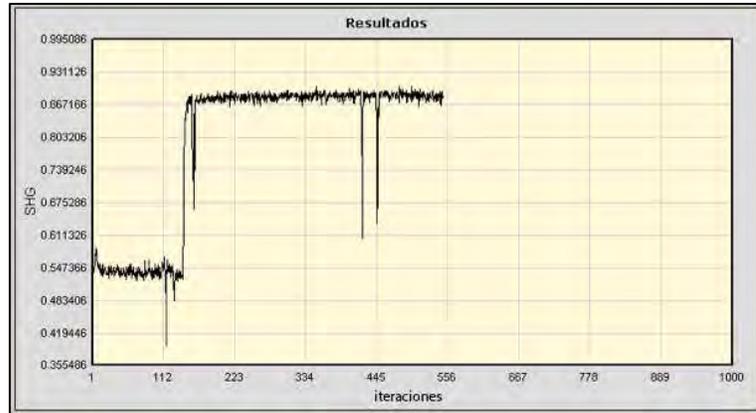
Durante este proceso se continúa monitoreando en la aplicación el voltaje que registra el osciloscopio. Al llegar a la temperatura ambiente, se apaga la fuente de alto voltaje. La intensidad del segundo armónico puede disminuir al no estar presente el campo corona, ya que debe transcurrir un periodo de estabilización durante el cual las moléculas del cromóforo continúan moviéndose. Este periodo tarda aproximadamente de diez a quince minutos. Es importante dejar transcurrir este tiempo para tener lecturas confiables.

### **2.4.3 Registro de la señal del segundo armónico como función del ángulo de incidencia**

Se indica en la aplicación la posición del ángulo inicial y final, además del incremento. En todos los casos, los valores que se eligieron fueron 20, 70 y 1 grados respectivamente. Se presiona el botón *Iniciar* para que la aplicación comience el registro de los datos experimentales y se espera a que concluya el sistema. A partir de este momento no se requiere ninguna intervención manual.

Los resultados obtenidos se van mostrando en la pantalla de la computadora. Conforme la aplicación mueve la platina y registra el valor de la señal del segundo armónico va graficando el tiempo real.

Una vez que la aplicación concluye la adquisición de datos, se presiona el botón *Iniciar* para repetir la captura y comprobar la reproducibilidad del experimento.



**Figura 2.4.1 : Ejemplo del comportamiento en la intensidad del segundo armónico al aplicar el campo corona. La imagen corresponde a la aplicación Dūplus.**

#### **2.4.4 Obtención del factor de escala con el $\text{LiNbO}_3$**

Se coloca un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  en el dispositivo. En este caso no es necesario calentar la placa de cobre ni aplicar el campo corona, ya que las moléculas de este material están alineadas permanentemente de acuerdo con el fabricante.

Se utiliza la aplicación para realizar la medición, con el mismo intervalo de posiciones angulares empleado con las películas. El  $\text{LiNbO}_3$  se utiliza como referencia para realizar el ajuste por medio de las franjas de Maker.

## Resultados y discusión

En este capítulo se reúnen los resultados experimentales obtenidos. Para cada uno de ellos se analiza la información y se da una interpretación física.

Se muestran primero las fotografías que se tomaron a las películas mediante el microscopio electrónico de barrido para determinar el grosor de cada película y su uniformidad.

A continuación se muestran los espectros de absorción que nos permiten obtener el coeficiente de absorción y determinar la respuesta de absorción óptica de cada película.

Con estos datos se analizan los resultados de la generación del segundo armónico. Se realiza primero un análisis de cada una de las películas por separado y al final se comparan los resultados de todas para la misma temperatura.

Se discuten los efectos debido a la geometría de la nanoestructura de la película.

Por último se realiza el ajuste de los datos experimentales para la señal del segundo armónico mediante el modelo teórico de Herman y Hayden.

### 3.1 Fotografías del microscopio electrónico de barrido

Uno de los primeros resultados que se observaron fue la diferencia de grosor en cada película. Incluso para una misma película, el grosor varió a lo largo de su superficie tal y como puede apreciarse en las fotografías (Figuras 3.1.1 y Figura 3.1.2). Esto se debió a que en este nivel de amplificación se pueden apreciar claramente las irregularidades de la película.

Para determinar el grosor representativo para cada película, se obtuvo un promedio de todas las medidas registradas en cada fotografía. Los resultados se muestran a continuación,

**Tabla 3.1.1 : Grosor de las películas**

<b>Película</b>	<b>d [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
SiO <sub>2</sub> :DR1	20.89±0.005
SiO <sub>2</sub> :SDS:DR1	13.92 ± 0.005
SiO <sub>2</sub> :CTAB:DR1	1.16 ± 0.005

Estos valores se emplearon para calcular el coeficiente de absorción óptica y normalizar los resultados de la generación del segundo armónico. De esta forma, fue posible realizar una comparación entre las películas descartando el efecto del grosor. También se utilizaron para realizar el ajuste teórico de los datos experimentales por franjas de Maker. En las siguientes secciones se presentará este análisis.

### 3.2 Espectros de absorción óptica

Los espectros de absorción obtenidos coincidieron con la respuesta esperada para películas contaminadas con DR1, de acuerdo con estudios anteriores<sup>[9]</sup>. Se observó que en la región visible del espectro hubo un aumento paulatino hasta alcanzar un máximo, alrededor de los 500 nm, para luego disminuir (Figura 3.2.1).

De acuerdo con estos resultados, la película con nanoestructura lamelar (SiO<sub>2</sub>:SDS:DR1) tuvo la mayor absorción óptica seguida por la película con nanoestructura tubular (SiO<sub>2</sub>:CTAB:DR1). En último lugar se ubicó la película amorfa. La diferencia de alturas entre cada curva se debe al hecho de que las películas eran de diferente grosor.

El espectro de absorción corresponde a la superposición de la absorción óptica debido a tres materiales distintos: la matriz de SiO<sub>2</sub>, las moléculas del cromóforo y el sustrato donde está depositado la película. Esto lo podemos afirmar gracias a que no existe interacción química o física entre estos tres materiales.

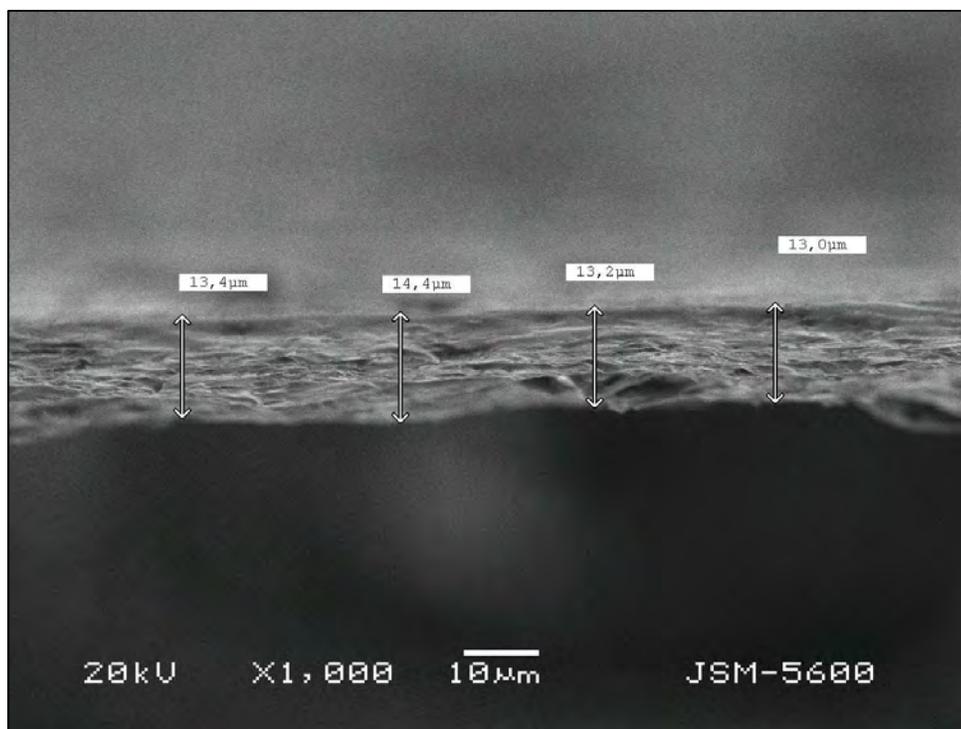


Figura 3.1.1: Fotografía correspondiente a la película SiO<sub>2</sub>:SDS:DR1.

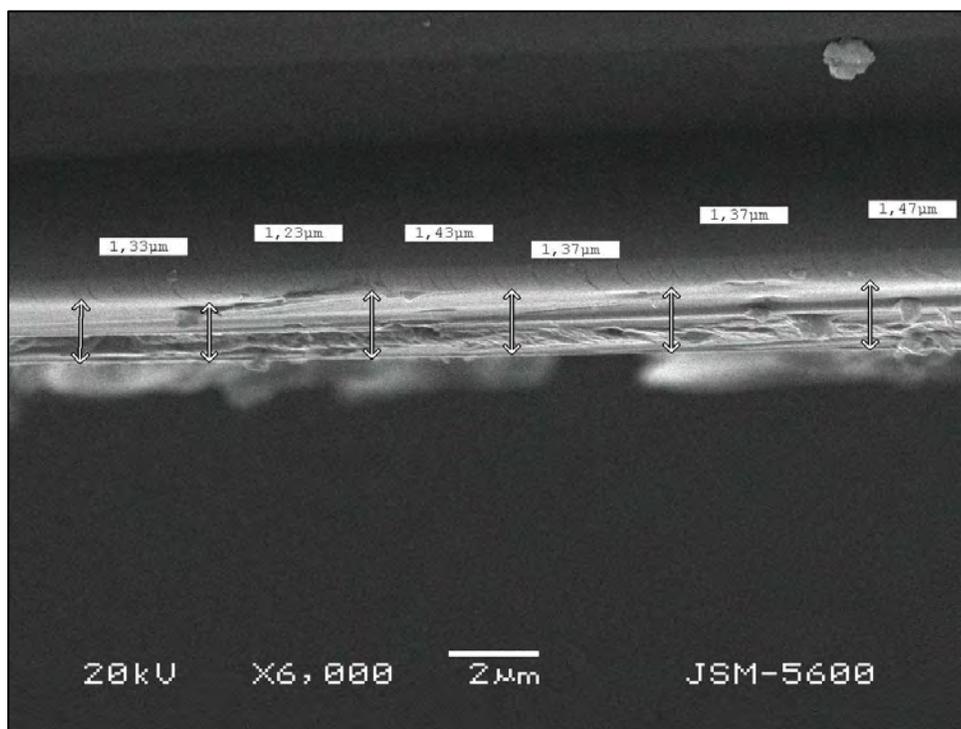


Figura 3.1.2: Fotografía correspondiente a la película SiO<sub>2</sub>:CTAB:DR1

Con el objetivo de hacer más evidente la contribución del DR1 en la absorción óptica, se eliminó de cada espectro el efecto debido al sustrato y la matriz de SiO<sub>2</sub>. Se puede apreciar que el máximo de absorción de cada película no ocurrió en la misma longitud de onda (Figura 3.2.1). Todos se encontraban ligeramente desplazados a la derecha del valor de referencia de 490 nm, es decir, hubo un desplazamiento batocrómico.

Esto se puede explicar con el siguiente razonamiento. Al estar las moléculas de cromóforo rodeadas por la matriz de SiO<sub>2</sub>, y en el caso de las que tienen nanoestructura por la presencia del surfactante, existe una perturbación sobre las moléculas del cromóforo debida a un campo eléctrico interno. La distribución espacial también es un factor que influye en esta situación. A este efecto se le conoce como efecto *Stark*.

La simetría de las curvas de absorción y el hecho que exista un solo máximo nos permite afirmar que no hubo agregación del cromóforo dentro de la película. Es decir, las moléculas del cromóforo se encontraban lo suficientemente espaciadas entre sí dentro de la matriz o de la nanoestructura, de manera que no se anula su momento dipolar permanente. Esto es un indicativo del cuidado que se tiene en el proceso de fabricación de las películas.

De acuerdo con la ecuación (1.8), es posible obtener el valor del coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  si se conoce la densidad óptica para una determinada longitud de onda  $\lambda$  y el grosor del material que tuvo que atravesar la luz, entonces

$$\alpha(\lambda) = \sigma N(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{d \log_{10} e} \quad (1.8)$$

Los resultados de  $\alpha$  indican que la película con nanoestructura lamelar (SiO<sub>2</sub>:SDS:DR1) absorbió aproximadamente tres veces el valor de la película amorfa, mientras que la película con nanoestructura tubular (SiO<sub>2</sub>:CTAB:DR1) absorbió casi 24 veces el valor la película amorfa (Tabla 3.2.1).

A partir de estos resultados podemos afirmar que el número efectivo de cromóforos que encontró la luz al atravesar las películas es mayor en el caso de aquellas preparadas con los surfactantes SDS y CTAB que para la película amorfa.

**Figura 3.2.1:** Espectro de absorción correspondiente a cada una de las películas debido únicamente al efecto del cromóforo (DR1).

**Tabla 3.2.1:** Coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  registrado en el máximo del espectro de absorción para cada una de las películas.

<b>Película</b>	$\lambda_{max}$ [nm]	$\alpha_{max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha_{max} / \alpha_{amorfa}$
SiO <sub>2</sub> :DR1	499	$6.28 \times 10^2$	1.0
SiO <sub>2</sub> :SDS:DR1	502	$16.6 \times 10^2$	2.6
SiO <sub>2</sub> :CTAB:DR1	506	$148.0 \times 10^2$	23.5

### **3.3 Generación del segundo armónico en función del ángulo de incidencia sobre la película**

Como se comentó en el capítulo 2, las temperaturas a las que se realizó la alineación de las moléculas del cromóforo fueron 80 °C, 100 °C y 120 °C. No se emplearon temperaturas superiores para evitar dañar las moléculas del cromóforo, cuya temperatura de fusión es 150 °C. Tampoco se utilizaron temperaturas menores ya que es poca la alineación de moléculas del cromóforo que se consigue y por lo tanto no se obtiene una buena señal del segundo armónico para registrarla con el dispositivo experimental.

Los resultados se normalizaron respecto al grosor de cada película (empleando los valores de la Tabla 3.1.1 de la sección 3.1) para poder facilitar la comparación entre ellos independiente de la geometría de la película.

Se analizaron primero los resultados correspondientes a cada película con cada una de las temperaturas empleadas. Posteriormente, se compararon los resultados de todas las películas a una misma temperatura. El objetivo de esta comparación fue descubrir los efectos en la señal del segundo armónico debidos cambio de geometría de la nanoestructura en la matriz y como se relacionan con los resultados obtenidos cuando no existe (película amorfa). A partir de esta comparación se discuten los efectos que se observaron como consecuencia de la nanoestructura.

#### **3.3.1 Película amorfa a diferentes temperaturas**

En general, los resultados obtenidos para esta película coincidieron con el comportamiento reportado en trabajos previos<sup>[9]</sup>. La intensidad de la señal del segundo armónico aumentó hasta alcanzar un valor máximo conforme el ángulo de incidencia del haz fundamental se alejó de la posición normal (cero grados).

La separación vertical entre las curvas para las dos primeras temperaturas fue apreciable, se registró una mayor intensidad de la señal del segundo armónico después de haber orientado las moléculas del cromóforo a una temperatura mayor.

El valor máximo de la intensidad para 100 °C fue una y media veces la registrada a 80 °C (Tabla 3.3.1). A pesar de esta diferencia, ambas curvas fueron similares en comportamiento (Figura 3.3.1).

El caso correspondiente a 120 °C fue completamente diferente. Se esperaba ver una separación aún mayor entre la curva de 100 °C y la de 120 °C, Sin embargo, esto no ocurrió así. Para ángulos menores a 36 grados, la curva se superpuso a la de 100 °C. Después se observó una disminución en la intensidad que dio lugar a una región donde quedó por debajo de la curva de 100 °C. El valor máximo de la intensidad se alcanzó alrededor de los 47 grados. Y aunque fue mayor al registrado para 100 °C, la diferencia entre ambos

máximos fue tan sólo de un 3%. A partir de este punto, la intensidad disminuyó de manera suave y constante hasta llegar a cero.

El hecho de que la separación entre las curvas para 100 °C y 120 °C no haya sido mayor se puede interpretar de la siguiente manera. Recordemos que al incrementar la temperatura de la película, las moléculas del cromóforo encuentran menor oposición del medio (matriz de SiO<sub>2</sub>) para moverse libremente. Esto permite que un mayor número de estas moléculas puedan orientarse respecto al campo Corona y en consecuencia, provocar que la intensidad de la señal del segundo armónico aumente al incidir el haz fundamental.

Incrementar la temperatura a la que se calienta la película durante la aplicación del campo Corona, sólo disminuye el tiempo en el que ocurre este proceso. En algunos casos, puede ayudar a expulsar posibles impurezas que existan en la película, pero en general, el proceso no varía sustancialmente.

En este caso no fue posible orientar más moléculas del cromóforo a partir de la temperatura de 100 °C. Este hecho sugiere que se habría alcanzado la máxima orientación permitida por la concentración del cromóforo en la película. Por lo tanto, no se produciría un cambio en la intensidad de la señal del segundo armónico por orientar la película a una temperatura superior a 100 °C (Figura 3.3.4 A y C).

Por otro lado, se observó un desplazamiento de la posición angular donde se alcanzó la máxima intensidad. Conforme la temperatura aumentaba, la posición del máximo ocurría en ángulos cada vez menores. Aunque la variación fue pequeña, sugiere que estaba cambiando el índice de refracción de la película a consecuencia de una mayor orientación de las moléculas del cromóforo.

De acuerdo al comportamiento descrito por el modelo teórico de Herman y Hayden, se sabe que siempre hay un ángulo (pueden ser varios) para el cual la intensidad de la señal del segundo armónico es máxima. Por lo tanto, debía ocurrir una disminución de la señal después de alcanzar esta posición.

Sin embargo, contrario al argumento anterior, se observó una disminución drástica de la señal a partir de los 56 grados cuando la película se sometió a 80 °C y 100 °C.

La causa de este fenómeno se encontró al inspeccionar el dispositivo experimental. Se descubrió que a medida que se superaban los 56 grados, la placa obstruía gradualmente el haz del segundo armónico por lo que la intensidad registrada por el fotomultiplicador disminuía. Por esta razón se descartaron las lecturas a partir de este punto, a pesar de que la platina giratoria no tienen ninguna restricción de movimiento (puede dar giros completos en ambas direcciones). Sólo después de analizar los resultados obtenidos para el LiNbO<sub>3</sub>, donde el efecto de obstrucción de la placa fue más evidente, se pudo llegar a esta explicación.

Este comportamiento se mantuvo constante, no sólo para la película amorfa, sino para todas las películas, independiente del valor de la temperatura empleada.

**Figura 3.3.1: Generación del segundo armónico en función del ángulo de incidencia del haz fundamental correspondiente a la película amorfa. Se presentan los resultados normalizados independientes del grosor de la película.**

**Tabla 3.3.1: Información de la intensidad máxima para la película amorfa (SiO<sub>2</sub>: DR1).**

Temperatura [°C ]	Posición SHG <sub>max</sub> [grados]	SHG <sub>max</sub> / d [u.a.]	SHG <sub>max</sub> /SHG <sub>80C</sub>
80	55	0.39	1.00
100	51	0.60	1.54
120	49	0.62	1.59

### **3.3.2 Película con nanoestructura lamelar a diferentes temperaturas**

Los resultados obtenidos para la película con nanoestructura lamelar contrastan con los correspondientes para la película amorfa. El aumento de la intensidad de la señal del segundo armónico fue más notorio conforme aumentó la temperatura empleada para alinear las moléculas del cromóforo.

Una evidencia de esto fue la separación vertical que se registró entre cada una de las curvas (Figura 3.3.2). La intensidad máxima para 100 °C fue casi 11 veces la correspondiente a 80 °C. Para 120 °C, la intensidad máxima fue aproximadamente 18 veces la registrada a 80 °C (Tabla 3.3.2). Si se grafican estos valores con respecto a la temperatura, se observa una tendencia que parece ser lineal (Figura 3.3.4 C).

En contraste, en la película amorfa no se presentó esta misma variación (Figura 3.3.4 A y C). Más aún, la película amorfa es la que presenta menor sensibilidad a variaciones de la intensidad máxima de la señal del segundo armónico con respecto a la temperatura.

Con estos resultados se podría pensar que la película con nanoestructura lamelar alcanza valores más altos para la intensidad del segundo armónico. Sin embargo, se encontró que la presencia de la nanoestructura obliga a calentar la película a una mayor temperatura para poder obtener una intensidad en la señal del segundo armónico comparable a la de la película amorfa. Sólo para 120 °C la intensidad fue superior, para las otras temperaturas la curva siempre estuvo por debajo de la amorfa.

Un primera afirmación que puede realizarse es que la geometría de la nanoestructura restringe el alineamiento eficiente de las moléculas del cromóforo mucho más que en el caso de la película amorfa.

El desplazamiento de la posición del máximo de la intensidad también se observó en esta película, aunque resultó muy por debajo del registrado para la amorfa. Hay una menor variación del índice de refracción como lo indica el hecho de que la curva es más horizontal que la de la película amorfa (Figura 3.3.4 B).

### **3.3.3 Película con nanoestructura tubular a diferentes temperaturas**

Para esta película también se obtuvo una mayor intensidad de la señal del segundo armónico a mayor temperatura. Sin embargo, nuevamente la presencia del surfactante modificó significativamente el comportamiento final. Se obtuvieron resultados que son completamente diferentes a los de la película lamelar y amorfa.

Hay tres puntos importantes que vale la pena mencionar. El primero es sobre los valores que se registraron para la intensidad de la señal del segundo armónico. Caso contrario a lo que ocurrió para la película lamelar, en esta película la intensidad del segundo armónico aumento, al incrementar la temperatura (Figura 3.3.3).

**Figura 3.3.2: Generación del segundo armónico en función del ángulo de incidencia del haz fundamental correspondiente a la película con nanoestructura lamelar (surfactante SDS). Se presentan los resultados normalizados independientes del grosor de la película**

**Tabla 3.3.2: Información de la intensidad máxima registrada para la película con nanoestructura lamelar (SiO<sub>2</sub>: SDS : DR1).**

Temperatura [°C ]	Posición SHG <sub>max</sub> [grados]	SHG <sub>max</sub> / d [u.a.]	SHG <sub>max</sub> /SHG <sub>80C</sub>
80	54	0.05	1.0
100	54	0.53	10.6
120	52	0.90	18.0

El segundo punto tiene que ver con la variación de la separación vertical y la forma de las curvas entre las tres temperaturas. El valor registrado para 100 °C fue poco más de una y media veces el correspondiente a 80 °C (Tabla 3.3.3). Este factor coincide con el que se registró para la amorfa (Tabla 3.3.1). Sin embargo, el aumento es mucho menor al comparado con el que se observó para la película lamelar (Tabla 3.3.2).

De 100 °C a 120 °C se registró un aumento mayor. La intensidad máxima para 120 °C fue 8 veces la registrada a 80 °C.

Al graficar el valor del máximo de la intensidad con respecto a la temperatura se aprecia un comportamiento diferente al de las otras dos películas. Esto sugiere que existe un umbral en la temperatura, que en este caso es 100 °C, a partir de la cual fue más fácil la alineación de las moléculas del cromóforo (Figura 3.3.4 A y C).

En este sentido, y aplicando el mismo razonamiento que para la película lamelar, podemos decir que este comportamiento tiene que ver con la rigidez de la estructura tubular. Muy posiblemente la presencia de este tipo de nanoestructura modifica la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de todo el sistema de manera que a partir de este punto es mucho más fácil alinear las moléculas del cromóforo y obtener una mayor polarización. Esto abre la posibilidad de nuevos estudios que permitan comprobar esta suposición.

Por último, el tercer punto a mencionar es el que corresponde con la disminución de la intensidad a partir de los 45 grados. Esto ocurrió para todas las temperaturas y no se debía al dispositivo experimental ya que sucedía antes de los 56 grados. Se descubrió que hubo una mayor dispersión por reflexión del haz fundamental para estas posiciones debido a la irregularidad de la superficie de la película y, en menor medida, por los cambios (daños) causados por el tratamiento térmico.

Esto se comprobó de manera manual monitoreando la intensidad del haz reflejado conforme el ángulo de incidencia iba aumentando. Dado que la intensidad del haz fundamental que atraviesa la película disminuía, la intensidad del segundo armónico se veía afectada.

En lo que respecta al desplazamiento del ángulo donde ocurre la máxima intensidad, también ocurrió un cambio de comportamiento. De 80 °C a 100 °C hubo un desplazamiento hacia el cero, pero para 120 °C la posición regresó a la correspondiente a 80 °C (Figura 3.3.4 B).

### **3.3.4 Comparación a 80 °C**

Como se mencionó antes, para esta temperatura la película con nanoestructura tubular fue la que presentó la mayor intensidad para todos los ángulos, dejando en segundo lugar a la película amorfa y al final a la lamelar. Al observar estos resultados, se aprecia el efecto que tiene la presencia de la nanoestructura en el comportamiento de la señal del segundo armónico.

La película tubular respondió mejor en la región comprendida entre los 20 y 50 grados, mientras que las otras dos películas respondieron y alcanzaron su valor máximo después de los 45 grados (Figura 3.3.5).

**Figura 3.3.3: Generación del segundo armónico en función del ángulo de incidencia del haz fundamental correspondiente a la película con nanoestructura tubular (surfactante CTAB). Se presentan los resultados normalizados independientes del grosor de la película.**

**Tabla 3.3.3: Información de la intensidad máxima registrada para la película con nanoestructura tubular (SiO<sub>2</sub>: CTAB : DR1).**

Temperatura [°C ]	Posición SHG <sub>max</sub> [grados]	SHG <sub>max</sub> / d [u.a.]	SHG <sub>max</sub> /SHG <sub>80C</sub>
80	46	0.62	1.0
100	39	1.02	1.6
120	46	5.08	8.2

La intensidad máxima de la película amorfa fue aproximadamente ocho veces la de la película lamelar ( $\text{SiO}_2\text{:SDS:DR1}$ ). Para el caso de la película tubular ( $\text{SiO}_2\text{:CTAB:DR1}$ ), esta fue 1.6 veces el valor de la amorfa (Tabla 3.3.4).

Con estos resultados se puede afirmar que para esta temperatura, la película lamelar no es una opción eficiente para la generación del segundo armónico.

### **3.3.5 Comparación a 100 °C**

Al incrementar la temperatura para alinear las moléculas del cromóforo a 100 °C, no se observaron cambios importantes respecto al de 80 °C. La película tubular continuó siendo la más eficiente. El valor máximo de la intensidad para esta película fue 1.7 veces el valor de la amorfa (Figura 3.3.6).

La película lamelar fue nuevamente la más baja. Sin embargo, esta vez la máxima intensidad de la película amorfa fue 1.13 veces el valor de la película lamelar (Tabla 3.3.5).

Como habíamos adelantado, este resultado nos indica que la eficiencia de la película lamelar aumenta conforme más se calienta. A pesar de esto, no representa una mejora sustancial comparada con la película amorfa, por lo que para esta temperatura tampoco es viable trabajar con este tipo de nanoestructura.

### **3.3.6 Comparación a 120 °C**

Para la última temperatura, los resultados fueron todavía más interesantes. La separación vertical entre la curva de la película tubular aumentó considerablemente respecto a las otras dos películas (Figura 3.3.7). El máximo de la intensidad fue 8 veces el valor de la amorfa y 5.6 veces el de la lamelar (Tabla 3.3.6).

También ocurrió que la película lamelar logró superar por única vez a la curva de la amorfa, aunque sólo para ángulos superiores a 50 grados. Su intensidad máxima fue 1.45 veces el valor de la película amorfa.

La región angular para la mejor respuesta depende de la nanoestructura y de la temperatura. Por ejemplo a 120 °C la región de mayor eficiencia para la película amorfa estuvo entre los 46 y 52 grados; para la lamelar estuvo entre los 52 y 56 grados; y para la tubular estuvo entre los 42 y 49 grados. Observando estas figuras y si hubiéramos perdido la identificación de las curvas, podríamos identificar a cual muestra corresponde cada una.

**Figura 3.3.4: (A) Comparación de las intensidades máximas obtenidas para cada película como función de la temperatura. (B) Posición angular correspondiente al máximo de la intensidad de segundo armónico. (C) Aumento del máximo de la intensidad comparado con el registrado a 80 °C.**

**Figura 3.3.5: Generación del segundo armónico para 80 °C. Se comparan los resultados obtenidos para las tres películas estudiadas.**

**Tabla 3.3.4: Comparación de las intensidades máximas obtenidas para las tres películas a 80 °C.**

<b>Película</b>	<b>SHG<sub>max</sub>/ d[u.a.]</b>	<b>SHG<sub>max</sub>/SHG<sub>amorfa</sub></b>
SiO <sub>2</sub> : DR1	0.39	1.00
SiO <sub>2</sub> : SDS : DR1	0.05	0.13
SiO <sub>2</sub> : CTAB : DR1	0.62	1.60

**Figura 3.3.6: Generación del segundo armónico para 100 °C. Se comparan los resultados obtenidos para las tres películas estudiadas.**

**Tabla 3.3.5: Comparación de las intensidades máximas obtenidas para las tres películas a 100 °C.**

<b>Película</b>	<b>SHG<sub>max</sub>/ d[u.a.]</b>	<b>SHG<sub>max</sub>/SHG<sub>amorfa</sub></b>
SiO <sub>2</sub> : DR1	0.60	1.00
SiO <sub>2</sub> : SDS : DR1	0.53	0.88
SiO <sub>2</sub> : CTAB : DR1	1.02	1.70

**Figura 3.3.7: Generación del segundo armónico para 120 °C. Se comparan los resultados obtenidos para las tres películas estudiadas.**

**Tabla 3.3.6: Comparación de las intensidades máximas obtenidas para las tres películas a 120 °C.**

<b>Película</b>	<b>SHG<sub>max</sub>/ d[u.a.]</b>	<b>SHG<sub>max</sub>/SHG<sub>amorfa</sub></b>
SiO <sub>2</sub> : DR1	0.62	1.00
SiO <sub>2</sub> : SDS : DR1	0.90	1.45
SiO <sub>2</sub> : CTAB : DR1	5.08	8.19

### 3.3.7 Efectos de la nanoestructura

De los resultados anteriores se distingue el efecto debido a la presencia de la nanoestructura en la generación del segundo armónico.

La región de mayor intensidad de la señal también está modificada por el tipo de nanoestructura. Hay una respuesta más localizada, es decir un intervalo más pequeño, respecto a lo que se observó cuando no hay nanoestructura (película amorfa).

Para la máxima temperatura de alineación, la nanoestructura causa que las películas sean más eficientes para la generación del segundo armónico, superando en casi todos los ángulos los valores registrados en la película amorfa. Para temperaturas menores, la película lamelar no es eficiente.

## 3.4 Ajuste mediante franjas de Maker

Para realizar el ajuste por franjas de Maker se empleó el modelo teórico propuesto por Herman y Hayden<sup>[17]</sup> y el programa Mathematica 8. El material que se utilizó como referencia fue un cristal de LiNbO<sub>3</sub> orientado en el eje z.

La señal del segundo armónico que se registró para este cristal mostró varios máximos y mínimos, lo cual correspondió con la respuesta esperada. Utilizando los datos para el LiNbO<sub>3</sub>, se obtuvo el valor del factor de proporcionalidad para realizar el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Herman y Hayden (Figura 3.4.1).

Para realizar el ajuste de Maker para las películas se utilizaron los valores reportados para el índice de refracción del DR1<sup>[19,20]</sup> ya que no fue parte de este trabajo medirlo.

Para la película amorfa, a 80 °C se obtuvo un valor de  $d_{33}=12.32\text{pmV}^{-1}$ ,  $d_{31}=4.23\text{pmV}^{-1}$  con  $n_1=1.418$  y  $n_2=1.517$  para el índice de refracción del haz fundamental y del segundo armónico respectivamente (Figura 3.4.2). A 100 °C el valor cambió a  $d_{33}=17.19\text{pmV}^{-1}$ ,  $d_{31}=6.48\text{pmV}^{-1}$  con  $n_1=1.418$  y  $n_2=1.52$  (Figura 3.4.3). Se observó que  $d_{33}$  es aproximadamente tres veces  $d_{31}$  para ambas temperaturas de acuerdo con una de las suposiciones del modelo de Herman y Hayden.

Para el caso a 120 °C no fue posible utilizar el modelo para ajustar los datos experimentales ya que los resultados distan mucho de la curva correspondiente al modelo. Recordemos el cambio que sufre la curva a esta temperatura (Figura 3.3.1).

Una posible explicación es que al alinearse más cromóforos, la absorción a 532nm disminuye. Si este factor se incluye en el modelo teórico es posible obtener una curva más parecida a los datos experimentales pero no lo suficiente para considerarse aceptable (Figura 3.4.4). El modelo teórico resulta sensible al valor del coeficiente de extinción óptica (relacionado con el coeficiente de absorción óptica) de la película.

**Figura 3.4.1 : Señal del segundo armónico en función del ángulo de incidencia del haz fundamental para el cristal de LiNbO<sub>3</sub>. Datos experimentales.**

**Figura 3.4.2 : Ajuste por franjas de Maker empleando el modelo de HH para la película amorfa a 80 °C**

**Figura 3.4.3 : Ajuste por franjas de Maker empleando el modelo de HH para la película amorfa a 100 °C**

**Figura 3.4.4 : Ajuste por franjas de Maker empleando el modelo de HH para la película amorfa a 120 °C.**

Para las películas con nanoestructura, se repite el mismo caso que para 120 °C con la película amorfa. El modelo no es satisfactorio, la diferencia entre los puntos experimentales y el modelo distan muchos de los observados con la película amorfa. Por esta razón se decidió no incluirlas en este trabajo.

Una posible explicación a esta situación es que las hipótesis que aplican Herman y Hayden<sup>[17]</sup> de considerar que el medio es isotrópico y que todas las moléculas responsables de la generación del segundo armónico están igualmente alineadas y se encuentran distribuidas a lo largo de todo el material, no se cumple para las películas estudiadas.

Esto sugiere realizar más experimentos para buscar un mejor modelo teórico que se ajuste a los resultados observados donde se consideren otros factores como medir en forma precisa el índice de refracción tanto para el haz fundamental como para el segundo armónico, al igual que los coeficientes de extinción óptica (o absorción).

# Conclusiones

A continuación se enlistan las conclusiones del presente trabajo:

- 1) Se registró un efecto no lineal óptico de segundo orden de las moléculas del cromóforo en todas las películas que se estudiaron con todas las temperaturas de alineamiento usadas.
- 2) Se logró automatizar con éxito el dispositivo experimental. Esto permitió facilitar el registro de los datos experimentales y mejorar la reproducibilidad del experimento. Además, representa una herramienta que podrá utilizarse en futuros experimentos y podrá mejorar la precisión de los resultados obtenidos. La automatización permite registrar toda la información con la que se realiza el experimento y configurar el osciloscopio para ajustar el número de datos que desean registrarse. Permite también graficar la saturación de la señal del segundo armónico para un ángulo fijo.
- 3) Mediante las fotografías del microscopio electrónico de barrido se obtuvo el grosor de las películas. Se comprobó que la película más gruesa fue la amorfa ( $\text{SiO}_2\text{:DR1}$ ), seguida de la película lamelar ( $\text{SiO}_2\text{:SDS:DR1}$ ) y la película tubular ( $\text{SiO}_2\text{:CTAB:DR1}$ ).
- 4) De igual forma, con las fotografías se pudo analizar la irregularidad de la superficie de las películas. No se encontraron mayores variaciones del grosor en el área de interés estudiada. Con esta información se determinó que al utilizar la técnica de depósito *dip-coating* las películas no tienen necesariamente el mismo grosor y además presentan rugosidad.
- 5) Los resultados de los espectros de absorción revelaron que la película lamelar fue la que más luz visible absorbió. En segundo lugar se encuentra la película tubular y por último la película amorfa. Se observó también un desplazamiento batocrómico en los máximos de absorción. La simetría del espectro de absorción indicó que no hubo efecto de agregación del cromóforo al momento de preparación de las películas.

- 6) Se encontró que la película con nanoestructura tubular fue la que exhibió la mayor eficiencia para la generación del segundo armónico. Para la temperatura de tratamiento de 80 °C, el máximo de la intensidad de la película tubular fue un 60% mayor que el registrado con la película amorfa. Cuando la temperatura fue de 100 °C, esta diferencia cambió a 70%. Finalmente, para 120 °C el máximo de la película tubular fue 8 veces superior al de la amorfa.
- 7) La película con el surfactante SDS fue la más renuente a la alineación de las moléculas del cromóforo cuando se aplica el campo corona. Sólo para la temperatura de 120 °C la señal del segundo armónico superó a la película amorfa, aunque no a la tubular. Para las otras dos temperaturas no se superaron los valores registrados con la película amorfa.
- 8) Se observó que la nanoestructura modifica la región en la cual hay una mejor respuesta no lineal del cromóforo y ésta depende de la temperatura. Por ejemplo, a 120 °C, para la película amorfa la región está entre los 46 y 52 grados. Para la película con nanoestructura lamelar la región se encuentra entre los 52 y 56 grados. En la película con nanoestructura tubular, esta región está entre 42 y 49 grados.
- 9) Para el caso de la película amorfa se pudo obtener el valor del coeficiente electro-óptico no lineal de segundo orden. A 80 °C se obtuvo un valor de  $d_{33}=12.32\text{pmV}^{-1}$ ,  $d_{31}=4.23\text{pmV}^{-1}$  con  $n_1=1.418$  y  $n_2=1.517$  para el índice de refracción del haz fundamental y del segundo armónico respectivamente. A 100 °C el valor cambió a  $d_{33}=17.19\text{pmV}^{-1}$ ,  $d_{31}=6.48\text{pmV}^{-1}$  con  $n_1=1.418$  y  $n_2=1.52$ . A 120 °C el modelo no se ajustó en forma aceptable a los datos experimentales.
- 10) No fue posible ajustar los resultados experimentales de las películas con nanoestructura con el modelo teórico propuesto por Herman y Hayden. A pesar de que el comportamiento de la señal del segundo armónico es similar al propuesto para el modelo hay que considerar otras hipótesis como el hecho de que existe una distribución de momentos dipolares del cromóforo, en lugar de que todas las moléculas estén alineadas respecto a un eje como ocurre con el cristal del  $\text{LiNbO}_3$ .

Las actividades que se proponen para un estudio posterior son las siguientes:

- 1) Reducir las dimensiones de la placa de cobre que se utiliza como calentador para que al girar la platina, ésta no obstruya la señal del segundo armónico y se pueda aprovechar todo el intervalo de movimiento de la platina. De esta forma se pueden obtener más registros que permitan un mejor ajuste con el modelo teórico.
- 2) Modificar el dispositivo experimental para que permita realizar el experimento sin tener que orientar los cromóforos a cada temperatura y luego llevar la muestra hasta temperatura ambiente para realizar la medición.

- 3) Comparar los resultados con películas depositadas por medio de la técnica de *spin-coating*.
- 4) Considerar en el experimento el medir los índices de refracción de la película para el haz fundamental y el armónico. Esto con la finalidad de facilitar también el ajuste de los datos con el modelo teórico.
- 5) Realizar mediciones de cómo cambia el espectro de absorción después de haber orientado cada película para poder considerar el factor del coeficiente de extinción en el modelo de HH.
- 6) Realizar el experimento con diferentes concentraciones de los surfactantes de tal forma que ahora SDS tenga geometría tubular y CTAB lamelar. De esta forma se podrá comprobar el efecto en la señal del segundo armónico debido a la geometría de la nanoestructura.
- 7) Realizar el experimento para que se incluyan otros surfactantes de similar geometría y otros cromóforos.
- 8) Ajustar el modelo teórico de Herman y Hayden para considerar una distribución estadística de los cromóforos orientados respecto al eje perpendicular a la película y la absorción a 532 nm.

# Aplicación Dūplus

En este anexo se incluye una descripción breve y las instrucciones de uso de la aplicación Dūplus. Esta aplicación fue diseñada y desarrollada como parte del presente trabajo.

El objetivo fue aprovechar la API (del inglés *application programming interface*) que ofrecen tanto el osciloscopio Tektronix modelo TDS3052B y la platina giratoria ThorLabs modelo NR360S para poder controlar el dispositivo experimental y así automatizar el registro de los datos experimentales.

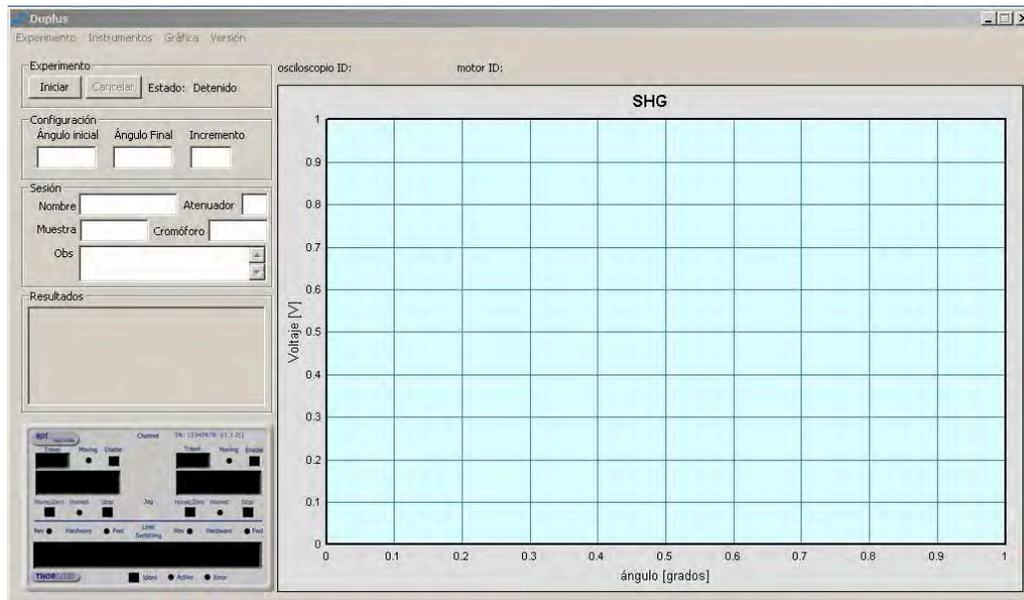
La aplicación incluye dos funcionalidades. Puede graficar en tiempo real la señal del osciloscopio como función del tiempo (a un ángulo fijo). Esto permite comprobar que al aplicar el campo Corona y calentar la película se alcanza la máxima polarización posible del cromóforo estudiado.

La segunda funcionalidad es registrar la variación de la señal del segundo armónico como función del tiempo. La aplicación mueve la platina giratoria de acuerdo con la configuración previamente seleccionada por el usuario. Para cada posición, la aplicación toma varias lecturas del osciloscopio y calcula el promedio y la desviación estándar. Esta característica permite posteriormente validar la reproducibilidad del experimento.

## A.1 Ventana principal de la aplicación

La aplicación Dūplus está diseñada para ejecutarse solamente en plataformas Windows XP y 7.

A continuación se muestra la pantalla principal,



En ella se pueden identificar las diferentes partes que la componen,

- Menú de la aplicación (parte superior). Se utiliza para configurar la aplicación y además realizar el experimento de medir la señal del segundo armónico como función de tiempo.
- Panel de configuración y resultados (extremo izquierdo), aquí se encuentran los controles principales de la aplicación para iniciar o detener el experimento, capturar los datos de la sesión y ver los resultados del controlador de la platina y resultados obtenidos
- Gráfica en tiempo real (extremo derecho). En esta parte se muestran en tiempo real los resultados del experimento del cambio de la señal del segundo armónico como función de la posición angular.

## A.2 Configuración inicial

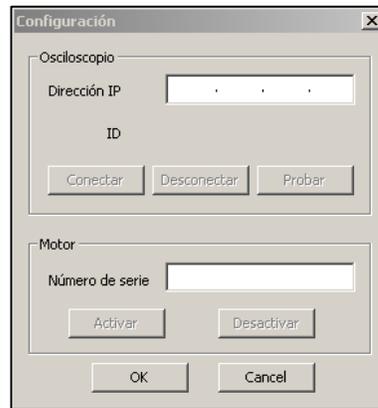
Al iniciar la aplicación es necesario realizar tres pasos fundamentales:

- Indicar el número de serie del controlador de la platina giratoria.
- Indicar la dirección IP del osciloscopio.
- Capturar los datos de la sesión en la aplicación.

Sin esta información, no es posible realizar ninguna medición.

### A.2.1 Indicar número de serie del controlador e IP del osciloscopio

Desde el menú **Instrumentos** hay que elegir la opción **Configuración**. A continuación se muestra la ventana de **Configuración**,



En esta ventana hay dos campos donde se pueden escribir la dirección IP del osciloscopio y el número de serie del controlador de la platina. El botón **Conectar** se utiliza para iniciar la comunicación con el osciloscopio. Si ocurre algún problema para establecer la comunicación, aparecerá una ventana con un mensaje de error indicando la razón por la cual no fue posible conectarse al dispositivo.

Con el botón **Probar** se puede solicitar una lectura del osciloscopio. El botón **Desconectar** funciona para terminar la comunicación con el osciloscopio.

Con el botón **Activar** se inicia la comunicación con el controlador de la platina, con el botón **Desactivar** se termina el uso del controlador por parte de la aplicación.

Vale la pena recordar que de manera automática, al cerrar la aplicación, ésta se desconecta del osciloscopio y se desactiva el controlador de la platina para evitar cualquier error posterior con el uso de estos dispositivos.

### A.2.2 Capturar los datos de la sesión

En la ventana principal de la aplicación hay varios campos que deben capturarse antes de poder realizar el experimento.



En el campo **Nombre** se indica el nombre que identifica el nombre del archivo, no tienen longitud máxima. Los caracteres que se usen deben apegarse a las reglas de nombre de archivo en Windows. Este campo es obligatorio.

En los campos **Muestra** y **Cromóforo** se deben indicar los datos correspondientes, esta información queda registrada en el archivo de datos para tener un mejor control de la información. Sólo el primer campo es obligatorio.

Si se está usando un filtro de densidad neutra, como ocurrió en este trabajo, se puede utilizar el campo **Atenuador** para capturar el valor numérico. Campo opcional.

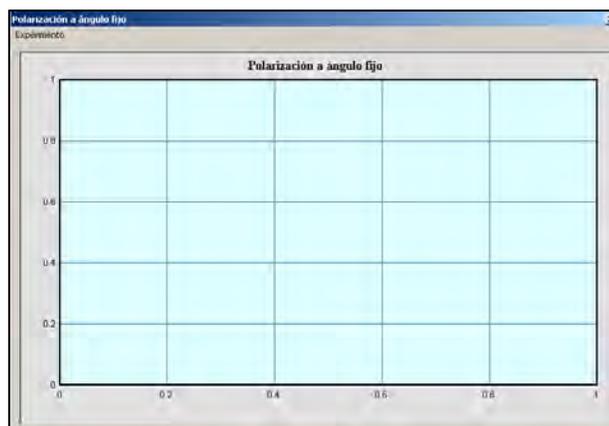
En el campo **Obs** (observaciones) se puede capturar algún comentario para que quede registrado en el archivo de datos. Este campo también es opcional.

### A.3 Registro de la polarización de la película a un ángulo fijo

Para iniciar el registro de datos para la polarización de la muestra como función del tiempo del campo corona, primero es necesario dar doble clic sobre el componente del motor e indicar la posición angular en la que quiere realizarse la lectura.



En el menú de la ventana principal de la aplicación hay que elegir **Experimento > Polarización > Iniciar lectura**. Se muestra a continuación la ventana para el experimento de polarización.



En esta ventana se inicia la lectura de datos con la opción **Iniciar** del menú **Experimento**. La gráfica se escala automáticamente y continuamente está registrando datos hasta que se elige la opción **Detener**. Los datos se toman cada medio segundo. Un archivo correspondiente a estos datos se va creando en el disco duro de manera automática.

#### A.4 Registro de la señal del segundo armónico como función del ángulo

Lo primero que tiene que indicarse es la posición inicial y final de la platina giratoria, así, como el incremento angular en el que debe moverse.

The image shows a graphical user interface window titled "Configuración". It contains three input fields arranged horizontally. The first field is labeled "Ángulo inicial", the second is labeled "Ángulo Final", and the third is labeled "Incremento". Each field is currently empty.

Con esta información hay que hacer clic en el botón **Iniciar**, la aplicación moverá la platina a la posición cero (*home*) para evitar errores al reportar la posición. En todo momento se puede interrumpir la adquisición de datos con sólo presionar el botón **Cancelar**.

A partir de la posición *home* la aplicación moverá la platina al ángulo inicial. Una vez que la platina esté en esa posición, se selecciona automáticamente la escala vertical del osciloscopio para registrar la mejor lectura. Se toman 200 lecturas para la misma posición y se obtiene el valor promedio y su desviación estándar asociada. Estos resultados se muestran en una tabla como la siguiente.

ángulo (grados)	voltaje (V)	$s^2$	$s$
20.000057	0.119257	0.00...	0.00...
20.999996	0.120442	0.00...	0.00...
21.999935	0.119655	0.00...	0.00...
22.999874	0.119684	0.00...	0.00...
23.999813	0.118419	0.00...	0.00...
24.999752	0.118995	0.00...	0.00...
25.999691	0.118932	0.00...	0.00...
26.999630	0.118911	0.00...	0.00...

Al mismo tiempo, la aplicación va guardando en el archivo todas las lecturas registradas. Una vez obtenido el resultado, la aplicación desplaza la platina de acuerdo al valor elegido como incremento. Este proceso se repite hasta que se llega a la posición final.

Existe un número de secuencia que se anexa automáticamente en el archivo de datos. La intención es permitir repetir la toma de datos para las mismas condiciones sin que se tenga que cambiar el nombre de la sesión.



# Referencias

- [1] Brinker, C.J.; G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press (1990).
- [2] Sakka S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications. Volume I. Springer (2004).
- [3] Valverde, M. G. Estudio espectroscópico de Ormosiles y películas nanoestructuradas, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2003).
- [4] Franco A. Generación de Segundo Armónico en Películas sol-gel contaminadas con cromóforos push-pull. Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2007).
- [5] Ingle, S. R. Crouch. Spectrochemical Analysis, Prentice Hall (1988).
- [6] Sandhya K., Chennakattu K., Naoto T. Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems. Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 45–74.
- [7] Armenta L. Síntesis de polímeros propargiloxinaftalatos con posibles propiedades de óptica no lineal de segundo orden. Tesis de Doctorado, USON (2009).
- [8] Ghebremichael F., Kuzyk M.G., Lackritz H.S. Nonlinear Optics and Polymer Physics, Prog. Polym. Sci., 22 (1997), 1147-1201.
- [9] Romero L. Estudios de Generación de Segundo Armónico y Parámetro de Orden en Películas Amorfas y Nanoestructuradas de SiO<sub>2</sub> y PMMA contaminadas con DO<sub>3</sub>. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2009).
- [10] A. Samoc, M. Samoc, B. Luther-Davies y otros. Situ Second Harmonic Generation in Disperse Red 1-Doped Polymer and Sol-Gel Films. Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 446 (2006), 123–140.
- [11] Verbiest T., Houbrechts S, Kauranen M., y otros. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design. J. Mater. Chem., Vol 7 (1997), 2175–2189.

- [12] Eich M, Sean A. Looser H y otros. Corona poling and realtime second harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer. *J. Appl. Phys.* Vol 66 (1989), 2559.
- [13] Faccio D, Pruneri V, Kazansky P. Noncollinear Maker Fringe measurements of second-order nonlinear optics layers. *Opt Lett.* 2000 Sep 15;25(18):1376-8.
- [14] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel y otros. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer—dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. *OSA B*, Vol. 6, Issue 4, pp. 733-741 (1989).
- [15] Imaizumi D., Hayakawa T., Kasuga T. y otros. Optical Second Harmonic Generation and Relaxation Dynamics of Aligned Azo-Dyes in Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Film. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* Vol 11 (2000). 383-386.
- [16] Sanford N, Aust J. Nonlinear optical characterization of LiNbO<sub>3</sub>. I. Theoretical analysis of Maker fringe patterns for x-cut wafers. *JOSA B*, Vol. 15, Issue 12, pp. 2885-2909 (1998).
- [17] Herman W., Hayden M. Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 12 (1995).
- [18] Hartings J.M., Poon A., Pu X. y otros. Second harmonic generation and fluorescence images from surfactants on hanging droplets. *Chemical Physics Letters*, Volume 281, Number 4 (1997), 389-393.
- [19] Alin H., Dongcheng S., Maobin Y. y otros. Sol-gel-processed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films for electro-optic effect. *Nonlinear Optics: Technologies and Applications. Proceedings of the SPIE*, Volume 6839 (2008), 68392D-68392D.
- [20] Lee H., Kang T., Lee H y otros. Ellipsometric study of the poling effect on nonlinear-optical side-chain polymers containing disperse red 1. *J. Appl. Phys.* 102, 013514 (2007).
- [21] Jerphagnon J., Kurtz S. K., Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uni- axial crystals. *J. Appl. Phys.* 41 (1970), 1667.
- [22] Braun M., Bauer F., Vogtmann Th., Schwoerer M. Detailed analysis of second-harmonic-generation Maker fringes in biaxially birefringent materials by a  $4 \times 4$  matrix formulation. *Optical Society of America* 0740-3224/98/122877.
- [23] Park D.H, Herman W. Closed-form Maker fringe formulas for poled polymer thin films in multilayer structures. *Optical Society of America.* Vol. 20 (2012), No. 1.
- [24] Larciprete M., Bovino F. A., Belardini A. y otros. Bound and free waves in non-collinear second harmonic generation. *Optics Express*, Vol. 17 (2009), Issue 19, 17000-17009.
- [25] Vanderlinde J. *Classical Electromagnetic Theory.* Wiley 1993.