



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ELABORACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS
SONOGEL/VIOLETA DE METILO Y
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE SUS
PROPIEDADES LINEALES Y NO LINEALES.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

**SAULO GONZALO CARMONA
CONTRERAS**



**DIRECTOR DE TESIS:
TUTOR: DR. VICENTE TORRES ZÚÑIGA
2015**



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.

Este trabajo hubiera sido imposible sin enseñanza, apoyo, amor y comprensión:

De Dios, mis Padres, Abuelos, Hermanos, Maestros, Amigos sin olvidar a todas las Personas que he encontrado mi camino, que siempre esperaron y esperan lo mejor de mí.

GRACIAS, este trabajo lo dedico a todos ustedes.

Además agradezco el apoyo económico proporcionado por el proyecto PAPIIT-UNAM IN 117911.

OBJETIVOS.

RESUMEN.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	1
1.1 Aplicaciones sol- gel para desarrollo de materiales ópticos.	1
1.2 Formación de material vítreo a temperatura ambiente.	1
1.3 El proceso sonogel una alternativa para mejorar la calidad del material vítreo.	2
1.4 Nociones básicas de óptica no-lineal.	2
1.5 La generación de segundo armónico.	2
1.6 Modelo de interacciones ópticas no-lineales de segundo orden.	3
1.7 Modelo que describe la generación de segundo armónico (SHG).	4
1.8 Comportamiento no-lineal tipo Kerr del índice de refracción en el material.	5
1.9 Los materiales orgánicos son ocupados en la ONL.	8
1.10 Propiedades básicas de sistemas moleculares octopolares.	9
1.11 Características estructurales no-centrosimétricas de sistemas octopolares.	10
1.12 Propiedades del sistema octopolar violeta de metilo.	10
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS MATERIALES.	13
2.1 Uso de espectroscopia uv-vis-nir en el estudio y diseño de materiales ópticos.	13
2.2 El espectro uv-vis-nir para obtener información de la muestra.	13
2.3 Espectrómetro.	15
2.4 Ley de Beer-Lambert.	17
2.5 Medición del índice de refracción lineal en recubrimientos con ángulo de Brewster.	18
2.6 Estudio de superficie por perfilometría.	18
2.7 Estudio visual de superficie por microscopia de reflexión.	19
2.8 Medición de la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ efectiva a partir de franjas de Maker.	19
2.9 Ecuación de intensidad de emisión de segundo armónico.	20

2.10 Técnica de barrido-z para medir índice de refracción no-lineal.	22
2.11 Sensibilidad de la técnica de barrido.	24
CAPÍTULO 3. OBTENCIÓN DE MUESTRAS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	26
3.1 Metodología para obtener el coeficiente de absorbtividad óptica del violeta de metilo.	26
3.2 Fabricación de muestras a partir de sonogel.	27
3.3 Elaboración y selección del formato de las muestra para las caracterizaciones.	28
3.4 Elaboración de recubrimientos por método depósito centrífugo.	30
3.5 Estudio de microscopía de reflexión en los recubrimientos.	31
3.6 Estudio de perfilometría en los recubrimientos.	31
3.7 Medición del índice de refracción lineal en los recubrimientos por ángulo de Brewster.	32
3.8 Medición de emisión de segundo armónico óptico en los recubrimientos.	33
3.9 Medición del índice de refracción no-lineal por barrido-z en los recubrimientos.	34
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS CARACTERIZACIONES.	36
4.1 Discusión y análisis de los espectros de absorción de las disoluciones.	36
4.2 Discusión y análisis de los espectros en recubrimiento.	38
4.3 Discusión y análisis de mediciones de los recubrimientos centrifugados	41
4.4 Discusión y resultados del estudio por microscopía.	43
4.5 Discusión y resultados del estudio por perfilometría.	43
4.6 Discusión y resultados del índice de refracción lineal.	44
4.7 Discusión y resultados de las mediciones emisión de SHG.	45
4.8 Discusión y resultados de la medición del índice de refracción no-lineal por barrido-z.	46
4.9 Resumen de las caracterizaciones del material híbrido vm/sonogel.	47
5. CONCLUSIONES.	48
6. APÉNDICES.	49
7. REFERENCIAS	54

Objetivos.

- 1.- Producir y caracterizar materiales ópticos utilizando un sistema híbrido orgánico-inorgánico: colorante orgánico violeta de metilo/sonogel de óxidos de silicio (SiO_2) (**vm/sonogel**) en condiciones de máxima concentración de vm espesor mínimo.
- 2.- Insertar moléculas de violeta de metilo en una matriz mesoporosa de SiO_2 sin catalizadores químicos.
- 3.- Establecer sus propiedades fotofísicas generales: homogeneidad, estabilidad química, ópticas lineales, no lineales índice de refracción, refracción no lineal y generación de segundo armónico.

Resumen.

En esta tesis se presenta una metodología para la manufactura y caracterización fotofísica de recubrimientos híbridos orgánico/inorgánico, este tipo de material, está constituido por colorante orgánico violeta de metilo (**vm**) y el sonogel de SiO_2 , que en fase condensada es un material vítreo de alta pureza y gran porosidad. El sonogel, se sintetiza por la hidrólisis por pulsos ultra sónicos de un alcóxido rico en silicio (tetraetóxido de silicio, TEOS) y agua tridestilada. Después, se agrega **vm** hasta obtener una mezcla altamente concentrada ($660 \mu\text{g/ml}$). En estas condiciones, se elaboran monolitos y recubrimientos híbridos.

Se presenta un análisis del **vm**/sonogel en formato de recubrimiento a la máxima concentración, elaborado por la técnica de centrifugación, lo que permite, proponerlo para aplicaciones tecnológicas actuales en prototipos fotónicos u opto-electrónicos, ya que de manera común los estudios en **vm**, se han realizado en disolución acuosa a baja concentración.

En estos materiales híbridos, la componente inorgánica brinda un soporte inerte, estable y transparente, mientras que la componente orgánica, aporta efectos ópticos de interés en el área de la óptica no lineal (ONL). Por ejemplo, presenta generación de segundo armónico (**SHG** acrónimo inglés) e índice de refracción no lineal. La Caracterización óptica, se obtiene de los espectros de absorción a distintas concentraciones, utilizando la ley de Lambert-Beer, el índice de refracción lineal de los recubrimientos por la ley de Brewster. Finalmente, para las propiedades ópticas no lineales, se obtienen midiendo su emisión de segundo armónico óptico por franjas de Maker y su índice de refracción por la técnica de barrido-Z.

ESTRUCTURA DE LA TESIS.

En el primer capítulo de esta tesis, se presentan las propiedades del sonogel de SiO_2 y de violeta de metilo (**vm**), se introducen los fundamentos teóricos necesarios sobre óptica lineal y no lineal (**ONL**), en la generación de segundo armónico (**SHG**) e índice de refracción no lineal. Se analizan las propiedades físicas de la molécula orgánica violeta de metilo y se discute el ¿por qué? es interesante usarla para desarrollar materiales ópticos.

En el segundo capítulo, se presentan las técnicas y métodos de caracterización utilizados, tales como, la espectroscopia UV-Vis, perfilometría, microscopia de reflexión y métodos de ONL para medición SHG y medición de índice de refracción NL por barrido-Z y caracterización fotofísica. Además, se justifican las razones de su uso.

En el tercer capítulo, se describe la metodología experimental de la síntesis del sonogel de SiO_2 y cómo puede ser implementado para elaborar materiales ópticos. Adicionalmente, un proceso para la elaboración de recubrimientos por medio de depósito centrífugo.

Finalmente, en el cuarto capítulo se analizan los resultados obtenidos del proceso de elaboración y caracterización de las muestras. Se presentan y se interpretan los resultados, enfatizando en las limitaciones y aproximaciones realizadas.

Capítulo 1.

Antecedentes.

1.1 APLICACIONES SOL- GEL PARA DESARROLLO DE MATERIALES ÓPTICOS.

La técnica sol-gel, ha sido popular por más de tres décadas, pues permite obtener diversos materiales vítreos a temperatura ambiente [4,5]. Con esta técnica, es posible dispersar dentro de una matriz inorgánica, moléculas de interés (orgánicas o inorgánicas) con el fin de obtener materiales híbridos. Tales compuestos, pueden adoptar diversos formatos: monolitos, recubrimientos, películas delgadas, fibras, entre otros. Seleccionando moléculas orgánicas adecuadas y combinándolas con sol- gel se puede tener un material híbrido para aplicaciones en el campo de la óptica contemporánea –óptica no- lineal, materiales foto-cromáticos, foto-refractividad, biomedicina, por mencionar algunos.

El sol-gel, es muy útil en el desarrollo de dispositivos ópticos, ya que le proporciona a los materiales ópticamente activos (pero termo y mecánicamente inestables) facilidades para dispersarse dentro de un medio altamente inerte y estable. Por ejemplo, una gran variedad de cromóforos* orgánicos (*e.g.* rodamina) se han combinado exitosamente dentro de una matriz sol-gel [1].

1.2 FORMACIÓN DE MATERIAL VITREO A TEMPERATURA AMBIENTE.

En la técnica sol-gel, el óxido de silicio (SiO_2) se genera por una reacción química. Para producirla, se utiliza un precursor alcóhoxido llamado tetraetil-ortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ mejor conocido como TEOS. Por lo general, para fabricar el sol-gel, se mezcla una disolución de TEOS con agua tridestilada y un catalizador químico; que puede ser un ácido o una base. Con esto, en la mezcla se produce la hidrólisis y polimerización a través de un proceso de condensación. Conforme transcurre el tiempo, la viscosidad aumenta hasta que en la disolución, se aprecian dos fases, una fase dispersa gel, y sobre esta una fase líquida; a este sistema químico (gel/líquido) se le conoce como coloide sol-gel. Esta mezcla, cambia estructuralmente hasta convertirse en sólido, por lo que éste proceso se lleva a cabo por la eliminación de la fase líquida por medio de evaporación. En la transformación a sólido, hay una considerable pérdida de peso y reducción volumétrica; debido a que durante el proceso de secado, existen fuerzas de capilaridad que comprimen al gel, provocando que el gel se contraiga tan rápido como ocurre la evaporación [16]. El proceso de solidificación se puede llevar a la presión y temperatura ambiente.

* Un cromóforo es la parte (átomo o grupo de átomos) de una entidad molecular en las que sus transiciones electrónicas son responsables de dar las bandas espectrales (i.e. los distintos colores) es un término muy usado en la industria de tintes y se refiere al grupo de moléculas que son responsables del color del tinte [37].

1.3 EL PROCESO SONOGEL UNA ALTERNATIVA PARA MEJORAR LA CALIDAD DEL MATERIAL VITREO.

Hay un método para estimular la hidrólisis del TEOS y en el que se evita, el uso de cualquier catalizador químico, éste, fue desarrollado y ha sido usado por investigadores del CCADET-UNAM [4,5]. El método consiste, en fomentar la reacción química de TEOS/agua (tridestilada) por medio de pulsos ultrasónicos, efecto conocido como “sonicación” y al sol-gel producto de la sonicación se le conoce como **sonogel**. La técnica para producir sol-gel, tienen más de cincuenta años y han sido usados por diversos grupos de investigación [2], estos reportan el manejo de disoluciones en agua ácida mientras que, en el nuevo método, exclusivamente se usa TEOS/agua. El vidrio de SiO₂ obtenido por proceso sonogel, es un material que presenta alta transparencia, en comparación con los geles de ácidos [3]; además, mantiene su estabilidad termomecánica (entre 20 – 600 °C) por ello, a temperatura ambiente, el sonogel, es apto para la incorporación de cromóforos, tanto en el formato de monolito como en el de recubrimiento. Tener este soporte molecular libre de catalizadores, nos garantiza, la ausencia de contaminantes químicos y la certeza de que no se producirá ninguna reacción química inesperada durante los experimentos.

La flexibilidad del proceso sonogel, permite darle al gel, diversas formas y propiedades físicas (en su etapa líquida el sol-gel adquiere la forma del contenedor). Por ejemplo, en esta tesis se fabricaron monolitos para contar con referencias experimentales, mientras que se manufacturaron y caracterizaron recubrimientos de algunos micrómetros de espesor. El sonogel, puede ser depositado por técnicas como: depósito por pipeta o por depósito centrífugo, en el presente trabajo se usaron ambos métodos.

1.4 NOCIONES BÁSICAS DE ÓPTICA NO LINEAL.

En general, la respuesta del material a la interacción con la luz puede ser considerada una característica intrínseca e independiente de la intensidad de la luz. De hecho, la interacción luz-material es distinta para cada longitud de onda (λ). Solamente en el área de Óptica No Lineal (**ONL**), que surge con la invención del láser, si existe dependencia de las características ópticas con la intensidad luminosa.

La luz láser origina cambios en las propiedades ópticas que dependen de la intensidad y la polarización de la luz; el haz modifica las propiedades dieléctricas del medio y al mismo tiempo el medio modifica la dinámica del haz. Cuando esto ocurre las relaciones de polarización constitutivas del material dejan de ser lineales, el tensor dieléctrico que depende del campo eléctrico aplicado (**E**), describe nuevos fenómenos que están más allá de la Óptica Lineal (**OL**) como son por ejemplo, la generación de segundo armónico (**SHG**) y el efecto de tipo Kerr de auto-enfoque (que está relacionado con el índice de refracción no lineal) que son los que se estudian en esta tesis.

1.5 LA GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO.

Los fenómenos de ONL se observan cuando un material interacciona con luz de alta intensidad, como la producida por un láser. Por ejemplo, en cristales de cuarzo sometidos a luz láser de frecuencia ω , se ha observado que emiten luz al doble de la frecuencia fundamental 2ω (sin violar principio de conservación de la energía); fenómeno llamado generación de segundo armónico (por su acrónimo en inglés, **SHG**) [16, 42].

Esta clase de efectos se aprovechan para construir dispositivos que permitan sintonizar las frecuencias de emisión de haces láser con fines experimentales, médicos o bien en telecomunicaciones [42].

1.6 MODELO DE INTERACCIONES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN.

De acuerdo con la teoría dipolar cuando un medio material interacciona con luz de baja intensidad, el campo eléctrico \mathbf{E} polariza las moléculas en el material desplazándolas el vector \mathbf{r} de su posición de equilibrio, induciendo en cada una un momento dipolar $\boldsymbol{\mu} = -q\mathbf{r}$, donde q es la carga electrónica, la polarización total en el material resultado de todos los dipolos moleculares es entonces $\mathbf{P} = -Nq\mathbf{r}$, con N la densidad electrónica del medio. La polarización total genera un campo eléctrico interno en el material que se opone a \mathbf{E} , experimentalmente la polarización del material se comporta de manera proporcional (lineal) con el campo eléctrico de la luz de acuerdo a la Ec.1.1:

$$\mathbf{P} = \epsilon \mathbf{x}^{(1)} \mathbf{E} \quad (1.1)$$

En esta expresión $\mathbf{x}^{(1)}$ es la susceptibilidad del medio material y ϵ es su constante dieléctrica. Con Ec. 1.1 se puede describir fenómenos ópticos de absorción, transmisión, reflexión y birrefringencia.

En el caso de ONL cuando el material se somete a un campo eléctrico intenso como el de un haz láser la polarización del material es una función compleja no lineal del campo aplicado y entonces la Ec.1.1 puede ser descrita expresando la polarización total a nivel macroscópico como una serie de potencias del campo \mathbf{E} :

$$P_i(\mathbf{E}) = \epsilon \left(\sum_{j=1}^3 x_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k=1}^3 x_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l=1}^3 x_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) = P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \dots \quad (1.2)$$

Aquí, $\mathbf{x}^{(2)}, \mathbf{x}^{(3)}, \dots, \mathbf{x}^{(n)}$ son las susceptibilidades no lineales o susceptibilidades de orden superior (también llamadas hipersusceptibilidades), las cuales se modelan por medio de tensores $\mathbf{x}^{(n)}$ (que son tensores de rango $n+1$). Las componentes de las susceptibilidades contienen la información de la polarización del material que están relacionadas con las componentes del campo incidente \mathbf{E} . La respuesta ONL es función del campo aplicado y de las características estructurales del material que pueden ser: simetría cristalina, medio amorfo, orden polar. Por ejemplo; en un material cristalino e isotrópico con centrosimetría definida la polarización cumple (por simetría): $\mathbf{P}(-\mathbf{E}) = -\mathbf{P}(\mathbf{E})$ [27], que implica en la Ec.1.2 que los coeficientes de las susceptibilidades de potencias pares de \mathbf{E} se anulen, esto tiene como consecuencia que las interacciones de segundo orden no lineal se manifiesten en materiales con simetría cristalina no-centrosimétrica, que son medios que no muestran simetría de inversión. Mientras que las interacciones en la susceptibilidad de orden impar ocurren tanto en medios no-centrosimétricos y simétricos [27], las susceptibilidades de orden par dependen de las características electrónicas estructurales y geométricas, las impares son solo de carácter electrónico. También se tiene que la serie anterior satisface que $\mathbf{x}^{(n)} \gg \mathbf{x}^{(n+1)}$ [16] (es una serie convergente a cero) por ejemplo, la susceptibilidad de orden uno es siete ordenes de magnitud mayor que la de segundo orden, por esta razón es importante usar láseres potentes para producir efectos de ONL*.

*En el sistema MKS las unidades de cada uno de estos parámetros son: $[E]=V/m$, $[P]=C/m^2$, $[x^{(3)}]=m^2/V^2$, $[x^{(2)}]=m/V$ y $x^{(1)}$ es adimensional.

La polarización es de suma importancia en la descripción de fenómenos de ONL ya que una polarización que varía en el tiempo funciona como fuente de nuevas componentes de \mathbf{E} . La respuesta no-lineal (**NL**) del medio origina las susceptibilidades de orden superior que se puede entender como consecuencia de la existencia de cargas eléctricas aceleradas dentro del medio que al disipar la gran cantidad de energía entregada por el láser producen una nube electrónica vibrante en varias frecuencias que genera un haz de excitación en un espectro de frecuencias, este fenómeno produce los efectos ópticos no lineales, como la generación de segundo armónico óptico (**SHG**) [16].

1.7 MODELO QUE DESCRIBE LA GENERACION DE SEGUNDO ARMONICO (SHG).

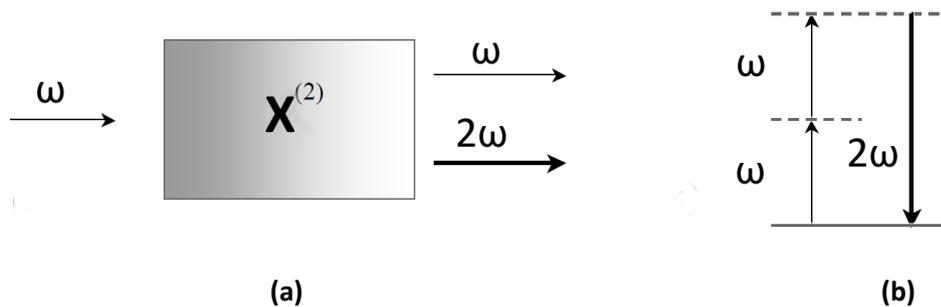


Figura1-1 a) Material con propiedad de susceptibilidad no lineal (**NL**) de segundo orden $\chi^{(2)}$ que emite segundo armónico, **b)** esquema de proceso mecánico-cuántico donde dos fotones de frecuencia ω producen uno de frecuencia 2ω .

El campo eléctrico en un láser al tiempo t se puede describir mediante la siguiente expresión [4, 47]:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}'(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2 \quad (1.3)$$

Donde \mathbf{E}' es un vector de magnitud constante y ω la frecuencia fundamental del haz láser incidente, si se sustituye Ec.1.3 en el término de segundo orden de la Ec.1.2 asumiendo que es un material solo con susceptibilidad $\chi^{(2)}$, se obtiene la polarización no lineal de segundo orden, representada por la ecuación siguiente:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) &= \chi^{(2)} \mathbf{E}'^2(t) \\ &= \chi^{(2)} (\mathbf{E}'^2 \cos(2\omega t) + \mathbf{E}'^2 / 2) / 2 \end{aligned} \quad (1.4)$$

La ecuación Ec.1.4 modela dos fenómenos de ONL; el primer término describe una generación de radiación con una amplitud al cuadrado a frecuencia 2ω este doblamiento de la frecuencia es la generación de segundo armónico **SHG**, el segundo término es una oscilación a la frecuencia fundamental que depende de la amplitud al cuadrado del campo, este valor es responsable de variaciones en el índice de refracción y es conocido como efecto electro-óptico lineal (o rectificación óptica) [16]. Experimentalmente, estos dos efectos se presentan al mismo tiempo cuando un haz láser incide en un medio que tiene susceptibilidad de segundo orden, si se le proporcionan algunas características físicas al material por un proceso [5, 16, 27] y se usa un

arreglo experimental adecuado se puede observar específicamente alguno de estos fenómenos, en especial se puede observar de manera óptima al SHG.

Otros enfoques para describir el SHG afirman que el proceso de generación de segundo armónico, representado en [Figura 1-1](#), se pueden visualizar considerando interacciones ópticas por intercambio de fotones entre las componentes del campo de entrada \mathbf{E} (campo fundamental) y el campo de salida SHG. De acuerdo con esto, dos fotones de frecuencia ω absorbidos por el medio, al excitar niveles virtuales electrónicos adecuados crean un proceso de relajación de un fotón de frecuencia 2ω instantáneamente en un proceso mecánico-cuántico [27]. En estos procesos estadísticos no toda la radiación incidente es transformada íntegramente en segundo armónico teniendo a la salida tanto ω y 2ω .

El campo en [Ec.1.2](#) es el campo total incidente que es una superposición de varios campos a diferente frecuencia. Cuando el campo total se expande en términos de sus componentes de frecuencia láser, la polarización no lineal consiste en varios términos oscilando en varias combinaciones de frecuencias [27]. La polarización de segundo orden ($\mathbf{P}^{(2)}$) oscila a frecuencia ω_3 debido a los campos eléctricos a frecuencia ω_2 , ω_1 entonces $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$ y la i -ésima componente cartesiana de la amplitud de la polarización se expresa como:

$$P_i^{(2)} = \epsilon \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1.5)$$

Donde $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ es la componente i -ésima de la susceptibilidad no lineal de segundo orden, el signo negativo, el punto y coma son convención para indicar que ω_3 es la frecuencia de salida.

Los métodos más comunes para medir las componentes de $\mathbf{x}^{(2)}$ son relativos, en estos un material de referencia bien caracterizado (*i.e.* bien documentado) y la muestra son medidos bajo condiciones experimentales iguales, entonces algunos de los valores de las componentes de $\mathbf{x}^{(2)}$ se determinan en términos de los valores del material de referencia. En la presente tesis se usó el método de Franjas de Maker (*Maker fringes*), pues este es adecuado para materiales en formato de cristal, recubrimiento o bulto [4, 16, 27,39].

1.8 COMPORTAMIENTO NO LINEAL TIPO KERR DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN EN EL MATERIAL.

Los efectos no lineales afectan al índice de refracción de la muestra, la alta intensidad del haz láser excita la estructura del material, produciendo cambios en la polarización o el camino óptico del haz, a este tipo de comportamientos NL se conocen como efecto Kerr [46]. En primer tipo, la muestra bajo estudio es polarizada colocándola en un intenso campo eléctrico que genera en esta una densidad dipolar, orientando sus moléculas y confiriendo al material de una nueva estructura electrónica. Entonces cuando por el material polarizado se hace pasar a su vez un haz láser polarizado la parte transmitida a la salida habrá cambiado su plano de polarización inicial, así el material habrá modificado el campo electromagnético del haz entrante [47]. Para el segundo tipo, en esta tesis se generó para las muestras el fenómeno conocido como **auto enfoque**, que se describe a continuación.

Se puede deducir a partir de las ecuaciones de Maxwell para medios materiales no-magnéticos, que la forma de propagación del campo electromagnético \mathbf{E} en el medio material con polarización no lineal de cualquier orden viene dada por:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n_0}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 (\mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL})}{\partial t^2} \quad (1.6)$$

Asumiendo que el material sea no-isotrópico con polarización de segundo orden $\mathbf{P}_{NL} = \epsilon_0 \mathbf{x}^{(2)} \mathbf{E}$ y usando el campo:

$$\mathbf{E}(z,t) = \text{Re}\{\mathbf{E}(z)e^{-i(\omega t - kz)}\} \quad (1.7)$$

En el que se asume que no hay propagación transversal, tomando $E(z) = A(z)\exp(i\phi(z))$ y considerando la parte real e imaginaria de la absorbtividad $\mathbf{x}^{(2)} = \text{Re}\{\mathbf{x}^{(2)}\} + i\text{Im}\{\mathbf{x}^{(2)}\}$ se deducen las ecuaciones de la dinámica de la amplitud y la fase del campo [27].

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\omega}{4n_0 c} A^3 \text{Re}\{\mathbf{x}^{(2)}\} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\omega}{4n_0 c} A^3 \text{Im}\{\mathbf{x}^{(2)}\} \quad (1.9)$$

La Ec. 1.8 describe como son las variaciones de fase y relaciona el comportamiento del índice de refracción NL mientras que la parte imaginaria está relacionada con las variaciones de la amplitud y la absorción no lineal. Es de interés la ecuación 1.8 que tiene solución:

$$\phi(z) = \phi(0) + \frac{\omega}{4n_0 c} A^2 \text{Re}\{\mathbf{x}^{(2)}\} z \quad (1.10)$$

Que en términos de un campo eléctrico dentro del material (como el láser) se puede escribir en la siguiente ecuación, (donde también habría que resolver para A, la Ec. 1.9):

$$E(z,t) = A(z) \text{Cos}(\omega t - kz - \phi(z)); \quad k = n_0 \omega / c. \quad (1.11)$$

La expresión Ec. 1.10 tiene la variable que describe al índice de refracción NL para el medio material:

$$n \equiv n_0 + \frac{\text{Re}\{\mathbf{x}^{(2)}\}}{4n_0} A^2 = n_0 + n_2 I \quad (1.12)$$

Dónde: $n_2 = c\mu_0 \text{Re}\{\mathbf{x}^{(2)}\} / 2n_0; \quad I = \frac{|A|^2}{2}$

Entonces, el haz incidente de frecuencia ω contribuye al índice de refracción de acuerdo a la ecuación Ec. 1.12 en ella n_0 es el índice de refracción lineal que se mide a baja intensidad de radiación del haz y n_2 es el índice de refracción NL que se puede medir en alta intensidad.

Uno de los efectos que pueden ocurrir como resultado de poseer un índice de refracción no lineal dependiente del campo y de la intensidad, es el auto-enfoque del haz de la onda incidente que se ilustra en la Figura 1-2.

El haz tiene una distribución transversal de intensidad variable y se propaga a través de un material con $n_2 > 0$, el índice varía de acuerdo con la forma del haz localmente (sin saturación)

induciendo un gradiente de índice de refracción al medio aumentando su valor; entonces, habrá un retraso en la fase sobre el eje en los extremos del frente del haz gaussiano, en estas condiciones el material se comporta como una lente positiva que hace que los rayos se curven unos a otros. En este proceso hay que considerar que la intensidad en el punto focal del haz auto-enfocado es grande como para producir daño en el medio (por ello será importante el haz sea pulsado). De manera análoga si el material presenta $n_2 < 0$ presentar un fenómeno opuesto llamado auto-desenfoco—Este fenómeno de cambio de fase al cruzar un medio que es polarizable a segundo orden $\chi^{(2)}$ (u orden superior) de longitud L pertenece al conjunto de fenómenos Kerr.

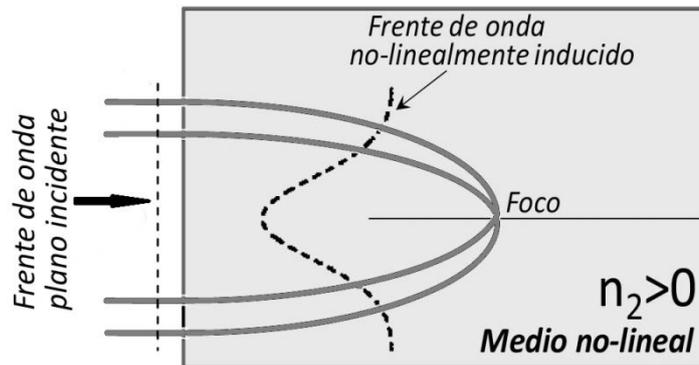


Figura 1-2 La intensidad de haz incidente ocasiona que exista una variación en el índice de refracción que hace que los rayos del haz incidente se curven produciendo un auto-enfoque en caso que el material tenga $n_2 > 0$.

Para interpretar de manera analítica el comportamiento del material como una lente usamos el hecho de que para un haz gaussiano incidente de intensidad (en coordenadas polares):

$$I(r) = I_0 \exp(-2r^2 / \omega_0^2) \quad (1.13)$$

El campo eléctrico \mathbf{E} emitido por el material con longitud L sigue la siguiente relación:

$$E(r, L) = A_0(r, 0) \exp(i\phi) \quad (1.14)$$

Donde ϕ es la fase del campo de salida que, a su vez varía de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\phi = \phi(r, L) = k_0 n_2 I_0 L \exp(-2r^2 / \omega_0^2) \quad (1.15)$$

Por lo que el campo de emisión del material no es gaussiano (pues es una exponencial compleja con argumento gaussiano), la descripción de este haz se lleva a cabo con la teoría de difracción la cual involucra ecuaciones complejas de las cuales para obtener datos útiles se requiere de cómputo numérico [27].

De acuerdo con la ecuación Ec. 1.15 las variaciones de fase están relacionadas con el índice de refracción NL n_2 y con la longitud L del medio de propagación. Si el espesor de la muestra es mucho menor que la longitud de Rayleigh (z_0) entonces el diámetro del haz (perfil del haz) no cambiara al propagarse en el medio.

La variación del diámetro del haz (también llamada auto refracción) en el medio delgado ($L < z_0$) produce desviaciones pequeñas en la fase por lo que se puede tratar a la fase como una modificación al radio de curvatura del frente de onda y aproximar al medio no lineal por una lente delgada libre de aberraciones [45]. Haciendo un expansión hasta segundo orden de Ec. 1.15.

$$\phi(r,L) \approx k_0 n_2 I_0 L \left(1 - \frac{2r^2}{a\omega_0^2}\right) \quad (1.16)$$

Donde $a=3.77$ es un factor de corrección de orden [27].

Considerando solo variaciones radiales.

$$\phi(r,L) \approx k_0 n_2 I_0 L \left(-\frac{2r^2}{a\omega_0^2}\right) \quad (1.17)$$

Esta fase puede ser comparada con efectos que produce una lente delgada al campo eléctrico de emisión, el cual tiene un capo eléctrico de la forma [27]:

$$E(r) = A_0(r) \exp(-iar^2) \quad (1.18)$$

Finalmente este caso de Ec. 1.14 y Ec. 1.17:

$$E(r,L) = A_0(r,0) \exp\left(-i \frac{2k_0 n_2 I_0 L}{a\omega_0^2} r^2\right) \quad (1.19)$$

A partir de Ec. 1.17 se puede estimar de ser necesaria la distancia focal producida por el medio NL que modifica la fase del campo atrasándola o adelantando en virtud de que depende del signo de n_2 convirtiendo al frente de onda en un haz convergente o divergente.

1.9 LOS MATERIALES ORGÁNICOS SON OCUPADOS EN LA ONL.

Los materiales inorgánicos son actualmente los más usados en aplicaciones de ONL. Por ejemplo, se usan cristales como: niobato de litio (LiNbO_3), tantalato de litio (LiTaO_3), niobato de Potasio (KNbO_3) o titanil fosfato de potasio (KTP, KTiOPO_4) en dispositivos láseres experimentales y comerciales para doblar y sintonizar la frecuencia óptica [42], aun así el desarrollo de materiales orgánicos es un área que dominara el mercado de dispositivos fotónicos y opto-electrónicos, ya que estos poseen varias características que los hacen ideales para nuevos desarrollos tecnológicos en ONL. Por mencionar algunos, son de fácil preparación, económicos en su fabricación –comparado con los inorgánicos, pueden ser diseñados a nivel molecular y pueden ser combinados con materiales inorgánicos para mejorar sus propiedades; produciendo efectos de ONL más intensos. Como muestra de esta última afirmación, la intensidad en actividad electro-óptica en materiales inorgánicos ha crecido desde 1985 a un ritmo exponencial [16].

Por supuesto también los materiales orgánicos tienen desventajas: son inestables mecánica y térmicamente, se degradan tanto por luz (foto-degradación) y temperatura. Pero se puede mejorar su estabilidad si las moléculas orgánicas del material son aisladas en una matriz rígida (como en una red de óxido de silicio SiO_2). En una matriz de alta porosidad, como la sonogel, puede contener en sus poros aglomerados de moléculas orgánicas protegidas de fenómenos termo-mecánicos y ópticos de degradación. Por lo que este tipo de materiales híbridos son candidatos para la investigación en efectos de ONL.

En el fenómeno de SHG, para que un material orgánico duplique la frecuencia de bombeo requiere que el compuesto orgánico tenga estructura cristalina no-centrosimétrica (*i.e.*, sin

simetría de inversión), como es el caso de los sistemas moleculares de estructura dipolar u octopolar [16,27]. Es oportuno aclarar, que la interfase de dos materiales cualesquiera es también un sistema no-centrosimétrico, por lo que emitirá SHG, por el rompimiento abrupto de los enlaces moleculares y la discontinuidad del medio en la interfase. Sin embargo, la intensidad de este efecto es pequeña (comparativamente) y suele ser despreciada.

1.10 PROPIEDADES BÁSICAS DE SISTEMAS MOLECULARES OCTOPOLARES.

Los compuestos orgánicos usados en aplicaciones de ONL son en general sistemas dipolares (tipo “rod-like”) estructuras conformadas de grupos receptores y donadores enlazados a través de un sistemas moleculares π -conjugados (sistemas “Push-Pull”) [48].

Los cromóforos isotrópicos tienen múltiples grupos receptor-donador y tienen una estructura multipolar (cuádruplo, óctuplo), cuando se trabaja con estos se usa completamente la naturaleza tensorial de $\chi^{(2)}$. Implica que se está trabajando con estructuras moleculares planas o tridimensionales. Esto permite investigar de una manera más completa la susceptibilidades de dos y tres dimensiones de $\chi^{(2)}$.

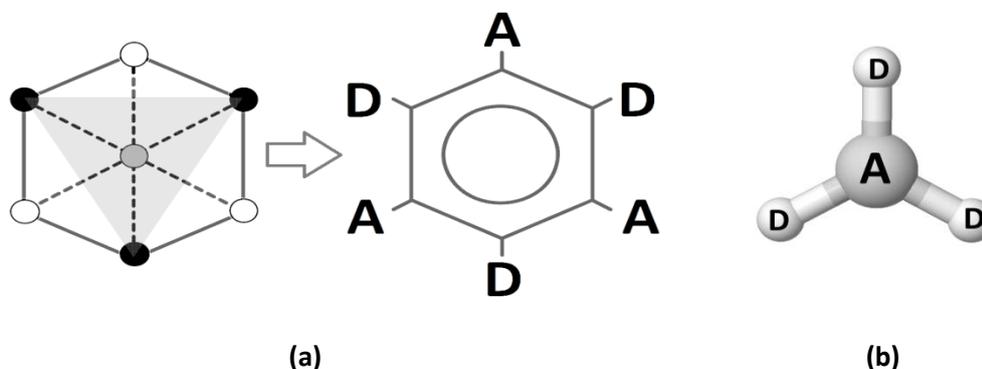


Figura 2-2 a) Esquema de la geometría del sistema visto de manera perpendicular al eje de simetría 3 del octopolo b) indica cómo se transfiere la carga de los donadores D al catión central A para el caso de la molécula orgánica del *vm*.

La estructura de moléculas octopolares en tres dimensiones puede ser tratada como un cubo con cargas alternadas en las aristas (aproximación lineal) las cuales representan los grupos donador-receptor. La distribución octopolar en dos dimensiones se puede concebir de manera simple proyectando la molécula en un plano perpendicular al eje de simetría 3 del cubo, ver [Figura2-2](#).

Los compuestos con este esquema tienen dos clases de estructuras:

- Un sistema central con electrones π mediando interacciones de carga intermolecular entre grupos en la periferia electrónicamente activos [Figura 2-2 a](#)).
- Un grupo donador o receptor ocupando una posición central en la estructura molecular. Este media la interacción en transferencia de carga molecular multipolar con tres grupos receptores o donadores a través de un sistema conjugado [Figura 2-2 b](#)) este es el caso del violeta de metilo *vm* [36].

1.11 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES NO-CENTROSIMÉTRICAS DE SISTEMAS OCTOPOLARES.

Para estructuras 2-D una red trigonal no-centrosimétrica es el resultado de la dirección de las interacciones intermoleculares entre grupos diferentes (donador-receptor) o entre grupos iguales (receptor-receptor, donador-donador).

La interacción entre grupos diferentes producen una estructura centro-simétrica que es inútil para producir los fenómenos de ONL para $x^{(2)}$, las interacciones entre grupos diferentes genera la estructura no-centrosimétrica que si produce los fenómenos ONL—esta estructura se conoce como cristal octopolar **Figura2-3**. Al interaccionar la estructura con la luz láser, los ensambles octopolares generados producirán los efectos de ONL debido a la polarización óptica*.

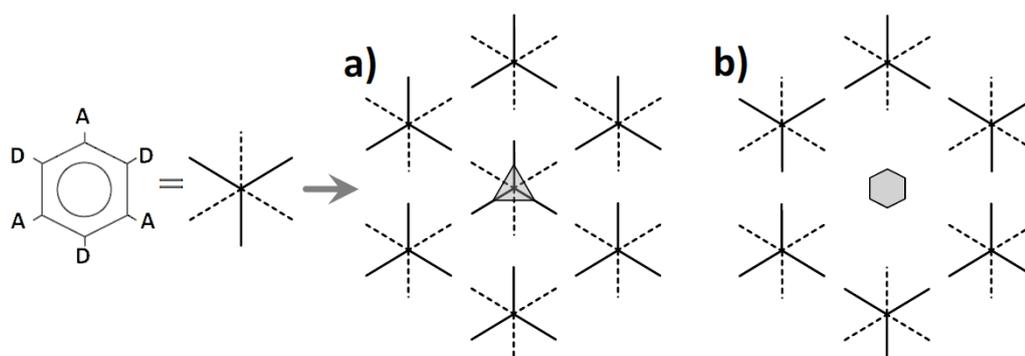


Figura2-3 Estructura de moléculas octopolares. a) Interacción entre grupos diferentes formando una red de tipo trigonal que es no-centrosimétrica; b) interacción entre grupos similares formando una red de tipo hexagonal que no es útil para producir efectos de ONL imagen cortesía de[39].

1.12 PROPIEDADES DEL SISTEMA OCTOPOLAR VIOLETA DE METILO.

En el presente trabajo, se elaboraron materiales con moléculas orgánicas a partir de violeta de metilo **vm** **Figura 2-4**; este es un tinte (Hexanethyl-p-rosaline chloride: $C_{25}H_{30}ClN_3$) usado en varias disciplinas científicas [12]. Por ejemplo, en Biología se emplea como antiséptico bacterial o reactante para pruebas bacteriales [28, 29], en Química se le usa como un estable carbo-catión en soluciones acuosas [22,30,31] y en Física como trazador fluorescente [32].

El **vm** es un cromóforo-octopolar de alta polarización que ha sido propicio para realizar experimentos de ONL, en general la mayoría de estos se han realizado fase líquida [34, 35], la ventaja de estructuras octopolares es la innecesaria estructura no-centrosimétrica (a nivel molecular).

La estructura molecular octopolar del **vm** le confiere a toda la estructura del material una alta susceptibilidad no lineal, cuyo origen es la alta cantidad de transferencia de carga intermolecular, de manera esquemática se muestra en la **Figura 2-4**. Tiene un catión (átomo de carbono cargado positivamente) al centro rodeado de grupos donadores de electrones, presenta simetría D_{3h} que implica la ausencia de simetría axial [27], pertenece al grupo de estructuras poliédricas [33] estudios cristalográficos y HRS concuerdan en que muestra una estructura parecida a una propela **Figura 2-4-b**. La molécula se puede concebir como la superposición de tres moléculas dipolares rotadas sobre un ángulo de $0^\circ, 120^\circ$ y 240° **Figura 2-4 b** así sus propiedades electrónicas pueden ser descritas por tres transportadores de carga acoplados desde el donador electrónico a la periferia del átomo cargado a través de los tres brazos de anillos de fenileno (este sistema se conoce como grupo Dimetilamino) [36].

* La simetría octopolar de la molécula facilita el crecimiento de los cristales no centrosimétricos aunque no hay una relación entre la estructura y la actividad óptica. No todas la moléculas octopolares son capaces de formar estructuras tetragonales en general forman un medio amorfo [27].

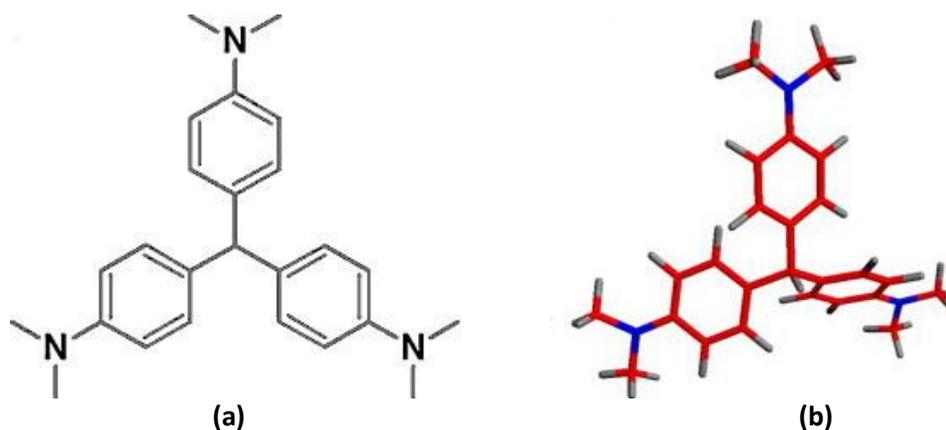


Figura2-4 Esquemas de características del vm, a) químico de estructura b) morfológico

Para estudiar las propiedades ópticas contenidas en el tensor $\chi^{(2)}$, los estudios recientes con técnica Hyper Rayleigh Scattering (HRS) para el **vm** hechos en disolución (metanol y etanol) indican que debido a sus propiedades de simetría algunas de sus componentes valen cero y también varios de sus elementos están relacionados, por lo que su estructura tensorial se simplifica. Como el **vm** tiene simetría D_3 dos de sus brazos están contenidos en un plano y el tercero no, por lo que las componentes asociadas a este brazo pueden ser diferentes de cero pero se asumen despreciables respecto a las que están en el plano, así el **vm** puede ser considerado como una molécula trigonal [36]. Esto tiene la importante consecuencia que las componentes que no son cero del tensor son: $\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yxy}$ con el eje x orientado a lo largo de los tres brazos moleculares de modo que solo se tiene un simple parámetro independiente, en estas condiciones el valor de emisión de $\chi^{(2)}$ medido experimentalmente es proporcional a la componente molecular $|\chi_{xxx}|$ [36].

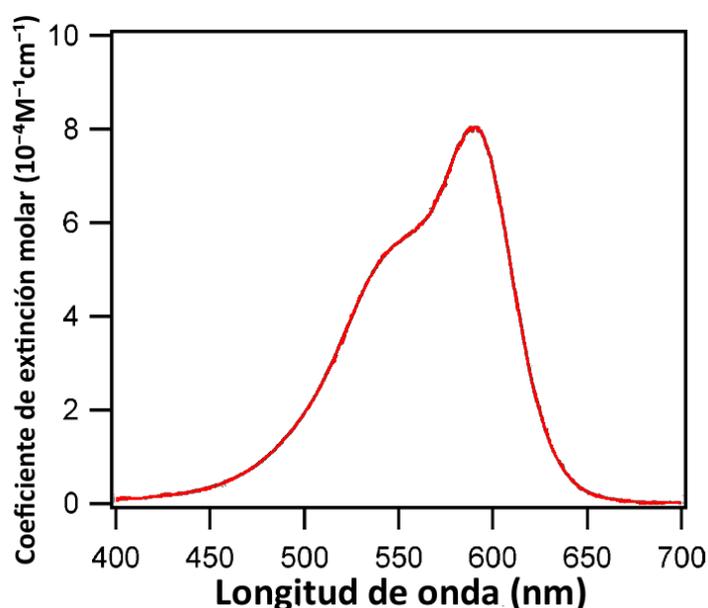


Figura2-5 Espectro de absorción del vm reportado en la literatura se muestra el máximo de absorción a 590nm y el traslapamiento de bandas 500 a 600nm [22].

Adicionalmente, presenta las siguientes características: peso molar 407.93 g/Mol, longitud de onda de absorción máxima 590 nm (en agua) [22,23, 27, 36]. El espectro de absorción se muestra en la **Figura2-5** representa dos traslapamientos de la banda de absorción en el rango de 500 a 600nm se piensa que son inducidas por el disolvente que rompe la simetría de un estado excitado degenerado mientras que la simetría del estado base se mantiene sin cambios. En disolución

acuosa el **vm** muestra un coeficiente de extinción de $80270 \pm 1140 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ en el máximo de absorción [22].

La aparición de la primera susceptibilidad NL en el **vm** es consecuencia de un fenómeno de resonancia por interacción del láser con el material [36]. Esta es originada por múltiples transiciones electrónicas en que un fotón hace una transición prohibida desde sus estado base. Los estudios realizados con HRS corroboran un perfil de resonancia molecular neto que es resultado de múltiples y específicos modos de vibración intermolecular que son consecuencia a su vez de transiciones electrónicas, se plantean que SHG en tintes como el **vm**, es producto de la resonancia de uno o dos fotones involucrados en tres estados electrónicos diferentes.

De acuerdo con [36] se afirman que la emisión de SHG es por efectos de resonancia derivados de altas energías de transición, por ejemplo, cuidadosas mediciones de luz coherente SHG fueron obtenidas de monocapas de tinte Rhodamina revelando una o dos resonancias de fotones involucradas en tres diferentes estados electrónicos. Los múltiples estados excitados son una respuesta de ONL de la molécula **vm** (y en general de los materiales orgánicos) que es debida a la absorción de dos fotones en un tercer nivel por el fenómeno de resonancia.

De manera breve, el **vm** tiene una alta simetría, una alta susceptibilidad de segundo orden, una alta y bien definida banda de absorción y está adecuadamente documentado que son condiciones para poder tener un marco de referencias en el cual trabajar. Por otro lado los estudios de ONL en este material no han sido hechos aun en estado sólido en condiciones límite de alta concentración y espesor mínimo, además de ser un material orgánico relativamente económico y de baja seguridad en su manipulación respecto a otros (por ejemplo, la Rhodamina es altamente cancerígena y requiere protocolos de laboratorio especiales para trabajar con esta), todo lo anterior lo hizo un excelente candidato para esta investigación primaria.

Capítulo 2.

Técnicas y metodologías de caracterización para los materiales.

2.1 USO DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR EN EL ESTUDIO Y DISEÑO DE MATERIALES ÓPTICOS.

En el diseño de cualquier componente óptica—como puede ser una lente o un filtro polarizador—es primordial conocer el comportamiento del material ante diferentes longitudes de onda lo cual se puede saber al obtener su espectro. Las metodologías espectroscópicas son importantes para conocer propiedades químicas, estructurales, de absorción (a nivel electrónico) de radiación en un intervalo UV-Vis-NIR (ultravioleta-visible-cercano infrarrojo) [6]. La espectroscopia de absorción UV-Vis-NIR se emplea para determinar concentración de moléculas cromóforas disueltas en líquidos [7], identificar sustancias químicas en grupos funcionales o como trazas mezcladas en agua industrial [8], así como para medir el índice de refracción —o como nuestro caso— el espesor de las muestras [11].

2.2 EL ESPECTRO UV-VIS-NIR PARA OBTENER INFORMACIÓN DE LA MUESTRA.

La espectroscopia se basa en el estudio del espectro: *“Es la forma en que interactúa la radiación electromagnética con el material, es la representación gráfica de la distribución de la intensidad de radiación electromagnética emitida o absorbida por el material en función de la longitud de onda o frecuencia de dicha radiación”* [17]. Los espectros de absorción se obtienen utilizando un espectrómetro, a través de la medición relativa de la proporción de radiación que se absorbe por el material en función de la longitud de onda de una fuente iluminadora.

De acuerdo con la teoría cuántica de la materia, los sistemas microscópicos (*e.g.* átomos o moléculas) sólo pueden estar en ciertos estados con valores específicos y discontinuos de energía conocidos como niveles de energía, la transición entre dos niveles de energía E_1 , E_2 da lugar a la emisión o absorción de radiación, cuya frecuencia viene dada por la *condición de Bohr*:

$$E_2 - E_1 = hv; \quad E_2 > E_1 \quad (2.1)$$

La [Ec.2.1](#) se considera como una *ley fundamental de la espectroscopia*, el principal objetivo de la espectroscopia es determinar los posibles estados o niveles de energía de un sistema atómico o molecular a partir de las frecuencias e intensidades de absorción o emisión medidas del espectro, la determinación de los niveles energéticos es de suma importancia ya que a partir de ellos se puede determinar la estructura interna del material.

De acuerdo con [Ec.2.1](#) la frecuencia de emisión o absorción depende únicamente de la separación entre niveles energéticos. Para un sistema molecular tendremos distintos tipos de fenómenos relacionados con las transiciones energéticas, por ejemplo: de rotación en sus moléculas, vibración debido a oscilaciones periódicas de sus átomos; energía electrónica de las posiciones medias de los electrones a los núcleos, energía de orientación de los espines electrónicos o nucleares respecto a un campo magnético entre otros.

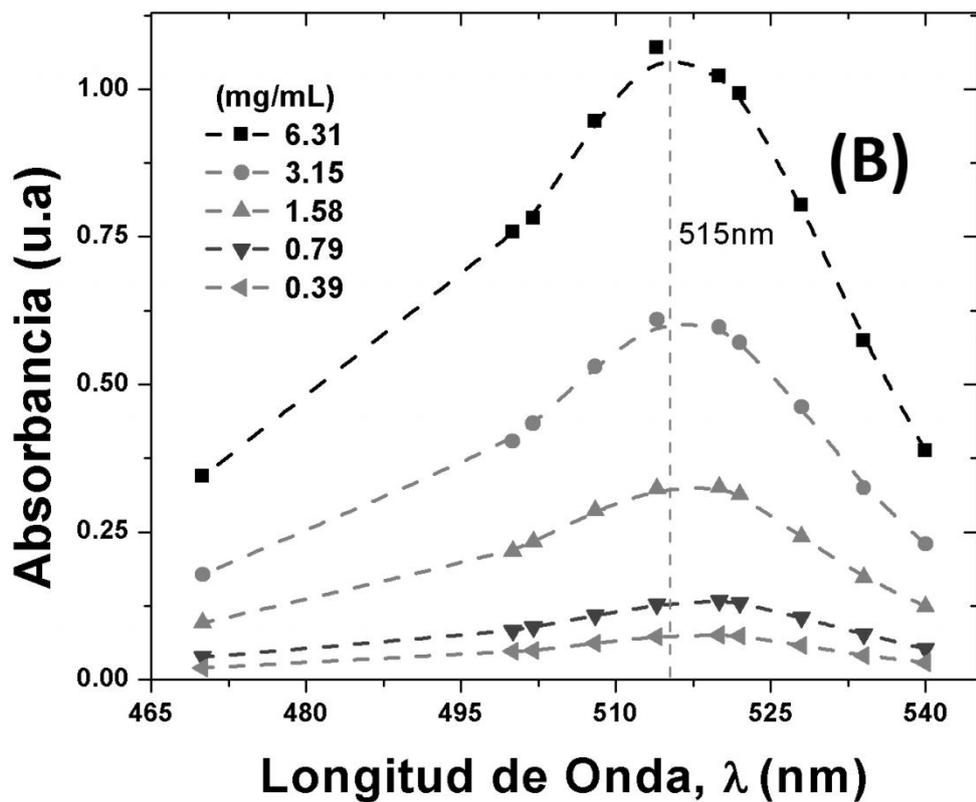
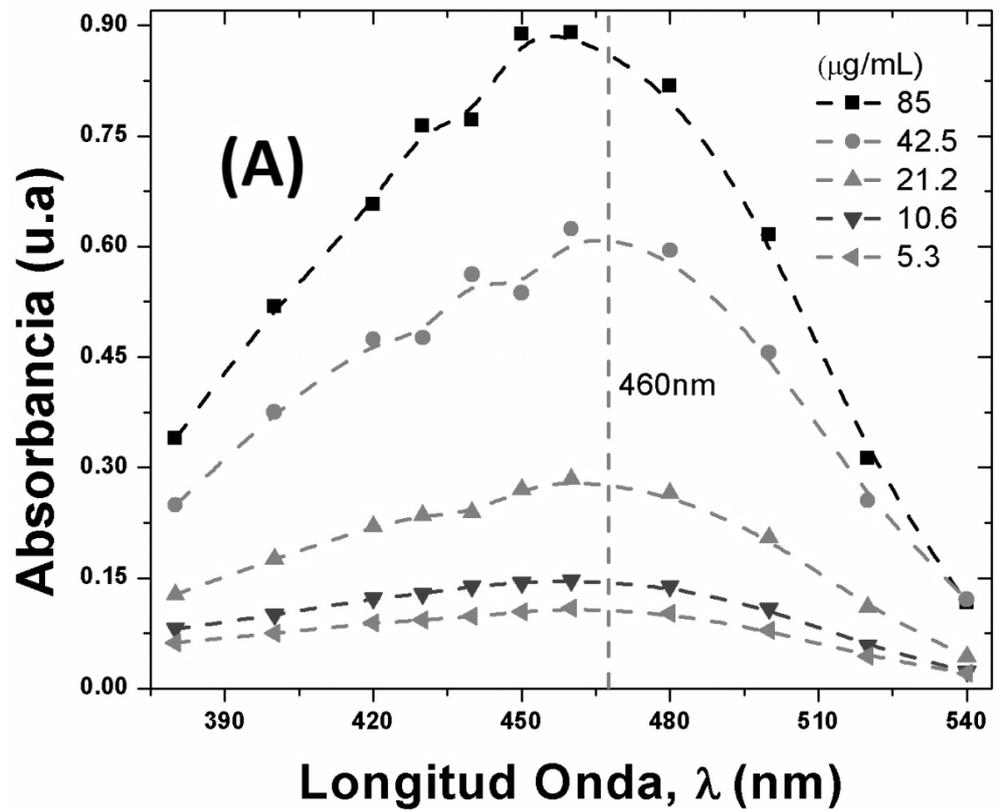


Figura2-1 Ejemplos de espectros moleculares de los picos de absorción UV-Vis para Naranja de Metilo a 460nm **(A)** y Eosina a 515nm **(B)**, en ambos casos se estudia el comportamiento de la concentración de cromóforo con respecto absorbancia.

Los distintos tipos de transición de energía en los átomos o moléculas son de distinto orden de magnitud, por lo que las transiciones en los niveles de energía dan lugar a emisión o absorción en distintas longitudes de onda* dos ejemplos de estos espectros se muestran en [Figura 2-1](#).

Los niveles energéticos de los electrones de valencia de los átomos, iones atómicos, moléculas o iones moleculares dan lugar a *espectros en la región visible y ultravioleta (UV-Vis)* en el intervalo de 10-800 nm. Tanto los espectros atómicos como los moleculares son distintos. Los espectros atómicos están formados por líneas de emisión o absorción, muy estrechas con frecuencias específicas por eso son llamados espectros de líneas; en cambio los espectros electrónicos moleculares, debido a la influencia de los niveles de vibración y rotación, presentan zonas de emisión o absorción a ciertos intervalos de frecuencia, más o menos anchos, razón por la cual se les llama *espectros de banda* (por ejemplo; para energía de vibración menor que la energía electrónica, la transición entre los niveles de vibración dan lugar a espectros infrarrojos (1-100 μ m) que son espectros de bandas ocasionados por influencia de los niveles de rotación).

De lo dicho, el estudio de un material por espectroscopia permite determinar las características energéticas, estructurales en átomos y moléculas del material. Lo cual permite relacionar con el grado de pureza de un material o los elementos constituyentes del compuesto, la concentración por muestra, las regiones de absorción (máximas y mínimas) del material, y estabilidad del material.

2.3 ESPECTRÓMETRO.

El espectroscopio es el instrumento básico en estudios de espectroscopia y está constituido por tres componentes básicos: una *fente de radiación*, el *sistema dispersor de luz* (prismas o rejillas de difracción) y un *detector*, también puede contener otros elementos ópticos para optimizar la observación espectral. La configuración y el ajuste de estos elementos estarán en función de la zona espectral y la naturaleza del fenómeno que se pretenda estudiar.

La [Figura2-2 a\)](#) muestra un modelo simple de espectroscopio, **P** el prisma como dispersor que está hecho de un material transparente a la radiación que se investiga, El sistema de enfoque lo constituyen las lentes, **L₁** y **L₂**. La primera es una lente colimadora que convierte el haz divergente de la rendija **R** en un haz paralelo mejorando eficacia del dispersor, la segunda lente enfoca sobre una superficie focal **S** los varios haces paralelos monocromáticos que vienen del dispersor. **L₂** se puede usar como lente telescópica para observación directa de espectro o poner en su lugar un sensor/transductor de intensidad óptica.

Una mejora de este sencillo espectroscopio es con un *monocromador* mostrado en la [Figura 2-2 a\)](#) el cual se logra colocando en lugar de **S** una segunda rendija; desplazando la rendija sobre la superficie focal se logra variar la longitud de onda que pasa por esta rendija de salida, o también esto se logra girando el elemento dispersor, si detrás de la rendija de salida se monta un detector adecuado el sistema es un espectrofotómetro o simplemente espectrómetro.

* Las transiciones de mayor energía ocurren en los núcleos atómicos estos producen espectros de frecuencias elevadas y menor longitud de onda, espectros de rayos gama que proporcionan información de la estructura nuclear. Los espectros asociados con los niveles energéticos de los electrones internos son de rayos X y son únicos para cada átomo.

La **Figura 2-2 b)** muestra un ejemplo de un espectrómetro común, con una red de reflexión plana (llamado montaje de Littrow [17]), haciendo girar la red **G** entorno del eje vertical que pasa por su centro, se logra que las distintas longitudes de onda pasen a través de la rendija de salida.

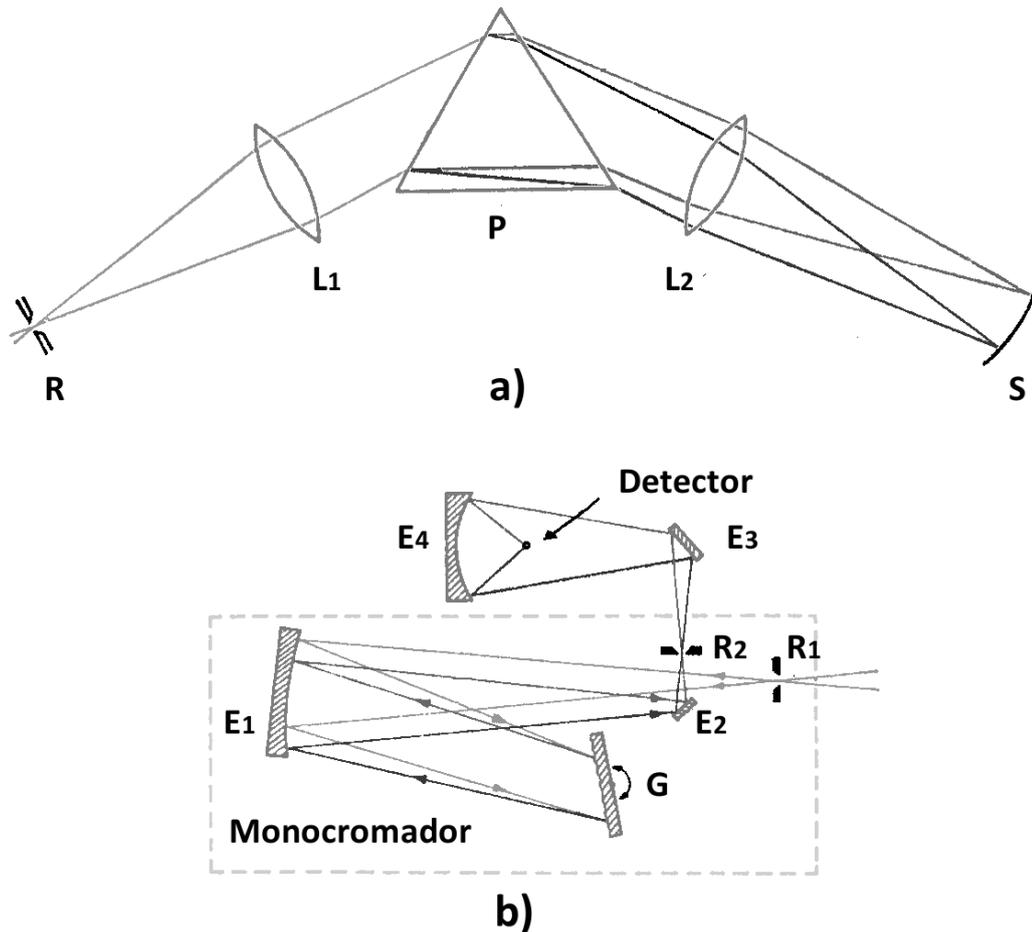


Figura 2-2 a) Esquema de espectroscopio: Vemos la rendija de entrada (**R**) la lente colimadora (**L₁**) el elemento dispersor o prisma **P** la lente de cámara (**L₂**) y la superficie focal **S**. **b)** Espectrómetro con red de reflexión plana **G** montaje de Littrow [17]. En el tenemos la rendija de entrada (**R₁**), un espejo paraboloide **E₁**; **E₂** y **E₃** espejos planos y un espejo elipsoidal **E₄**.

Para analizar espectros de emisión se enfoca sobre la rendija de entrada la luz emitida por la fuente. Se registra es espectro de absorción a la intensidad I_0 de la fuente a la longitud de onda que se requiere, luego, la muestra es colocada en el camino del rayo de luz antes de entrar en el monocromador, (o también se puede poner a la salida de este) se mide la intensidad I de la luz de salida o transmitida de la muestra a la misma longitud de onda. El espectro de absorción será la gráfica del porcentaje de transmisión o absorción en función de la longitud de onda.

En esta investigación se utilizó un espectrómetro de rayo doble (detección foto-eléctrica), este aparato hace la comparación entre las intensidades I_0 e I simultáneamente. Para esto se miden los dos rayos procedentes de la fuente luminosa; el primero atraviesa la muestra absorbente, el otro rayo se usa como referencia este, se hace pasar a través de un recipiente idéntico al que contiene la muestra comúnmente contendrá disolvente si la muestra es una disolución. Mediante un obturador alternante y un sistema óptico adecuado los dos rayos se enfocan alternativamente sobre la rendija

de entrada del monocromador. Para la longitud de onda fija el rayo que proviene de la muestra es más débil respecto al de referencia, cada uno es medido por el detector el cual produce una señal eléctrica alterna con la misma frecuencia de cada uno de los rayos.

2.4 LEY DE BEER-LAMBERT.

Otra de las leyes básicas y más utilizadas de la espectroscopia es la ley de Beer-Lamber, la cual relaciona a la absorción de la luz con la concentración y el grosor en el material. Si un flujo de luz de intensidad I_0 atraviesa una disolución isotrópica que contiene una muestra absorbente de material que se va analizar, la intensidad se atenúa en una cantidad I , la fracción que traspasa se conoce como transmitancia que se expresada como la razón [9].

$$T \equiv \frac{I}{I_0} . \quad (2.2)$$

La transmitancia en el material tiene un comportamiento exponencial decreciente conforme va penetrando en la muestra, esta es la ley de Beer [10]:

$$T(x) = e^{-\epsilon cx} \quad (2.3)$$

A ϵ se le conoce como coeficiente de extinción molar o *absorbtividad* en unidades de $(\text{g/L})^{-1}\text{cm}^{-1}$ o comúnmente en $(\text{mol/L})^{-1}\text{cm}^{-1}$, c es la concentración del material absorbente, x la longitud dada de camino óptico –del orden de 1 cm para las cubetas analíticas que contiene al material disuelto. Al producto ϵc se le conoce como constante de atenuación y determina la probabilidad de absorción del flujo de energía por unidad de volumen.

La Ec.2 3 se puede interpretar de la siguiente manera: en la materia se produce absorción parcial de la radiación que ocasiona una transición entre los niveles de energía de la sustancia poniéndola en un estado excitado y el resto de la radiación (una menor cantidad) es transmitida, ocurriendo esto conforme la radiación avanza en la muestra. Analizando la sustancia de un estado a otro se puede relacionar con la cantidad de cromóforo en la muestra, el cambio en el nivel de energía es característico de cada sustancia lo que proporciona un valor cuantitativo del absorbente en la muestra. En la práctica en lugar de Ec.2 3 se ocupa la *Absorbancia*:

$$A \equiv -\ln T = \epsilon cx . \quad (2.4)$$

Así la cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración del material absorbente. La ecuación anterior es conocida en la literatura como *la ecuación de Beer-Lambert* o simplemente ley de *Beer* [10,11].

En general, la ley de Beer se aplica en una determinada longitud de onda y con intensidades bajas de energía menores que un Joule [10]; la Ley de Beer despreja efectos de reflexión o esparcimiento de la luz incidente. Por lo regular, se aplica únicamente a sólidos y líquidos de naturaleza semi-transparente [11].

La ley de Beer se aplica en campos como son: La ingeniería láser, para estimar la absorción de diodos láser de bombeo sobre cristales, permite conocer de manera exacta la absorción de la intensidad del diodo a lo largo del cristal. En química y bioquímica se usa la absorción en soluciones

para calcular las concentraciones de la disolución. En la presente tesis se usa para obtener la absorbtividad del violeta de metilo, y el espesor promedio en recubrimiento.

2.5 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN LINEAL EN RECUBRIMIENTOS VÍA ÁNGULO DE BREWSTER.

La obtención del índice de refracción lineal n del material es importante para caracterización y el diseño de todo elemento óptico, ya que el índice proporciona información sobre la densidad óptica, el camino óptico, la velocidad de la luz utilizada en el medio y por tanto la permitividad y permeabilidad del material [9,43].

En esta tesis se usó la técnica de ángulo de Brewster que es popular y precisa para medir el índice de refracción lineal en las muestras (recubrimientos por depósito centrífugo). La técnica consiste en la rotación de la superficie de la muestra sólida a la cual se le hace incidir luz polarizada paralela (p) manteniendo fijo el plano de incidencia, durante la rotación se mide la intensidad y ángulo de reflexión de la parte reflejada. Para luz polarizada paralela hay un ángulo θ_b (ángulo de Brewster) para el cual se anula la parte reflejada. Ese ángulo satisface (de acuerdo con la ley de Snell):

$$n_t = n_i \tan \theta_B \quad (2.5)$$

En la que n_t es el índice de la muestra n_i el índice en el medio incidente, que en el caso de que sea el aire $n_i=1$ –incertidumbre de 0.02% [26] así la Ec.2.5 proporciona directamente el índice de refracción de la muestra.

Sé ha reportado [16] que la técnica no es exacta para películas delgadas en el caso de que el grosor sea de algunos nanómetros ya que si la longitud de onda de luz polarizada p es de decenas de nanómetros, la interacción electromagnética será con el aire, el material y el sustrato entonces las mediciones de la luz reflejada serán dudosas. Para este trabajo los grosores obtenidos son de unidades de micras (formato de recubrimiento) por lo que la técnica es adecuada.

2.6 ESTUDIO DE SUPERFICIE POR PERFILOMETRÍA.

La perfilometría de contacto es una técnica que permite determinar la textura de la superficie de un material. Esta técnica es apropiada para analizar superficies de películas delgadas y recubrimientos. El análisis se lleva a cabo con un perfilómetro, el cual tiene una punta de diamante móvil que se pone en contacto con la superficie de la muestra, la punta recorre la superficie de manera lineal aplicando una fuerza constante, la longitud del barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra. El barrido permite componer un perfil en escala nanométrica en el eje vertical, el sistema de medición registra los desplazamientos verticales que sufre a lo largo del recorrido de la superficie así se determinan los cambios de espesor.

Los perfilómetros actuales [24] cuentan con puntas finas (50 nm - 25 μ m) que permiten la realización de varios barridos sucesivos y paralelos, los perfiles obtenidos se pueden componer en un mapa tridimensional de la superficie con resolución nanométrica. Por lo expuesto, esta técnica es adecuada para la determinación del grosor y la observación del perfil en los recubrimientos híbridos.

2.7 ESTUDIO VISUAL DE SUPERFICIE POR MICROSCOPIA DE REFLEXIÓN.

También conocida como microscopía metalúrgica, es adecuada para materiales opacos hasta con 30 μm de espesor. Se ocupa en metales, cerámicas polímeros y una amplia gama de materiales especializados, porque la luz es capaz de regresar por reflexión difusa o especular al objetivo del microscopio. La microscopía de reflexión es utilizada principalmente en microscopia industrial especialmente en el área de semiconductores [44].

Esta técnica es adecuada para el estudio superficial de los materiales híbridos, esta es una de las caracterizaciones visuales esenciales en este tipo de materiales ya que nos permite prever efectos inesperados en las mediciones. Es ideal que los recubrimientos presenten color y opacidad homogénea en toda la superficie del sustrato, para estudios óptimos, los materiales deben exhibir defectos bien localizados, pequeños comparados con el tamaño de la muestra y del *spot* láser. En esta microscopia, las imágenes obtenidas permiten conocer la morfología de las muestras y determinar el grado de calidad en escala microscópica del material depositado.

2.8 MEDICIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD $\chi^{(2)}$ EFECTIVA A PARTIR DE FRANJAS DE MAKER.

Para obtener la magnitud de susceptibilidad efectiva $\chi^{(2)}$ es necesario que la intensidad de la luz transmitida sea óptima lo cual solo se alcanza cuando la luz en el material manifiesta el fenómeno de emparejamiento de fase (en inglés “phase matching”). El emparejamiento de fases ópticas significa igualar las velocidades de las ondas que interactúan por medio de polarización no lineal inducida (De manera teórica, la igualdad de velocidades se da por ejemplo, en haz fundamental con el haz de SHG) hay dos tipos de emparejamiento de fases, escalar y vectorial, en el primero todas las ondas que interactúan se propagan de manera colineal, en el segundo no y este caso es el que se presenta en general [27].

Por otro lado, en el método de franjas de Maker se mide la intensidad del armónico generado por una muestra en función del ángulo de incidencia del haz fundamental y se compara esta medida con la de un material estándar bien caracterizado para obtener el valor de un coeficiente de $\chi^{(2)}$ de la muestra. La intensidad de las franjas se produce debido a la dependencia angular del emparejamiento de fases Δk entre la onda fundamental y la onda de segundo armónico:

$$\Delta k = k_{\omega} - k_{2\omega} = 2\pi [2n_{\omega} \cos\theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega}] / \lambda \quad (2.6)$$

donde θ_{ω} y $\theta_{2\omega}$ son los ángulos de refracción a las dos frecuencias respectivas, la relación entre estas cantidades se esquematiza en la [Figura 2-3](#).

La intensidad de emisión de la luz transmitida depende de la longitud de coherencia L_c que también tiene dependencia con el ángulo de incidencia y está dado por:

$$L_c = \pi / \Delta k \quad (2.7)$$

Físicamente, L_c es la distancia entre máximos consecutivos de intensidad adecuada de SHG.

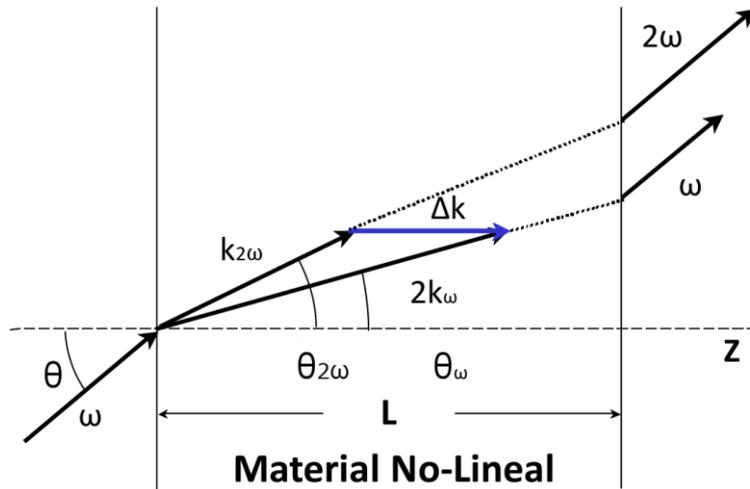


Figura 2-3 Esquema de los vectores de onda en SHG en la frontera de un medio lineal y otro no lineal, el vector de onda Δk es normal a la superficie de incidencia del haz fundamental de frecuencia ω , imagen basada en [27].

La ventaja de esta técnica es que no requiere medidas precisas de la potencia del haz fundamental y del SHG, tampoco se necesita conocer la estructura del modo de láser de bombeo ya que el efecto de los modos es el mismo en la muestra y el material de referencia siempre que se tengan las mismas circunstancias experimentales aunque, si se necesita una muestra de referencia bien caracterizada pues los resultados quedaran en términos de esta [27].

En la técnica de franjas de Maker generalmente se usan para materiales isotrópicos, cristales uniaxiales para los que la onda fundamental y el armónico son paralelos u ortogonales al eje óptico, si el materia tiene simetría (ver apéndice para más información) se puede elegir la orientación para cualquier cristal uniaxial y el haz de polarización relativo al eje óptico de tal forma que una de las componentes de $\chi^{(2)}$ puede ser aislada y medida.

Los estudios desarrollados con la técnica de franjas de Maker utilizan materiales híbridos de estructura no-centrosimétrica con gran cantidad de cargas deslocalizadas cuánticamente, las caracterizaciones documentadas se hacen en materiales semi-transparentes, semi-absorbentes de unas cuantas micras de espesor y a diferente razón de concentración.

Los recubrimientos híbridos fabricados en este trabajo se ajustan a los requerimientos de la técnica de franjas de Maker [16], pues en el **vm**, tiene estas características y se puede considerar como una molécula trigonal que forma aproximadamente una red no-centrosimétrica. Los cromóforos en las moléculas orgánicas del material híbrido interactúan fuertemente con la luz incidente además de que las transiciones electrónicas del compuesto muestran una banda de absorción bien definida, más aun el **vm** presenta un pico de absorción significativo cercano a la región $\sim 532\text{nm}$ donde se presenta la emisión de SHG.

2.9 ECUACION DE INTENSIDAD DE EMISIÓN DE SEGUNDO ARMONICO.

Asumiendo que la [Figura 2-3](#) muestra la geometría de interacción del haz de bombeo para algún material de espesor pequeño (nm o μm) con índice de refracción n y que el haz cuenta con perfil gaussiano débilmente enfocado entonces, la intensidad del SHG que describe la cantidad de irradiación de frecuencia ω que se transforma en 2ω es [16]:

$$I_{2\omega} = \left(\frac{\omega}{cn} \mathbf{x}^{(2)} I_{\omega} L \operatorname{sinc} \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \right)^2 \quad (2.8)$$

Entonces, la intensidad de SHG depende de la longitud de interacción L (espesor del material) que produce la intensidad de las franjas de Maker. Cuando $\Delta k=0$, la función sinc^2 alcanza un valor máximo para la intensidad [Figura 2-4](#), que físicamente significa que el haz fundamental y el haz de segundo armónico (SH) tienen velocidades iguales (haces en emparejamiento).

En ausencia de emparejamiento de fases, en teoría se puede optimizar la emisión de SHG ajustando la longitud de interacción a la longitud de coherencia. Para un valor arbitrario Δk la intensidad varía conforme L cambia según la [Ec.2.8](#), experimentalmente es claro cuando se rota el ángulo de incidencia del haz en la muestra. De [Ec. 2.8](#) se obtiene e.g. que dos valores máximos de la intensidad de emisión $I_{2\omega}$ se encuentran cada $2L_c$, con esta información se puede teóricamente implementar un diseño de espesor adecuado del material para medir máximos de intensidad de SHG.

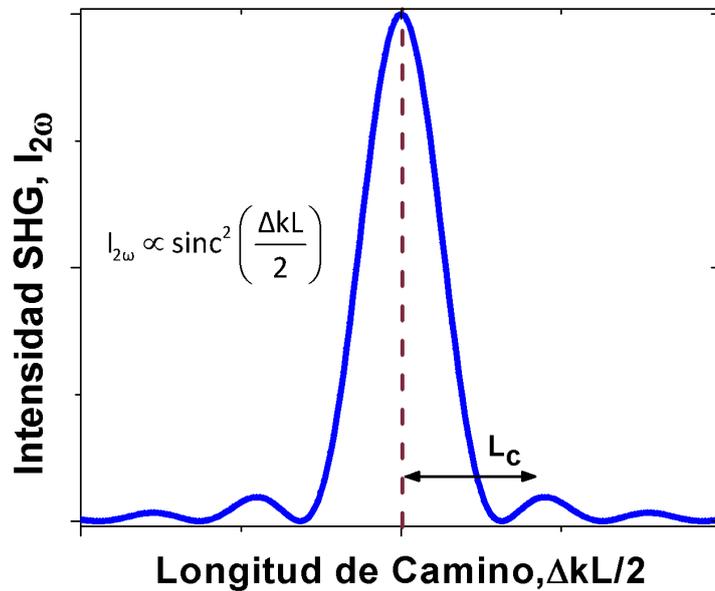


Figura 2-4 Comportamiento de la intensidad de emisión de segundo armónico conforme aumenta la longitud de interacción L , se aprecian máximos emisión para $\Delta kL=0$ y múltiplos de la longitud de coherencia L_c .

Conforme la longitud de coherencia del material no lineal va de cero a L_c la potencia de la onda fundamental se transfiere continuamente a la onda de segundo armónico, para valores de la longitud entre L_c y $2L_c$ la dirección del flujo de potencia se invierte llevando esto a una reducción de la potencia de la onda armónica y a una distancia de $2L_c$ la potencia se vuelve a invertir dando un máximo de menor intensidad.

De [Ec. 2.8](#) para la longitud L_c se tiene $\operatorname{sinc}^2(\Delta k L_c / 2) = 1$ entonces la ecuación se reduce para el material de referencia :

$$I_{2\omega}(L_{c1}) = \left(\frac{\omega}{cn_1} \mathbf{x}_1^{(2)} \right)^2 I_{\omega}^2 I_{c1}^2 (2/\pi)^2 \quad (2.9)$$

Y de modo similar para la muestra híbrida en estudio.

$$I_{2\omega}(L_{c2}) = \left(\frac{\omega}{cn_2} \mathbf{x}_2^{(2)} \right)^2 I_{\omega}^2 L_{c2}^2 (2/\pi)^2 \quad (2.10)$$

Con estas dos ecuaciones se puede obtener una relación entre las señales de los armónicos generados entre el material de referencia y la muestra híbrida.

$$\frac{I_{2\omega}(L_{c1})}{I_{2\omega}(L_{c2})} \approx \left(\frac{|\mathbf{x}_1^{(2)}| L_{c1}}{|\mathbf{x}_2^{(2)}| L_{c2}} \right)^2 \quad (2.11)$$

Y de aquí ya se puede estimar el valor de la intensidad de emisión de SHG y será válida en condiciones de índices de refracción similar tanto en frecuencia del haz fundamental como la SHG. El resultado anterior implica tener un material de referencia ampliamente caracterizado y documentado (que es el caso del cuarzo- α) entonces de la ecuación Ec. 2.11 se obtiene el valor del coeficiente del nuevo material con solo medir su L_c y medir la relación entre las intensidades.

2.10 TÉCNICA DE BARRIDO-Z PARA MEDIR ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO LINEAL.

El índice de refracción n es el parámetro más importante para caracterizar materiales ópticos, cuando hay intensa interacción del material con luz láser se genera una componente n_2 NL adicional, por lo que uno de los objetivos para la caracterización completa del material requiere determinar cómo varía el índice de refracción NL n_2 respecto a la intensidad del haz incidente.

La técnica de barrido-Z (Z-Scan) permite la medición de la absorción y del índice n_2 . Esta técnica (desarrollada en 1989 [38]) es una de las más usadas para medir variaciones en el índice de refracción y variaciones en la susceptibilidad NL de segundo y tercer orden. Estos fenómenos aparecen en el índice de refracción, provocados por el esparcimiento, cambios en la fase y en la intensidad que sufre un haz láser enfocado que se propaga en un medio NL.

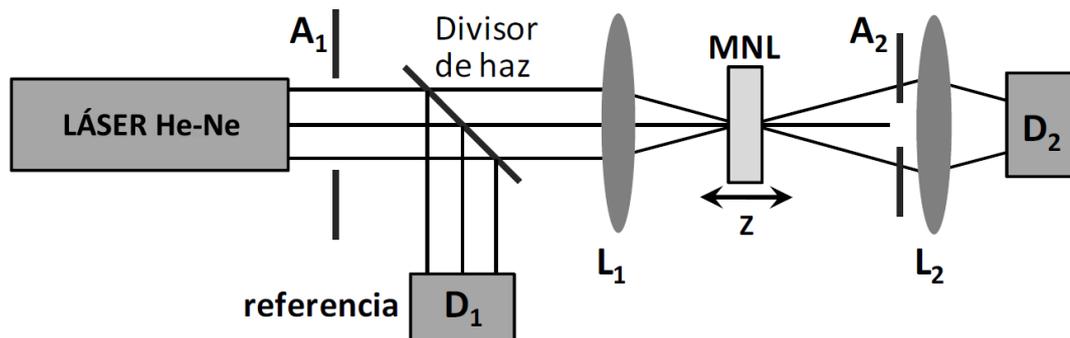


Figura 2-5 Esquema del dispositivo para hacer medidas de barrido-Z (Z-Scan), donde el material no lineal (MNL) se desplaza en la región focal, a lo largo del eje-Z, detectándose en D_2 respecto D_1 , variaciones de la transmitancia debidas a variaciones en la fase del haz.

La técnica usa un dispositivo como el de la Figura 2-5, al mover la muestra en la región focal de una lente convergente L_1 las distorsiones en el frente de onda detectadas en el plano del diaphragma A_2 varían debido a la acción NL del material (MNL) que produce cambios en la irradiancia y el frente de onda del láser, la transmitancia que pasa a través de la abertura A_2 será alterada; entonces es

posible generar una curva de transmitancia T contra z de la muestra, de esta curva y de la comparación del haz de referencia medido en D_1 se pueden extraer las magnitudes y signos de n_2 — y de manera complementaria el coeficiente de absorción NL **b**.

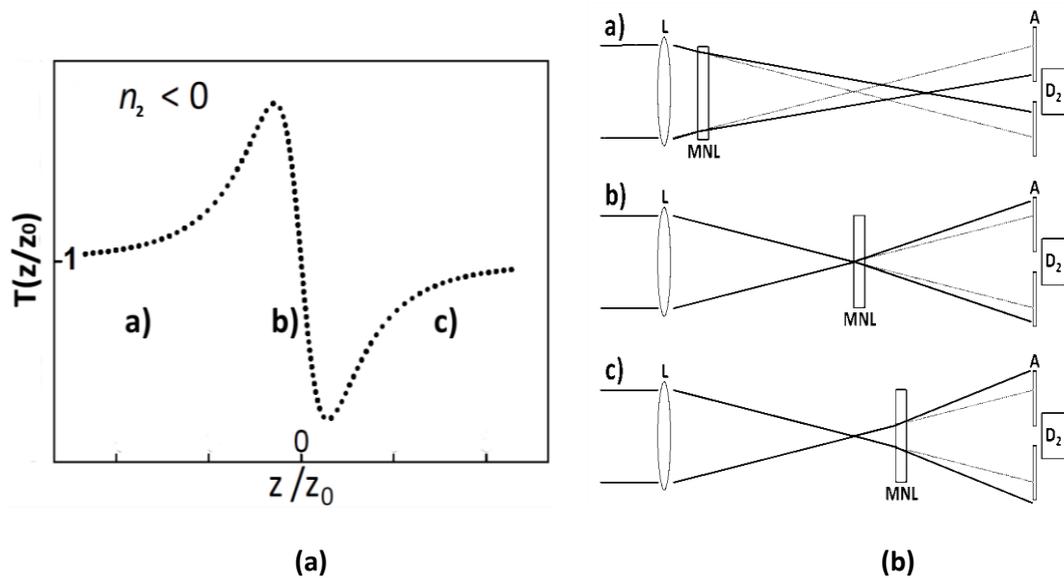


Figura 2-6 (a) Curva $T(z)$ vs z representa el comportamiento de la transmitancia en muestras con índice de refracción NL $n_2 < 0$ y **(b)** a),b),c) indican las distintas posiciones de la muestra y la transmitancia medida con el detector D_2 y el efecto de auto-desenfoco, se muestran además las líneas que seguirá la luz cuando no hay un medio NL (MNL).

La **Figura 2-6 (a)** muestra el comportamiento de la curva T vs z/z_0 donde se usa z_0 longitud de Rayleigh como constante de normalización, en un material con $n_2 < 0$ para barrido-Z desde $z < 0$ a $z > 0$ [27], si el medio está situado a distancias anteriores muy alejadas del foco de la lente ($z \rightarrow -\infty$) la irradiancia es muy tenue sobre este entonces los efectos de la refracción NL son despreciables, la razón entre intensidades medias de los detectores (D_2/D_1) es constante.

Luego si $z < 0$ y el material está cerca de la región focal la irradiancia aumenta y habrá refracción NL; el haz convergente que proviene de la lente diverge por acción del efecto NL del material y habrá un aumento de la transmitancia a través de la abertura A_2 debido a que el punto focal es desplazado a una posición más próxima de la abertura del diafragma, la razón de intensidades en D_2/D_1 aumenta dando forma a la curva T contra z , conforme el material se traslada, se alcanza un máximo y comienza a decrecer hasta alcanzar el valor constante en el punto focal $z=0$ **Figura2-6 b)**, al cruzar este punto la divergencia se incrementa ocasionando que la transmitancia decrezca.

Cuando $z > 0$ la transmitancia continua decreciendo debido a la divergencia y a efecto de auto-desenfoco, se alcanza un mínimo y el efecto auto-divergente desaparece conforme la muestra se aleja de la región focal entonces habrá un aumento de la transmitancia a través de la abertura ya que el haz diverge menos. Finalmente, cuando la muestra está muy alejada positivamente de la región focal ($z \rightarrow +\infty$) se están en condiciones similares que al inicio del barrido, la refracción NL es despreciable y la razón D_2/D_1 es constante **Figura2-6 c)**. De manera resumida, en este efecto el material MNL se comporta esencialmente como una lente negativa.

2.11 SENSIBILIDAD DE LA TÉCNICA DE BARRIDO.

La sensibilidad del método es debida a la abertura A_2 , las dimensiones de la abertura limitan la cantidad de luz que puede detectarse en D_2 , para un material NL con $n_2 < 0$ el haz que emerge del medio experimenta divergencia en mayor o menor grado dependiendo de la posición de la muestra respecto a la región focal—este es un fenómeno llamado efecto auto-divergente.

Otras variables en las que se debe tener control son: la longitud de onda para los valores buscados para la $x^{(2)}$ característica del material, la longitud focal de la lente que depende del grosor del medio en estudio, esta debe ser adecuada para realizar el barrido con la muestra enfocada a este grosor el enfoque está caracterizado por la longitud de Rayleigh:

$$z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda \quad (2.12)$$

La cual describe la región en la cual el haz está enfocado, aquí ω_0^2 es el tamaño del radio de la mancha del haz enfocado (*spot* del haz), por ejemplo, en haz gaussiano es el radio de la cintura del haz (que depende de la distancia focal de la lente).

De manera estándar los experimentos de barrido-Z se hacen con láseres de haz gaussiano, aquí la transmitancia del barrido-z normalizada se modela con la siguiente ecuación.

$$T(z) = \frac{T_{A_1}}{sT_{A_2}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_{\alpha}(\Delta\phi(t))dt}{s \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt} \quad (2.13)$$

Donde $P_{\alpha}(\Delta\phi(t))$ es la densidad de energía del haz transmitido a través de la abertura A_2 (régimen de campo lejano) con una variación de fase de campo eléctrico $\Delta\phi(t) = \Delta\phi_0(t, z)\exp(-2r^2/\omega^2(s))$ (en general se modela de manera numérica), $P_i(t)$ es la energía total detectada en A_1 y s , es llamado factor de transmitancia y se ajusta en términos del tamaño de la abertura y esta descrito por la siguiente ecuación:

$$s = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2) \quad (2.14)$$

Donde r_a es el radio de la abertura A_2 , ω_a es el radio del haz láser en el plano de la abertura, la sensibilidad del dispositivos está representada por este factor y determinara las variaciones en la transmitancia por ejemplo; para $s \approx 1$ no se detectan efectos refractivos en D_2 (sin importar la posición de la muestra [27]). Para valores de $s < 1$ en D_2 se detectan las curvas de transmitancia (pico-valle), por tanto cuando se ajusta el dispositivo experimental es necesario encontrar el tamaño óptimo de s para que se registren de manera eficiente la transmitancia para la muestra.

Después de un barrido óptimo, se puede medir la diferencia de pico valle, a partir de la ecuación experimental [27]:

$$\Delta T_{pv} = T_p - T_v = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (2.15)$$

$$\Delta\phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff} \quad (2.16)$$

Donde I_0 es la irradiancia del láser, L_{eff} es la longitud efectiva o espesor de la muestra $k = n\omega/c$ y n es el índice de refracción lineal del material.

La Ec 2.15 es adecuada para valores de fase $|\Delta\phi_0| < \pi$ a partir de esta ecuación se puede obtener la magnitud de n_2 midiendo directamente de la curva experimental ΔT_{pv} y usando los parámetros conocidos de s , L_{eff} y λ del láser. Valores usados de s en experimentos van de 0.1 a 0.5 [27].

Los datos de transmitancia obtenidos del barrido-Z pueden ser contrastados con el modelo teórico siguiente [38]:

$$T \approx 1 + \frac{4x\Delta\phi_0}{(1+x^2)(9+x^2)} - \frac{2(x^2+3)\Delta\psi}{(1+x^2)(9+x^2)} \quad (2.17)$$

Que representa la curva de transmitancia normalizada $z/z_0 = x$ con z_0 la longitud de Rayleigh y z la posición de la muestra. En Ec. 2.17 el primer término describe una constante de normalización el segundo término corresponde al desfaseamiento no lineal de refracción y el tercero al desfaseamiento debido a absorción no lineal.

$$\Delta\psi = \frac{bI_0L_{eff}}{2} \quad (2.18)$$

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L_s)}{\alpha} \quad (2.19)$$

En la Ec. 2.18 I_0 , λ son la intensidad, longitud de onda del láser de esta se puede obtener el coeficiente de absorción NL b . Explícitamente L_{eff} está dada en la ecuación Ec. 2.19 en la que α es el coeficiente de absorción lineal. El desarrollo de todas estas ecuaciones se pueden consultar en la literatura [39, 40, 41].

Finalmente, en la técnica de barrido-Z se usa un haz de prueba por lo que la implementación del arreglo experimental es más sencilla (ocupa pocas componentes ópticas respecto a otras técnicas). En este caso, lo más complejo es el análisis del modelo teórico-numérico de las mediciones de propagación óptica. La técnica es muy sensible para medir magnitud y signo de n_2 , así como el coeficiente de absorción b ; además de ser sensible a defectos puntuales en el material, requiere alineamiento fino en todo el proceso de medición.

Capítulo 3

Obtención de Muestras y Métodos de Caracterización.

En este capítulo se describe los métodos experimentales e instrumentación involucrada en la elaboración de las muestras base de violeta de metilo (**vm**), estas se fabrican bajo las restricciones de la teoría descrita en las secciones 2.2, 2.3 y 2.4, fue conveniente usar microscopía de reflexión, espectroscopia y ley de Beer como herramienta base para comenzar la caracterización en materiales híbridos **vm**/sonogel por ejemplo, se puede determinar el grosor de los materiales fabricados a partir de la ecuación Ec. 2.4 una vez que se conoce el coeficiente de extinción molar ϵ . Las muestras elaboradas fueron adecuadas a la metodología de acuerdo la información documentada, ya que eran disoluciones o solidos transparentes con concentraciones de decimos de gramo a millonésimos.

3.1 METODOLOGÍA PARA OBTENER EL COEFICIENTE DE ABSORBTIVIDAD ÓPTICA DEL VIOLETA DE METILO.

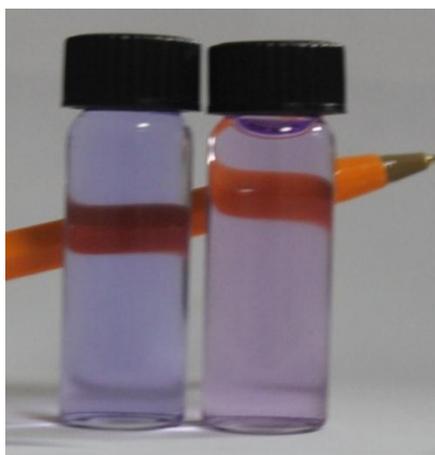


Figura3- 1 Fotografía de las muestras en disolución de **vm** y agua tridestilada en frascos de 7mL usadas en el espectrómetro se observa un bolígrafo como referencia dimensional.

Se desarrolló un procedimiento experimental para obtener el coeficiente de absorbtividad óptica o extinción molar ϵ para muestras en disolución de **vm** en agua tridestilada, se usaron frascos de vidrio con capacidad 7 ± 0.1 mL y una muestra de 160 ± 0.5 μg de **vm** (Cristal Violeta de Sigma–Aldrich: C3886, purity $\geq 90\%$, MWt: $407.98 \text{ g mol}^{-1}$) medida en balanza analítica (Sartorius mecatronics). La muestra se disolvió en uno de los frascos (se etiquetó frasco P) con agua tridestilada; con esto se genera una concentración $22.86 \pm 0.33 \mu\text{g/mL}$. A continuación la disolución P se analiza en el espectrómetro para determina su espectro de absorción (espectrómetro de doble haz Shimadzu-260 UV-Vis); la concentración anterior es demasiado alta para ser detectada por él espectrómetro. Por lo que a continuación de P se extrajo 1 ± 0.05 mL (se recomienda otra pipeta de 1mL) que se depositó en un segundo frasco vacío; enseguida a este se le agrega agua hasta completar 7 ± 0.1 mL esto reduce la concentración del **vm** a $3.27 \pm 0.047 \mu\text{g/mL}$ –el manejo de errores se hizo de acuerdo con las referencias [20,21]. Con esta concentración el espectro de absorción ya es registrado por el espectrómetro entonces con esta referencia de P se extraen más porciones

menores de 1mL: 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 y 0.1 mL colocando cada extracción en frascos independientes y rellenando en cada caso con agua tridestilada.

Luego, teniendo elaboradas las cinco muestras de distinta concentración se prosiguió a analizar su espectro de absorción esto se hizo colocando uno por uno los frascos dentro de la cámara del espectrómetro, de la muestra más a la menos concentrada. La [Figura3-1](#) muestra dos ejemplos de los frascos con disoluciones usados.

3.2 FABRICACIÓN DE MUESTRAS APARTIR DE SONOGEL.

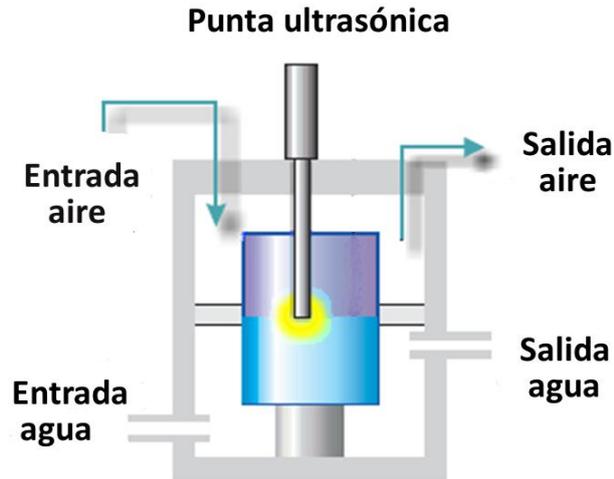


Figura3-2 Esquema de la cámara de reacción; donde se coloca la mezcla de agua tridestilada y TEOS a la que se le aplica el proceso ultrasónico, imagen basada en [16].

En la preparación del sonogel se mezcló 25 ± 0.1 mL de tetraetóxido (TEOS 99 % puro) y 25 ± 0.1 mL de agua tridestilada, los cuales, se depositaron en un vaso de precipitados (vidrio Pyrex); los dos reactivos son insolubles, ya que se observa una interfase entre ambas sustancias.

El vaso con la mezcla, es colocado en una cámara de reacción [Figura 3-2](#) la cual, se encuentra a una temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se mantiene por un sistema de enfriamiento de agua circulante, sobre la interfase de la mezcla (TEOS/ H_2O) se coloca la punta plana del dispositivo generador de pulsos ultrasónicos (Cole-Parmer-CPX) que sirve para estimular la hidrólisis en la mezcla por efecto de cavitación acústica.

La mezcla se irradia con las ondas ultrasónicas a 60 Hz - 180 W ($\sim 3.2\text{ W/cm}^3$); gracias al sistema de enfriamiento, ésta prácticamente se mantiene estable y muy próxima ($\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) a los $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4], por lo que, se evita la evaporación, debido al calentamiento de las sustancias por el proceso ultrasónico, el proceso de sonicación se realiza en condiciones de $\sim 0.8\text{ atm}$ (presión D.F.) de aire estático.

Durante el proceso de síntesis, la irradiación ultrasónica se mantiene (de manera intermitente y automatizada: encendiendo y apagando del generador a intervalos de 5 s) con tiempo efectivo de 1.5 h. Al final de este proceso, se deja reposar la muestra por 24 h, al cabo de las cuales, se observa en la mezcla la separación de dos fases: una superior que es debida a una parte del TEOS que no reaccionó y otra inferior que es la parte hidrolizada con la que se fabrica el vidrio de sonogel el volumen útil recuperado es de $\sim 24\text{ mL}$ —La parte que no reaccionó, es desechada en recipiente por medio del programa Universitario del Medio Ambiente, (PUMA) y la otra se puede usar para la

manufacturar de los materiales inmediatamente o se puede conservar en refrigeración hasta 10 días para usarla en otro momento antes de la vitrificación.

Para la fabricación de muestras de sonogel, el coloide sintetizado se deposita con una pipeta en moldes de teflón (2 mL). En el caso de fabricación de monolitos, se deja reposar por 15 días, o un par de gotas sobre un sustrato, con uno o dos días si se requiere recubrimiento; este tiempo de vitrificación transcurre en ambos a la atmósfera de laboratorio y a temperatura de ~ 20 °C. Con este método, el material seco obtenido, tiene una porosidad reportada aproximada $500 \text{ m}^2/\text{gr}$ [4, 5], lo que permite pensar que existe suficiente espacio para dispersar los cromóforos en la matriz vítrea.



Figura 3-3 Monolitos de sonogel de alta transparencia obtenidos de molde cilíndrico comparados en tamaño con una moneda de 10 centavos. La separación entre las líneas es de 5mm fotografía cortesía [16].

En la [Figura3-3](#) se muestran algunas muestras de referencia de sonogel puro, (obtenidos por el proceso antes mencionado) comparados con una moneda de 10 centavos, estos se hicieron en un molde de teflón (que evita que el gel se adhiriera al molde) cilíndrico con capacidad por muestra de 2 mL. El resultado final es un material de alta pureza óptica y adecuado soporte mecánico para cromóforos, obtenido a temperatura ambiente.

3.3 ELABORACIÓN Y SELECCIÓN DEL FORMATO DE LAS MUESTRA PARA LAS CARACTERIZACIONES.

En este punto, es importante establecer que el formato más conveniente en esta investigación, para medir efectos de óptica lineal y ONL son el de película delgada* o de recubrimiento [18]. Debido a que el material híbrido en bulto o monolito presenta más absorción y esparcimiento de la luz debido a su contenido de multidominios [4]—más aun cuando él **vm** en alta concentración es combinado con el sonogel, hacer medidas de transmisión de la luz láser a través del formato en bulto resultan muy tenues o nulas [Figura3-4](#). Además, ya sea en película delgada o recubrimiento, en estos formatos se reduce el número de variables a considerar (hay menos dimensiones) y se reduce la cantidad de material, la energía de excitación y su tamaño es ideal para ser usados en prototipos fotónicos.

* Cuando se trabaja con un material de espesor similar a la longitud de onda a la cual se estudia se dice que el material es una película delgada, en el caso de luz visible (390 a 780nm) y luz infrarroja (1064nm) el espesor debe ser menor a $10\mu\text{m}$.

Es por estas ventajas que se decidió que el formato de trabajo en la elaboración de las muestras fuera en recubrimiento, luego se continuo con la elaboración de las muestras.

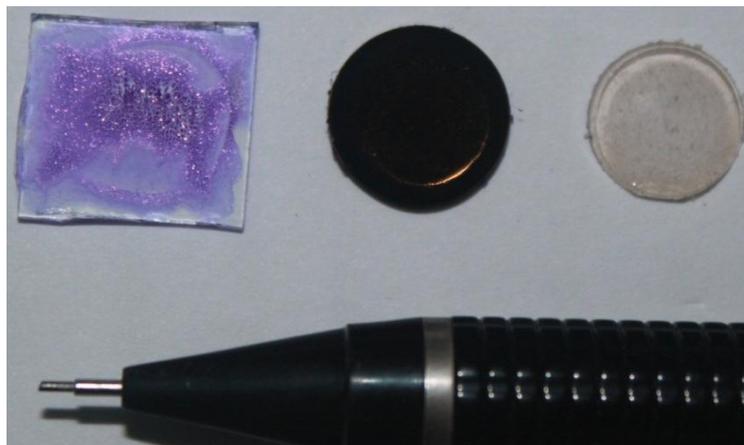


Figura 3-4 La fotografía presenta tres muestras: un recubrimiento de **vm** en alta concentración, un monolito de **vm/sonogel** a la misma concentración y un monolito de sonogel puro además de la punta de un lapicero como referencia dimensional.

Se preparó 25 mL de sonogel de acuerdo al metodología descrita en la sección 3.2, se tomó una pequeña porción del vaso con una micropipeta se depositó dos gotas en un sustrato de vidrio (Pyrex) extendiendo estas con la punta de la micropipeta. La primera muestra fue usada como referencia para contrastar con las saturadas. La porción se tomó del fondo del vaso donde está la parte de sonogel más hidrolizada y más densa generada por el proceso ultrasónico.

Luego 4 ± 0.1 mL de sonogel y 2640 ± 0.5 μg de **vm** fueron mezclados en un frasco de 7 ± 0.1 mL para obtener la disolución principal (P), en estas condiciones el material se considera altamente saturado comparado con las muestras en disolución en agua (~ 16.5 veces) se procuró que el **vm** se incorporara al sonogel lo mejor posible verificando por observación que no quedarán grumos del **vm** sin disolver en el sol con ello se garantiza que estamos en el límite de la saturación.

La mezcla P de alta concentración 660 ± 16.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, fue usada para obtener otras tres soluciones saturadas, de P se tomaron 0.4, 0.3, 0.2 mL usando otra pipeta de $1 \text{ mL} \pm 0.05 \text{ mL}$ y se depositó cada extracción en frascos de 7 mL y se mezclaron 4 ± 0.1 mL de sonogel puro. En cada caso agitó cada uno de los frascos para homogenizar el **vm** en la mezcla.

Se extrajo de cada frasco un par de gotas para la manufactura por pares (con el fin de tener repuestos de cada recubrimiento) esto se hizo por depósito de las gotas sobre el sustrato de vidrio y extendiendo las gotas con la punta de micropipeta. Se depositaron dos gotas por sustrato de vidrio.

Los diez recubrimientos incluyendo dos de sonogel puro se pusieron a secar a temperatura ambiente del laboratorio (~ 20 °C) y se cubrieron de la luz metiéndolos en un recipiente de cartón. Las disoluciones sobrantes en los frascos se guardan y se mantiene en refrigeración a 5 °C para retardar el proceso de vitrificación, así el material sobrante puede seguirse usando para elaborar más recubrimientos —Es interesante comentar que, luego de estar las disoluciones en refrigeración (~ 5 °C) dos días al sacarlas se observó que ya exhiben el fenómeno de gelación (policondensación) que se aprecia cualitativamente un aumento de su viscosidad, el aumento no fue el mismo en cada

muestra y era mayor en la muestra de sonogel (~2 mL) puro y menor en la más concentrada (660 µg/mL), al parecer el grado de gelación dependerá de la cantidad de dopante en la muestra. Se decidió manufacturar más recubrimientos para ver si esta propiedad mejoraba su calidad.

Al cabo de 48 horas todos los recubrimientos están secos. Se observa que todas muestran el característico y uniforme tono violeta a simple vista exhiben múltiples fracturas que se debe a la evaporación del TEOS a temperatura ambiente, además de ser muy frágiles al contacto por lo cual se debe tener cuidado con su manipulación (tanto las que se elaboraron dos días antes y dos días después tienen las mismas características).

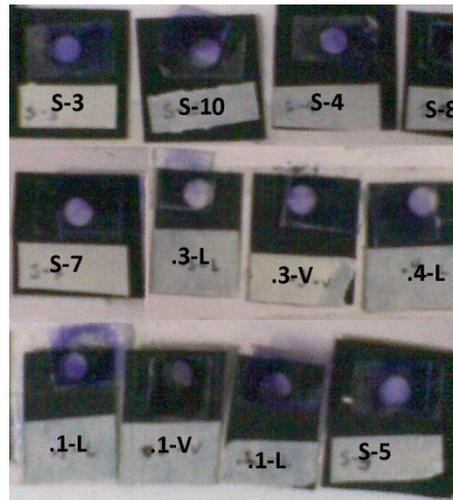


Figura 3-5 Ejemplos de algunos recubrimientos híbridos vm /sonogel, en soportes, etiquetados y listos para ser analizados en espectrómetro. Las etiquetas son distintas debido a que las muestras son de distinto día de fabricación concentración y método.

De manera inicial, se optó usar aquellas que cualitativamente presentaran menor cantidad de fracturas o con suficiente área superficial para los estudios de espectroscopía. Una vez seleccionadas las mejores (la mejor muestra no dependió del día de la elaboración se obtuvieron diez de veintiocho) se fijaron a soportes de cartoncillo (2 cm x2 cm) provistos de un orificio de ~0.5mm diámetro. El soporte permite la cómoda manipulación de los recubrimientos y el orificio permite delimitar la zona por la cual pasara el haz de luz del espectrómetro. La [Figura 3-5](#) muestra los recubrimientos sobre sustratos de vidrio adheridos a los cartoncillos etiquetados y listos para analizarlas en el espectrómetro. El análisis espectroscópico fue hecho siguiendo el mismo método del análisis UV-Vis en la sección 3.2. Se colocó cada una de las diez muestras en el espectrómetro y se hizo un escaneo para obtener su espectro respectivo.

3.4 ELABORACIÓN DE RECUBRIMENTOS POR MÉTODO DEPÓSITO CENTRÍFUGO.

Se implementó el método por depósito centrífugo (conocido popularmente como “spin-coating”) para la manufactura de recubrimientos de alta concentración (660 µg/mL) y generar materiales de espesor más homogéneo comparado con el método anterior, esto es importante de acuerdo a los objetivos de la tesis pues permitirá verificar si se pueden obtener espesores aun menores.

La técnica consiste en dispersar gotas de la disolución en la superficie de un sustrato en rotación; el líquido en la sustrato gira a velocidad fija (entre 300-4000 rpm) una parte de este sale expulsado

por la fuerza centrípeta y otra queda adherido a la superficie, a consecuencia de la tensión superficial del líquido, la tensión retrae al líquido hasta adquirir su grosor final de entre 100 nm y 200 μm [4].

Esta técnica tiene varias ventajas como son: fácil implementación en el laboratorio, rápida fabricación de materiales delgados, las superficies a cubrir son pequeñas (de máximo 5 cm^2 [19]). Tiene como desventajas que el 90 % del material se pierde en el proceso de recubrimiento, la calidad del recubrimiento depende de la velocidad, el tiempo de giro la tensión superficial y grado de viscosidad; para cada dispersión de la disolución sobre el sustrato en movimiento se deben ensayar empíricamente (se hacen varias dispersiones) para obtener las mejores condiciones de depósito con ello se consigue un recubrimiento homogéneo con alto contenido de cromóforo que es adecuado para caracterización [16]. Usando el sistema de depósito centrífugo se elaboraron recubrimientos a partir de la disolución de alta concentración P (660 $\mu\text{g}/\text{mL}$) descrita en la sección 3.3, esta se dispersó sobre sustrato de vidrio pyrex y luego de estar secas, se obtuvo los espectros de absorción siguiendo la misma metodología e instrumentación descritas en 3.3.

3.5 ESTUDIO DE MICROSCOPIA DE REFLEXIÓN EN LOS RECUBRIMIENTOS.

El estudio de microscopia de reflexión se llevó a cabo mediante un microscopio digital (HW10X1000, TTS-Unlimited) el cual cuenta con una cámara CCD montada en su ocular. La platina donde se colocan las muestras puede ser trasladada en ambas direcciones x-y, el objetivo puede ser enfocado sobre la muestra de manera gruesa o fina por medio de una perilla que le permite al objetivo subir y bajar, el microscopio ilumina las muestras con luz de lámpara de tungsteno. El sistema se ajustó para obtener imágenes claras de estas muestras a una amplificación de 1000x.

Esencialmente lo que se hizo fue observar con el microscopio la morfología de los materiales híbridos con el objetivo de localizar imperfecciones (inhomogeneidades del vm , fracturas y elementos contaminantes en cada muestra) significativas que pudieran afectar las medidas ópticas lineales y no-lineales de transmisión, reflexión y emisión posteriores. El estudio visual da cuenta de la calidad superficial de los materiales híbridos fabricados con esta metodología.

3.6 ESTUDIO DE PERFILOMETRÍA EN LOS RECUBRIMIENTOS.

Se hizo un estudio del perfil de las imperfecciones por medio de un perfilómetro (Sloan, DektakMod. IIA), para este estudio se usaron muestras híbridas y sonogel puras fabricadas por el método de spin-coating. Se usaron estas porque de las que se fabricaron son las que muestran una apariencia más homogénea, uniforme y presentan menos fracturas de acuerdo al estudio de microscopía.

El procedimiento de análisis se hizo de la siguiente manera para cada muestra: se seleccionó la zona a analizar con un aro delimitador ($\sim 0.5\text{mm}$ diámetro) y luego la muestra fue colocada en la platina del perfilómetro, —la platina cuenta con dos tornillos para desplazamiento horizontal y vertical, que permiten hacer reajustes finos de ser necesario sobre la zona que fue seleccionada de la muestra, a continuación se puso en marcha la aguja para hacer el barrido —el sistema es automatizado por lo que el experimentador solo interviene en la colocación de la muestra y la selección de zona. El perfilómetro tiene una pantalla [Figura 3-6](#) en la cual se observó la

construcción del perfil de la muestra conforme se recorría la aguja sobre la superficie—este perfilómetro puede rayar superficies suaves en el proceso de barrido. Así al requerir más mediciones se seleccionaron otras zonas.



Figura 3-6 Se muestra el perfilómetro usado para el estudio, cuenta con una pantalla para observar el perfil generado y controles para tomar medidas de la distancia sobre puntos del perfil (1), la muestra se colocó sobre la platina para el barrido lineal con la aguja (2).

Terminado el barrido se mostró sobre la pantalla el perfil completo de la zona seleccionada, el teclado del perfilómetro permite ajustar dos cursores y un sistema de referencias con lo cual se pudo obtener medidas precisas de las distancias de puntos seleccionados sobre el perfil. En cada perfil se identificó los puntos de borde del recubrimiento y se midió con ayuda de los cursores el grosor.

3.7 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN LINEAL EN LOS RECUBRIMIENTOS POR ÁNGULO DE BREWSTER.

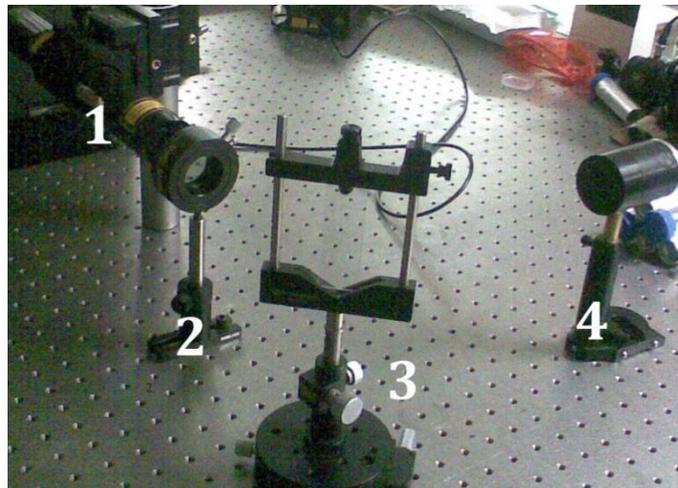


Figura 3-7 Dispositivo usado en la determinación del índice de refracción por la técnica de ángulo de Brewster. 1) láser de helio neón 600nm, 2) placa polaroid, 3) porta muestras rotatorio con sustrato de vidrio, 4) detector del haz reflejado.

La [Figura 3-7](#) muestra el arreglo usado para medir el ángulo de Brewster en las muestras, este cuenta con un láser He-Ne (no polarizado a $\lambda=543.5\text{nm}$), una placa polaroid y un porta muestras que puede rotar sobre su eje (graduado en grados) integrado además un potenciómetro como detector para las medidas de reflectancia (Newport Mod.1815), inicialmente se midió el ángulo de Brewster para el sustrato de vidrio para tener una referencia.

Se colocó el sustrato en el porta muestras como se ve en [Figura 3-7](#) y se le hizo incidir sobre la superficie luz polarizada perpendicular (configuración S), luego con el detector se midió la reflectancia; se varió el ángulo de reflexión entre 0 y 90° rotando el porta muestras para localizar el ángulo de intensidad mínima. Donde se localizó el mínimo se identificó como el ángulo de Brewster. Luego se retiró el sustrato y se colocó en su lugar una de las muestras fabricadas por el método de depósito centrifugo y se repitió el procedimiento antes mencionado, este proceso se hizo hasta completar cuatro muestras.

3.8 MEDICIÓN DE EMISIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO ÓPTICO EN LOS RECUBRIMIENTOS.

Para obtener mediciones de SHG en las muestra híbridas **vm**/sonogel se siguió un método basado en la técnica de franjas de Maker que ha sido descrita en la sección 2.8. Se utilizó una cuña de cuarzo- α cortada en dirección d_{11} como material de referencia para calibración (la cual es una referencia popular en trabajos de SHG) [39]. Se usó un arreglo experimental como al esquema mostrado en la [Figura 3-8](#). En este se presenta un láser pulsado Nd:YAG (surelite-II de Continuum) que emite en una longitud de onda de 1064 nm (ω) con pulsos de nanosegundos (~ 20 ns) y con una tasa de repetición de 10 Hz. El haz pulsado atraviesa filtros de densidad neutra para controlar la intensidad evitando el daño en las muestras irradiadas. Un filtro pasa altos permite la transmisión de la radiación infrarroja, el cual asegura que solamente la radiación coherente a 1064 nm sea usada durante los experimentos, previniendo la detección de luz incoherente (producida por la lámpara de excitación del cristal de Nd: YAG). Un divisor de haz envía una pequeña parte del haz láser hacia un foto-detector (diodo-PIN), el cual dispara la señal de adquisición de un osciloscopio digital.

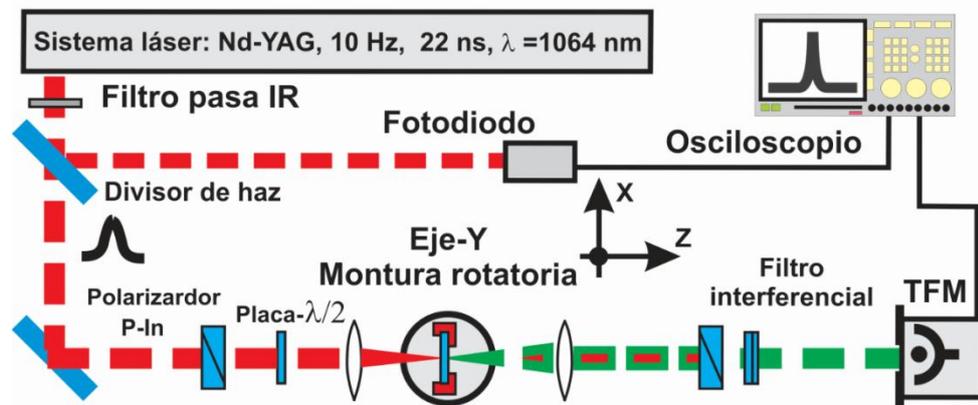


Figura 3-8 Esquema del arreglo experimental implementado en la medición de segundo armónico para la muestras de **vm** /sonogel, imagen cortesía de [16].

La otra parte de energía ($\sim 95\%$ [39]) que se transmite a través del divisor de haz, atraviesa un polarizador-lineal y luego un retardador de $\lambda/2$ que fija la orientación del campo eléctrico del haz de excitación sobre la muestra*. Después de los polarizadores, el haz se enfoca por medio de una lente de cuarzo ($f = 5$ cm) sobre la muestra en estudio (**vm**/sonogel), la cual está colocada sobre una platina con base mecánica rotatoria graduada ($\pm 0.5^\circ$); desde la muestra se transmite una parte del haz fundamental ω (que no contribuyó en el proceso de SHG), y el haz correspondiente al segundo armónico de frecuencia 2ω ; un segundo polarizador-lineal con orientación P_{out} es

* Pudiendo ser polarización paralela P_{in} o perpendicular S_{in} , respecto al plano de incidencia que forma el vector normal a la superficie de la muestra y el vector del rayo incidente.

empleado como analizador para el estudio de la radiación de SHG; después el haz atraviesa un filtro pasa-banda y un filtro interferométrico, ambos calibrados para dejar pasar con eficiencia la emisión de 532 nm. Finalmente, la luz es colectada por un tubo-fotomultiplicador (RCA-1P21), conectado a un osciloscopio digital, desde donde se registra la señal de SHG para cada posición angular de la muestra, en un intervalo de 0 a 45 grados. En la [Figura 3-9](#) se presenta una fotografía del arreglo experimental usado.



Figura3-9 Fotografía del arreglo experimental implementado para la medición de SHG en las muestras híbridas vm /sonogel. El arreglo fue ensamblado en el laboratorio de óptica no lineal CCADET-UNAM. Imagen cortesía de [\[16\]](#).

Para las mediciones de este trabajo el osciloscopio digital se programó para realizar un promedio de 100 adquisiciones y se aplicó un filtro pasa-bajas, para obtener señales con alto contraste respecto al ruido. Luego se realizó la misma medición, pero utilizando el haz fundamental polarizado perpendicularmente al plano de incidencia (S , para estudio S_{in}/P_{out}); se observó que la señal de SHG en el osciloscopio fuera estable para garantizar que la energía láser no dañara al recubrimiento híbrido. Después de realizar las medidas en las muestras híbridas y puras, se realizó la medida de SHG del cristal α -cuarzo para las medidas de referencia.

3.9 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO LINEAL POR BARRIDO-Z EN LOS RECUBRIMIENTOS.

Con el objetivo de detectar las posibles anisotropías o simetrías en el octopolo vm que producen los efectos de ONL, la respuesta NL de las muestras híbridas fue caracterizada en distintas áreas de la muestra por variación del plano de polarización del sistema láser He-Ne, en el intervalo variando de 0 a 90 grados. Esto es pasando de polarización S a P respectivamente.

En el arreglo experimental se utilizó un láser He-Ne (Thorlabs, HRR170-1, $\lambda=532.8\text{nm}$) se polarizó con una placa polarizadora y se enfocó la muestra por una lente positiva ($f = 5\text{ cm}$), la irradiancia sobre la muestra es $\sim 1.16 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$. Luego, las muestras de vm /sonogel fueron montadas en una platina de traslación micrométrica motorizada (50 mm de longitud de viaje a pasos de $2\ \mu\text{m}$). Para obtener las medidas de transmitancia* se ajustó foto-detector (EOT, ET-2040 colocado a 0.96 m del foco para estar en régimen de Fraunhofer), se cerró el diámetro de diafragma de 2.5 cm a una apertura 0.05cm ($S \approx 0.2\%$). Las señales ONL del detector fueron registradas con un osciloscopio digital (Tektronix TDS, 744A) tomando 100 registros de la señal emitida en 12 mm de avance, debido a la gran cantidad de datos la automatización del sistema fue controlada por medio del

* Se observó que la muestra tenía gran esparcimiento por lo que se tuvo que seleccionar zonas adecuadas y poder medir una señal óptima de transmitancia.

software labView. La [Figura 3-10](#) muestra el dispositivo de barrido-z usado en este caso se desplaza la lente dejando la muestra fija.

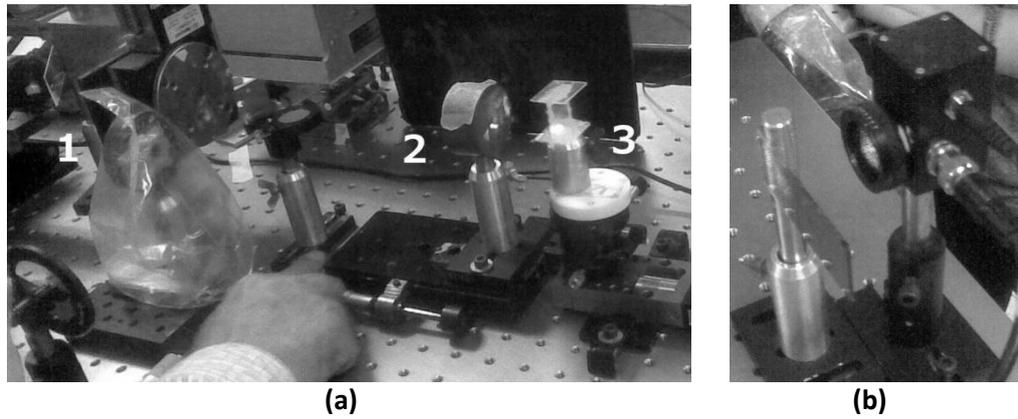


Figura3-10 Dispositivo experimental usado para hacer barrido-z. En la fotografía a), **1** se observa la salida de haz laser en el que se ha colocado un divisor de haz una parte se desvía hacia el detector de referencia y otra hacia **2** la lente colocada sobre el soporte móvil micrométrico, que enfoca el haz hacia **3** la muestra usada. La figura b) muestra el detector de ranura abierta hasta el 1% en el que se ha colocado un atenuador para evitar saturación de la señal en el osciloscopio.

Capítulo 4 resultados y discusión de las caracterizaciones.

4.1 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LAS DISOLUCIONES.

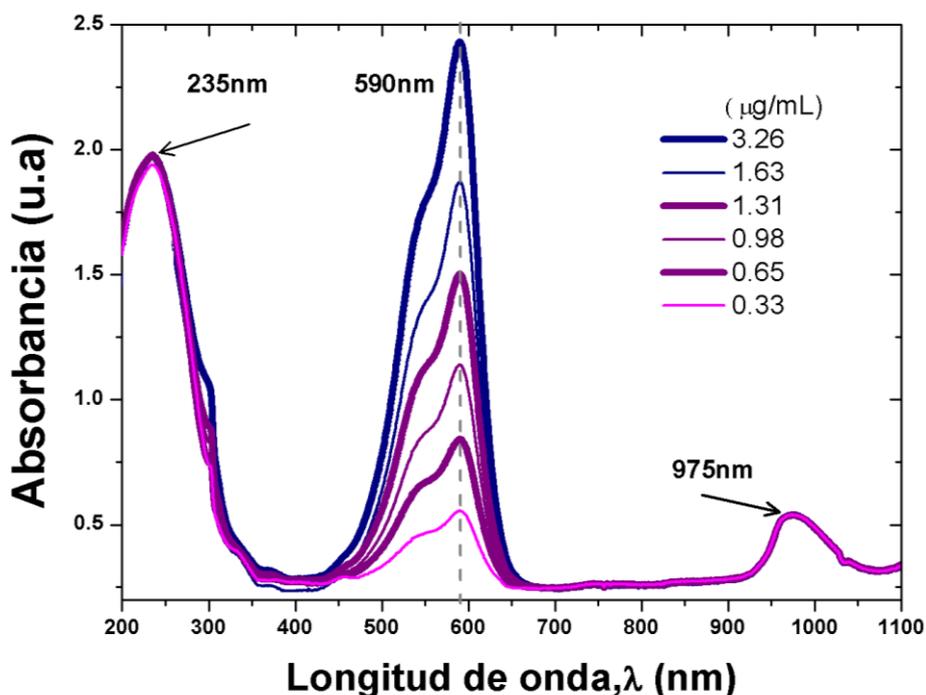


Figura 4- 1 Espectros de absorción del violeta de metilo en disolución para distintas concentraciones. Medidos con el espectrómetro Shimadzu-260 UV-Vis. Se observa el pico característico del **vm** a 590nm que se van atenuando conforme la concentración se va disminuyendo.

La [Figura 4-1](#) muestra los espectros de absorción de **vm** en disolución detectados por espectrómetro, estos caracterizan las concentraciones usadas. Se observa en todas las muestras que la máxima absorbancia se mide a la longitud de onda de 590 nm (región del amarillo) congruente con lo reportado en la literatura para **vm** [14]. Este comportamiento esperado, muestra que la amplitud de la absorbancia en el **vm** depende de la concentración del cromóforo en el disolvente, los picos se van atenuando conforme se va disminuyendo la concentración. Se presenta además picos medidos a 235 nm y 975 nm que corresponden a la absorbancia del vidrio Pyrex en la región del ultravioleta y el agua en la región del infrarrojo [15]. Estos espectros nos muestran que no hay ningún otro elemento contaminante o reacción química en las disoluciones y garantizan la pureza del **vm**.

$$d \pm \delta d = \frac{m}{V} \pm \left(\frac{m \delta V}{V^2} + \frac{\delta m}{V} \right) \quad (4.1)$$

La [Tabla 4-1](#) muestra los datos de masa, concentración y absorbancia a 590 nm de todas las disoluciones usadas durante el experimento. Tanto las cinco últimas masas (de 11.43 a 2.29 µg) y las concentraciones han sido calculadas usando un poco de aritmética. El cálculo de concentraciones (**d**) se hizo con la [Ec 4.1](#) que está basada en las referencias [20,21].

Masa	$\pm\delta$ Masa	Concentración	$\pm\delta$ Concentración	Absorbancia
(μg)		($\mu\text{g}/\text{mL}$)		($\pm 5\mu\text{u.a}$)
22.86	1.47	3.266	0.047	2.4337
11.43	1.31	1.633	0.023	1.8723
9.144	1.27	1.306	0.019	1.5037
6.86	1.24	0.98	0.014	1.1393
4.57	1.16	0.653	0.009	0.8399
2.29	1.18	0.326	0.004	0.5575

Tabla 4-1 Cantidades involucradas en el experimento de disoluciones en agua; se ha registrado la masa y concentración desde el frasco principal (a volumen fijo de $7\pm 0.1\text{mL}$) además de la absorbancia medida a una longitud de onda de 590 nm con el espectrómetro para la máxima concentración. Para la disolución principal queda fuera del rango de operación del aparato. La variación en la incertidumbre en la masa es debido al uso de la pipeta de 1mL, que es de 0.05mL

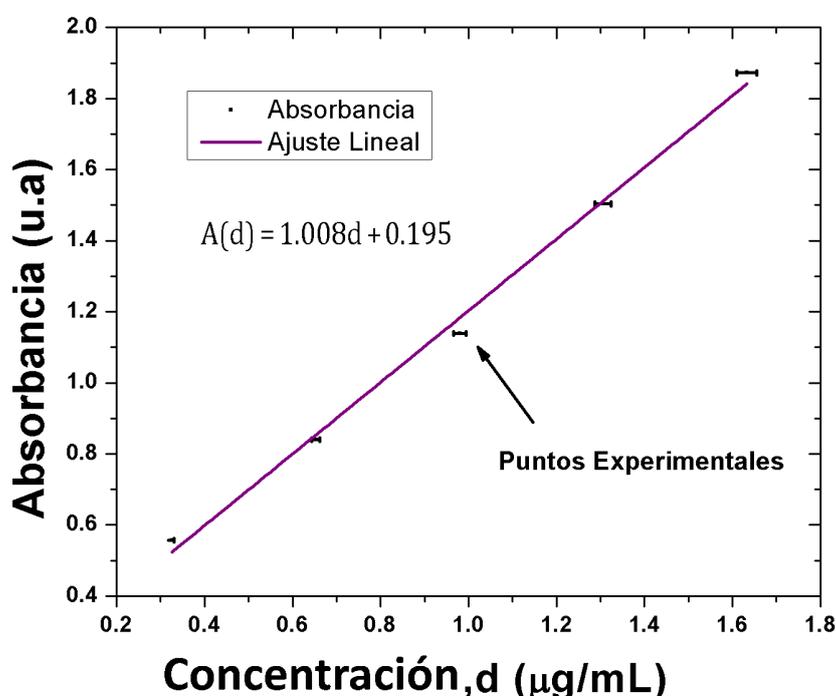


Figura 4-2 Ley de Beer para el vm ; el comportamiento de la absorbancia en función de la concentración es lineal para bajas concentraciones. Se muestran la incertidumbre para la concentración, las de absorbancia no son visibles en la escala.

A partir de estos resultados se puede determinar la Ley de Beer (Ec. 2.4) graficando los máximos de absorbancia contra la concentración Figura 4-2; pues la longitud de camino óptico es 1.2 cm (diámetro interno del frasco [43]), ϵ la absorbtividad del vm son valores fijos. En la Figura 4-2 se ha omitido el punto de los 3.266 $\mu\text{g}/\text{mL}$ pues es una concentración alta para disolución que esta fuera de la región lineal en la que es válida la ley de Beer [13], la gráfica con él punto se anexa en el apéndice Figura A4.1.

El ajuste hecho a los puntos da un 99.5% de certeza que estan correlacionado de manera lineal y por tanto la ecuación mostrada en la Figura 4-2 representa la ley de Beer para el vm bajo este

método. La variable independiente tiene un valor con incertidumbre de 0.195 ± 0.039 u.a (u.a.= unidades arbitrarias) y la pendiente $1.008 \pm 0.036 (\mu\text{g}/\text{mL})^{-1}$ esta contiene el coeficiente extinción o absorbtividad (que se obtiene dividir entre el diametro del frasco):

$$\epsilon = 0.840 \pm 0.065 (\mu\text{g}/\text{mL})^{-1} \text{cm}^{-1}$$

En la literatura de espectroscopia por lo general se reporta en terminos de mol/Lt (M):

$$\epsilon = 3.430 \pm 0.265 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Si bien este resultado no es congruente con las referencias consultadas al inicio [22]. Consecuencia de que el coeficiente de absorción es función de una longitud de onda específica, el resultado anterior implica que se ha medido en una vecindad de la absorbancia máxima, aun así este resultado no afecta de manera drástica la caracterización de los materiales híbridos, de manera que se decidió seguir midiendo la absorbancia máxima a 590 nm. De hecho en referencias más actualizadas afirman un coeficiente de extinción molar de $3.62532 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [41]. Usando este como valor teórico de referencia, implica que el error en el coeficiente de extinción molar (por error absoluto máximo) es de 18.45% [20].

4.2 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS EN RECUBRIMIENTO.

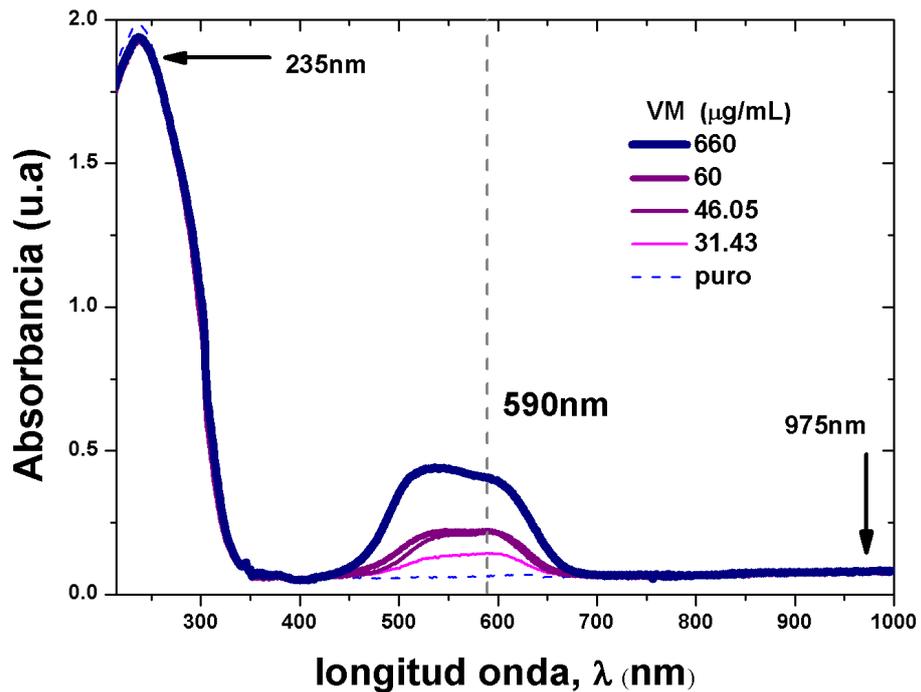


Figura 4-3 Espectros de absorción en recubrimiento para muestras híbridas P, 0.4, 0.3, 0.2 y sonogel puro por técnica depósito directo (por pipeta), registrados por el espectrómetro. Note la diferencia con la Figura 4-1 en que ha desaparecido el pico de absorción del agua a 975nm.

La Figura 4-3 muestra los espectros de absorción de las muestras híbridas medidas por el espectrómetro, solo se aprecian cinco pues solo se tomó los más representativos el conjunto completo de espectros se muestra en el apéndice Figura A4.2. Se observa que los materiales híbridos en formato de recubrimiento, están completamente libres de agua, ya que ha

desaparecido el máximo a 975 nm, no hay ningún otro espectro por tanto las muestras están compuestas sólo por vm y sonogel —esto es importante, si no hay más elementos en el material entonces los efectos ópticos no lineales medidos posteriormente serán únicamente debidos al compuesto orgánico.

Se muestran los máximos de absorción para el sonogel a 235 nm, el de **vm** de alta concentración 660 µg/mL a 538 nm que no corresponde a 590 nm reportados por la literatura [2]. El corrimiento del máximo puede deberse a un error accidental debido a la pérdida de algún fragmento de **vm** al momento de colocarlo en el espectrómetro (el recubrimiento es muy frágil) lo que ocasiona luz difusa reduciendo la intensidad transmitida o puede deberse a una ligera inhomogeneidad del **vm** (hay poca concentración de **vm** en la zona) que produce mínima absorción de la luz y maximiza demasiado la transmitancia en la vecindad de los 590 nm.

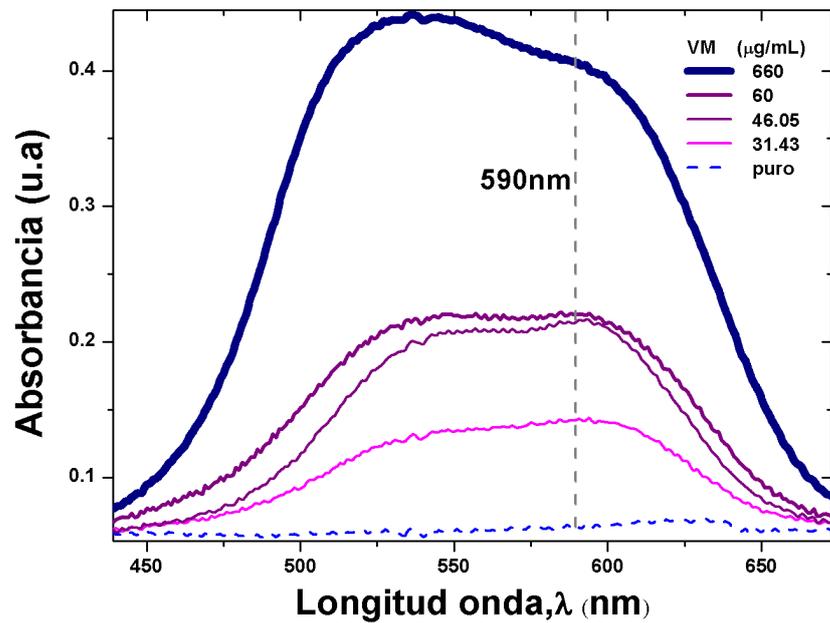


Figura 4-4 Amplificación de los máximos de absorbancia del vm a 590nm, se observa que estos se van atenuando conforme disminuye la concentración, similar al caso de disolución. Se observa una pérdida del pico en la muestra de mayor concentración debido a una falta de material en la zona.

Masa	±δMasa	Volumen	Concentración	±δConcentración	Absorbancia
(µg)		(±0.05mL)	(µg/mL)		(±5 µu.a)
2640	0.5	4	660	16.5	0.4067
264	39.6	4.4	60	1.36	0.1426
198	37.9	4.3	46.05	1.07	0.2161
132	36.3	4.2	31.43	0.75	0.2203

Tabla4-2 Parámetros de masa, volumen concentraciones y absorbancia (a 590nm) usados en la fabricación de las muestras.

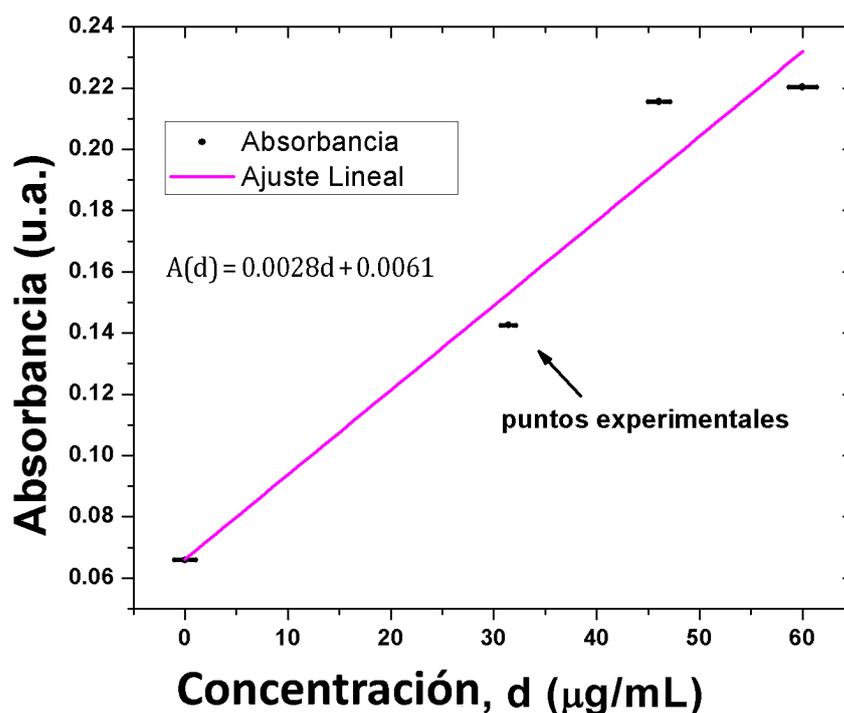


Figura 4-5 Comportamiento de la absorbancia conforme aumenta la concentración para el caso de recubrimientos por depósito con un coeficiente de correlación a 96%. Se ha descartado el punto de máxima concentración 660 µg/mL por estar fuera de la región lineal. Se ha agregado el punto de absorción del sonogel puro.

Para las concentraciones de las otras muestras 60, 46.05, 31.43 µg/ml si poseen máximos locales en la vecindad de los 590 nm que se aprecian en la [Figura 4-4](#). Lo destacable de este experimento es que se ha obtenido espectros de absorción a alta concentración respecto al de disoluciones y se ha obtenido en estado sólido. Además que el hecho de que se mantengan características principales del espectro de **vm** el máximo y hombro nos confirma que en general la concentración particular de **vm** por muestra híbrida se mantiene constante, además de que el cromóforo se encuentra correctamente incorporado en la matriz vítrea.

En [Tabla 4-2](#) se muestran las concentraciones, la masa y el volumen de los recubrimientos usados en la fabricación (el cálculo de la concentración se hizo de manera análoga al caso de disoluciones en agua sección 4.2). Con los datos de la [Tabla 4-2](#) para las masas 132, 198, 264 µg y tomando en cuenta que las muestras son semitransparentes por su espesor no obstante su alta concentración, si se grafica como en el caso de las disoluciones en agua (sección 4.1) la absorbancia contra concentración (excluyendo de la región lineal el punto de máxima concentración por las restricciones descritas) obtenemos la [Figura 4-5](#) que es la ley de Beer con un coeficiente de correlación de 96% para los cuatro recubrimientos de concentraciones 0.4, 0.3, 0.2 y sonogel puro, la gráfica completa se incluye en el apéndice.

La [Figura 4-5](#) muestra además la ecuación de la recta de ajuste con valores para la pendiente y ordenada de: 0.0028 ± 0.0004 (µg/mL)⁻¹, 0.066 ± 0.0179 u.a., respectivamente. Esta medida corresponde a la absorbancia del sonogel puro. Estos valores los podemos aplicar para estimar el grosor medio de los recubrimientos a partir de la pendiente de esta gráfica.

Como la pendiente es $\epsilon x = 2.8 \pm 0.4 m (\mu\text{g}/\text{mL})^{-1}$ y en la sección 4.1 se encontró que $\epsilon = 0.840 \pm 0.065 (\mu\text{g}/\text{mL})^{-1} \text{cm}^{-1}$ entonces:

Por lo que el grosor estimado del recubrimiento es por esta técnica de depósito es:

$$X = 33.3 \pm 7.4 \mu\text{m}$$

Aunque este resultado está hecho sobre los máximos de absorción más representativos otro cálculo con las muestras complementarias (ver apéndice) da $30.4 \pm 3.8 \mu\text{m}$ que se mantiene en el orden, por lo que podemos usar el valor como una cota para los recubrimientos.

4.3 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE MEDICIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS CENTRIFUGADOS.

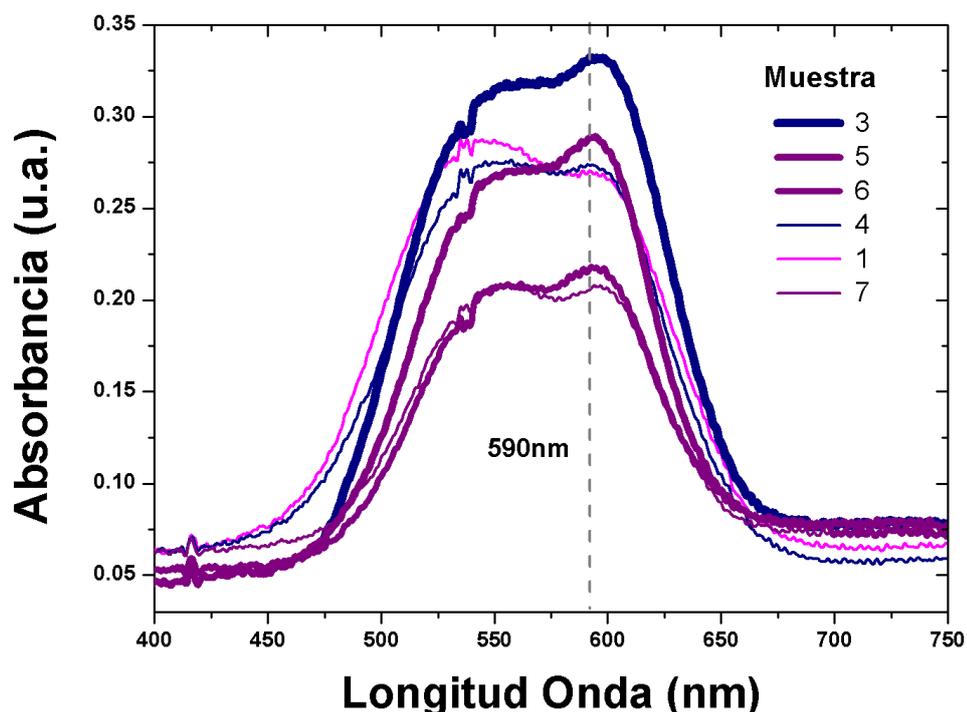


Figura 4-6 Se muestran los espectros de absorción $\text{nm}/\text{sonogel}$ de la disolución principal a concentración $660 \mu\text{g}/\text{mL}$, por depósito centrifugo. Se observa que el máximo de absorbancia difiere en cada espectro debido a que cada espesor contiene distinta cantidad de cromóforo nm . Compare con la figura 4-4 en la que se ha recuperado el pico de absorción.

La [Figura 4-6](#) muestra el conjunto de espectros registrados para las muestras fabricadas por depósito centrifugo, todas elaboradas a partir de la mezcla de alta concentración ($660 \mu\text{g}/\text{mL}$). Este conjunto de espectros completa y justifica lo dicho del máximo del espectro de alta concentración de la [figura 4-4](#); en este caso se observa claramente el pico de máxima absorbancia a 590 nm que se debe a que el proceso centrifugo genera espesores más uniformes y de características morfológicas regulares; por lo que los picos de absorción aparecen en una longitud de onda más definida, de hecho el que la absorbancia tenga un intervalo de variación de 15 centésimos ($0.20, 0.35$) es un buen parámetro para caracterizar la reproducibilidad de las muestras por el método de depósito centrifugo.

Se observa que los espectros de las muestras 3, 5 y 6 poseen características cualitativas similares (hombro y pico de absorción) la diferencias en amplitud se deben el grosor de la muestra es ligeramente diferente (quizás a ligeras variaciones en la forma de dispersar el material sobre el sustrato) lo cual tiene como consecuencia que la cantidad de *vm* contenido en la estructura del sonogel sea ligeramente menor así que se reduce la cantidad de moléculas cromóforas capaces de absorber luz proveniente del monocromador del espectrómetro.

El grosor de las muestras por el método de espín lo podemos nuevamente estimar con la ecuación para la Ley de Beer (Ec. 4). Se puede tomar como antes la absorptividad del *vm* calculada en 4.2, la absorbancia máxima a 590 nm y se sustituye directamente en la ecuación para cada valor.

Las sustituciones para cada muestra se presentan en la Tabla4-3 y de estos se obtiene un grosor promedio de **4.13±0.6 μm**. Lo notable de los datos es que confirma las ventajas de usar la técnica de depósito centrífugo (sección 3.4) los grosores tiende a ser más uniformes, repetibles y pequeños.

Muestra	Absorbancia (±5 μu.a.)	Grosor (μm)	±δGrosor
1	0.2684	4.8	0.5
3	0.3302	6	0.6
4	0.27254	4.9	0.5
5	0.30085	5.4	0.5
6	0.2249	4.1	0.4
7	0.20402	3.7	0.4

Tabla4-3 Grososres medidos a partir de la Ley de Beer para muestras híbridas elaboradas por deposito centrifugo alta concentración (660 μg/mL) de *vm* la tabla muestra también la absorbacia máxima a los 590 nm.

4.4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS DEL ESTUDIO POR MICROSCOPIA.

Las imágenes obtenidas con microscopía de reflexión revelaron que bajo las mismas condiciones de concentración las muestras presentan buena estabilidad mecánica y uniformidad. Tienen semi-transparencia e intenso color confirmando una homogénea inclusión del *vm* en la matriz de sonogel [Figura 4-7](#). Las muestras presentaron irregularidades o fracturas con diámetros del orden de 7 μm que son lo suficiente pequeños para adecuadas medidas con el láser, ya que el diámetro del *spot* de es 60 μm. Entonces es de esperar que las imperfecciones no aporten variaciones macroscópicas significativas en las medidas de respuesta de emisión y transmisión de los experimentos NL.

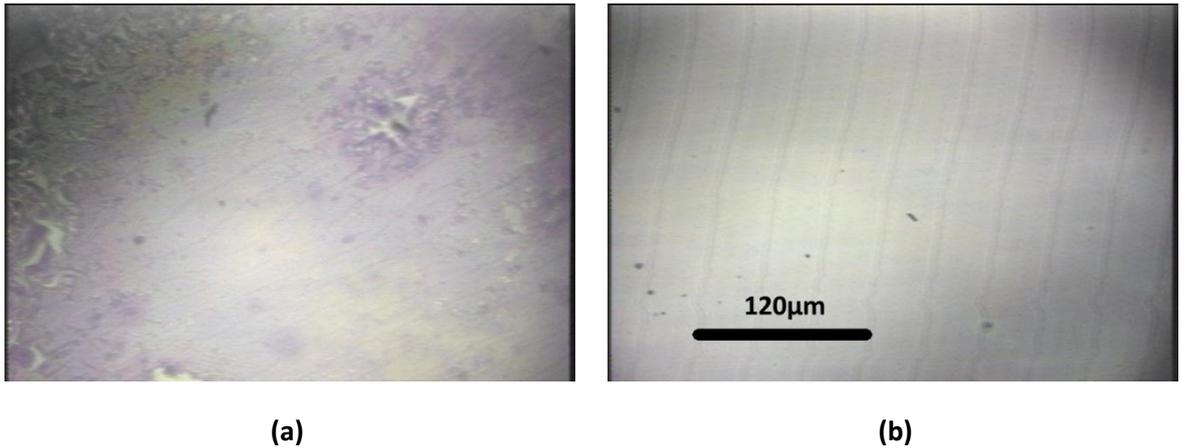


Figura 4-7 a) Muestra 3 obtenida por depósito centrífugo, la imagen muestra las imperfecciones o fracturas de la muestra en este caso medida con el objetivo de microscopio de 1000X. **b)** Muestra de sonogel puro fabricada por el primer método (de acuerdo con la sección 3) observada con el mismo objetivo, no obstante la existencia de alguna motas de polvo (puntos negros), se agrega además una referencia dimensional para estimar las dimensiones de los objetos.

4.5 DISCUSIÓN Y RESULTADOS DEL ESTUDIO POR PERFILOMETRÍA.

La [Figura 4-10](#) muestra un ejemplo del perfil generado para una de las muestras, se observa una parte plana correspondiente al sustrato (zona 1) y un escalón correspondiente al material híbrido (zona 2) se observa rugosidades sobre la superficie debidas al contenido de **vm**. La [Figura 4-8](#) muestra otro perfil correspondiente a la muestra de sonogel puro, se observa que debido a la ausencia de **vm** la superficie es más suave. En [Tabla 4-4](#) registra los grosores promedio medidos, tomando puntos en el sustrato y en el interior de la muestra medidos con ayuda de los cursores. El orden de los valores en la tabla corresponde al régimen de recubrimiento para UV-Vis (de cientos de nm hasta unidades de μm), lo que corrobora que el método por depósito centrífugo funciona para producirlas, se muestran los valores que se obtuvieron con Ley de Beer. Por tanto el orden calculado fue correcto.

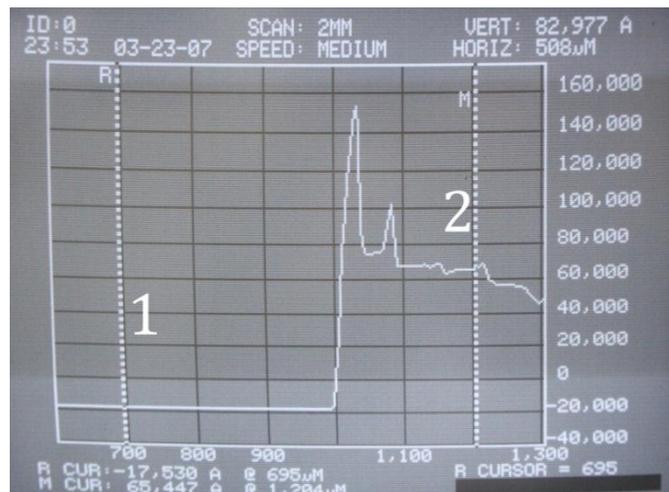


Figura 4-9 Imagen obtenida por el perfilómetro para muestra elaborada por depósito centrífugo, se observa la ubicación de los cursores sobre el sustrato etiquetados como R-M: R a $-17.530 \mu\text{m}$ (1) y M $65.447 \mu\text{m}$ (2). Se observa que el perfil tiene un aumento en su rugosidad debido al contenido de moléculas de **vm**.

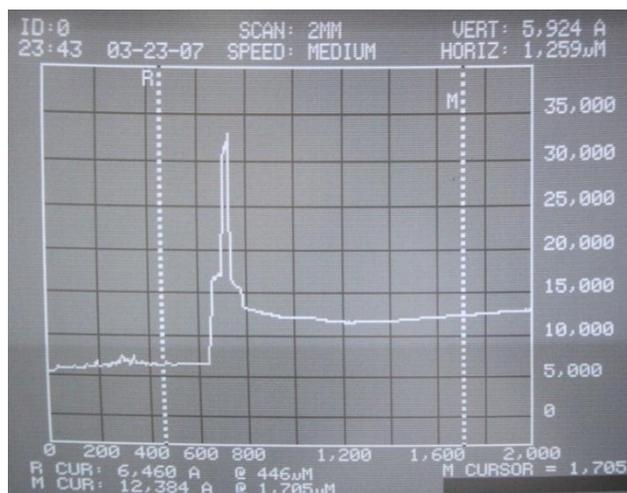


Figura 4-10 Se muestra el perfil para el caso de sonogel puro, el perfil de la superficie marcado por el cursor M muestra una máxima uniformidad con poca rugosidad.

Muestra	Perfilómetro ($\pm 0.00005\mu\text{m}$)	Beer (μm)
Sonogel puro	8.2977	---
3	2.2642	6 ± 0.6
6	5.8677	4.1 ± 0.4

Tabla4-4 grosores promedio obtenidos con ayuda del perfilómetro, se presentan además los valores comparativos medidos para las mismas muestras pero usando la ecuación de la Ley de Beer.

4.6 DISCUSIÓN Y RESULTADOS DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN LINEAL.

Muestra	θ_B ($\pm 0.5^\circ$)	N (± 0.03)
Sustrato	56.5	1.51
1	54.4	1.4
3	56	1.48
6	54	1.38

Tabla4-5 Índices de refracción lineales medidos por técnica de Ángulo de Brewster

La [Tabla 4-5](#) presenta los resultados de las mediciones del índice de refracción por ángulo de Brewster para algunas muestras fabricadas por depósito centrífugo, dado que los recubrimientos son lo suficiente uniformes, el índice de refracción promedio del material híbrido es 1.42 ± 0.03 y su ángulo de Brewster 54.4 ± 0.5 , entonces esta medición caracteriza al material híbridos **vm**/sonogel. Se ha documentado para sonogel puro con espesor micrométrico un índice de refracción de 1.29 ± 0.04 por lo que por lo que el índice obtenido representa un aumento del 9.15% en densidad óptica. Así el sonogel muestra su utilidad como soporte mecánico y estable para mediciones del índice lineal en estado sólido.

4.7 DISCUSIÓN Y RESULTADOS DE LAS MEDICIONES EMISIÓN DE SHG.

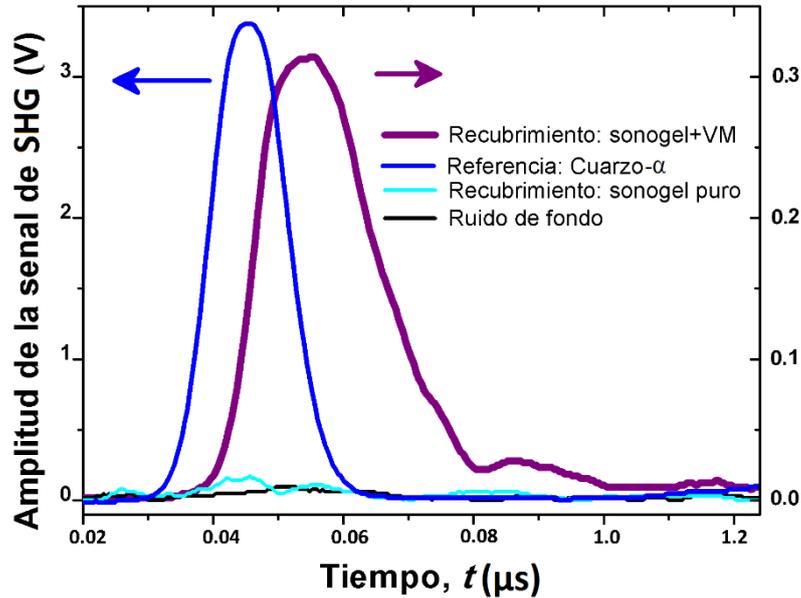


Figura 4-11 Señal de emisión de la generación de segundo armónico en la muestra **vm**/sonogel alta concentración fabricada por el proceso de recubrimiento por depósito centrífugo comparada con la señal de emisión del cuarzo- α , las flechas indican la escala de amplitud de cada señal, se muestran además las señales de emisión del sonogel puro y el ruido de fondo. La gráfica confirma que la señal de emisión es debida únicamente al **vm**.

La **Figura 4-11** muestra las señales registradas en el osciloscopio para la muestra **vm**/sonogel espesor $4.9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ fabricada por depósito centrífugo y la señal de emisión de cuarzo- α en la configuración de polarización P_{in}/P_{out} medidas a incidencia normal del láser. Se observa que la señal del cuarzo es más intensa respecto del **vm**. No obstante, la emisión SHG de la muestra es 0.3125V suficiente alta para ser detectada respecto al ruido, por lo que puede ser considerada una buena señal de emisión comparado a las señales reportadas en la referencia [50], en la cual se hicieron medidas en muestras en monolito de espesores mucho mayores (del orden de milímetros). Se observa que el sonogel presenta emisión nula de segundo armónico, lo cual verifica que el fenómeno de emisión de SHG es debido solo al **vm**.

De acuerdo con el método de franjas de Maker se esperaba obtener distintas amplitudes de la intensidad para diferentes valores de ángulo, pero no se registró para distintos ángulos variación significativa en la emisión esto también es congruente con lo reportado en [50], lo cual nos indica el material **vm**/sonogel al parecer carece de longitud de coherencia definida a otros ángulos.

De las referencias tenemos para el cuarzo- α que la longitud de coherencia es $21 \mu\text{m}$ la intensidad de emisión SHG es 820.5 kV y $\chi_{11}^{(2)} = 1.2 \text{ pmV}^{-1}$ su componente xx de susceptibilidad de segundo orden [16,39, 50], entonces usando la **Ec-2.11** con el espesor de la muestra híbrida como longitud de coherencia y la intensidad registrada por el osciloscopio entonces:

$$\chi_{vm} = (3.02 \pm 0.6) m \chi_{11}^{(2)}$$

Donde $m = 10^{-3}$, es decir aproximadamente 3 milésimos de la susceptibilidad del cuarzo- α . Así como se dijo en la sección 2.8 la técnica de franjas de Maker genera una medida indirecta de una componente de susceptibilidad de segundo orden en términos de la muestra de referencia y de ahí la importancia que el material de referencia este bien caracterizado.

4.8 DISCUSIÓN Y RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO LINEAL POR BARRIDO-Z.

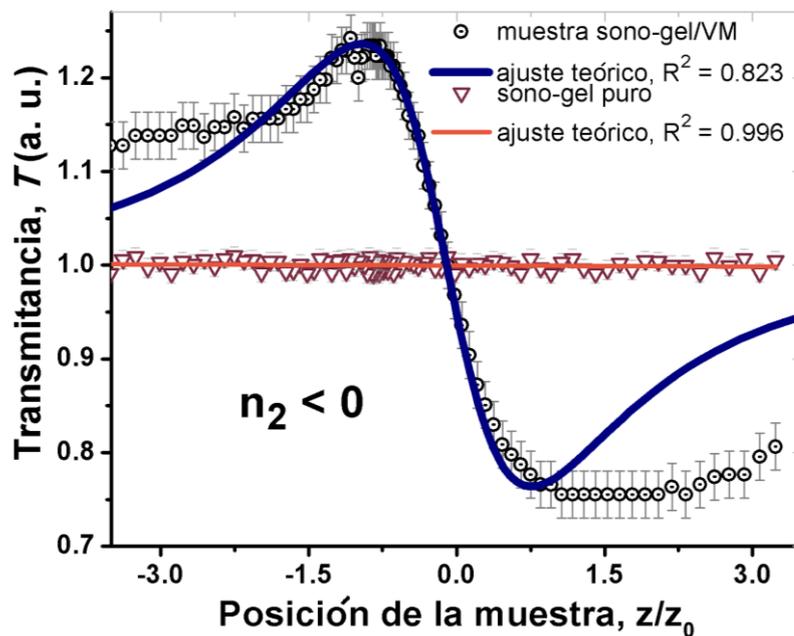


Figura 4-12 Se muestra los datos obtenidos del barrido-Z, los puntos de transmitancia de las muestras de **vm/sonogel** (puntos dispersos) contrastados contra la curva teórica (2.17) se observa además como referencia los puntos de transmitancia en el caso de sonogel puro confirmando así que la variación no- lineal del índice es debida al **vm**.

Para la obtención de la componente no lineal del índice de refracción, todas las medidas de ONL fueron sistemáticamente desarrolladas y en general las curvas obtenidas fueron bastante similares. La [Figura 4-12](#) muestra un ajuste teórico (curva continua) para los datos experimentales (puntos dispersos) para una de las muestras híbridas, este ajuste fue realizado tomando en cuenta el método de Sheik-Bahae-Luis [38]. Se aprecia que la muestra de sonogel puro carece de índice de refracción no lineal respecto a las muestras híbridas. Los datos de las curvas de transmitancia presentan moderadas asimetrías estas implican esparcimiento.

Como se comentó ([sección 2.11](#)) con la [Ec. 2.15](#) puede ser determinado el índice de refracción no lineal a partir de los datos de transmitancia pico-valle como los de la figura, ajustando el parámetro de desfase por refracción no lineal $\Delta\phi_0$. Las condiciones óptimas para aplicar las ecuaciones [2.15](#), [2.16](#) y [2.19](#) es que $\Delta\phi_0 < \pi$ y $s \approx 20\%$; los resultados no satisfacen completamente estas condiciones debido a los cambios de fase y a los pequeños efectos de esparcimiento que presenta el **vm**. Pero aproximadamente para fines de comparación suponemos aplicables y los usamos en nuestros resultados experimentales. Se obtuvo n_2 para **vm/sonogel** fue $-1.43 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{W}$ ($n_2 \approx -5.34 \times 10^{-2} \text{esu}$) estos resultados son consistentes con estudios en condiciones ambientales similares para el **vm** [35].

4.9 RESUMEN DE LAS CARACTERIZACIONES DEL MATERIAL HÍBRIDO **vm** /SONOGEL.

Ahora se presenta un resumen de las caracterizaciones logradas en este nuevo material, para ver los alcances de la metodología propuesta.

De acuerdo a la espectroscopia UV-Vis en disoluciones acuosas no había ningún elemento contaminante que pudiera influir en el valor de ϵ por lo que los resultados no son atribuibles a algún elemento externo —se ha supuesto una concentración uniforme de moléculas ya que los tiempos de barrido son cortos como para que se pierda homogeneidad.

Los resultados verifican que el **vm** satisface la ley de Beer al menos en intervalo de concentración **[0.326, 1.633] $\mu\text{g/mL}$** .

Comprobado la estabilidad del **vm** /sonogel en monolito en alta concentración (**660 $\mu\text{g/mL}$**). Se elaboró una muestra de espesor mínimo para las caracterizaciones. Se comprobó que el sonogel es un buen soporte mecánico, que no reacciona con el material y no retiene agua. Este formato permite hacer estudios de espectrometría a alta concentración en estado sólido. El método por depósito no genera espesores uniformes. El material híbrido en este formato satisface ley de Beer en un intervalo de **[0,60] $\mu\text{g/mL}$** (que extrapola al de disoluciones) y se puede estimar su espesor, por este método tiene un valor promedio de **33.3 \pm 7.4 μm** que presenta una cota para recubrimiento.

Se mejoró las películas híbridas por medio de depósito centrífugo, la técnica produce muestras de espesor más uniforme, y a partir de la ley de Beer se calculó su espesor promedio que fue **4.13 \pm 0.6 μm** por muestra, que es un valor congruente con el estudio de perfilometría de contacto del cual se midió **4.1 \pm 0.0006 μm** de espesor.

De acuerdo a los estudios de microscopia, el material orgánico se encontró adecuadamente incorporado en la muestra y está mostrando imperfecciones del orden pequeño (menores a 0.1mm) respecto al *spot* del láser por lo que son despreciables. Entonces los efectos no lineales que presenta el material son debidos a sus propiedades de estructura molecular y de la interacción de estas con el campo electromagnético del láser usado en los estudios.

Las caracterizaciones ópticas indican que la muestra híbrida fabricada por depósito centrífugo tiene un índice de refracción lineal de **1.42 \pm 0.03** (ángulo $\theta_b = 54.4 \pm 0.5$) medido por técnica de Brewster. Que representa un crecimiento del **9.15%** (en densidad óptica) respecto al sonogel puro en el mismo formato.

Este material está además caracterizado por presentar dos fenómenos de ONL que son generación de SHG e índice de refracción NL debido a la adecuada incorporación del **vm** en la matriz vítrea.

En la configuración P_{in}/P_{out} tiene una intensa y estable señal por lo que es una buena señal de valor **3.125 mV**, el sonogel no tiene emisión. El material híbrido no tiene variaciones en la intensidad respecto a variaciones de ángulo por lo que no se tiene definida la longitud de coherencia por técnica de franjas de Maker. De las intensidades de emisión de cuarzo- α y la muestra, se obtiene una componente de la susceptibilidad de segundo orden de: **$x_{vm} = (3.02 \pm 0.6) m x_{11}^{(2)}$**

Tiene índice de refracción no lineal debido a desfasamiento por refracción **$n_2 = -1.43 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{W}$** ($n \approx -5.34 \times 10^{-2} \text{esu}$) es consistente para medidas a condiciones ambientales similares ($\sim 22^\circ\text{C}$). Por tanto el sonogel permite hacer mediciones de ONL para **vm** en alta concentración en recubrimiento.

5. Conclusiones.

Dados los resultados anteriores se logró fabricar un nuevo material híbrido en estado sólido **vm** /sonogel con propiedades de óptica lineal, no lineal y caracterizarlo por medio de técnicas de laboratorio actuales.

Se obtuvo un material en formato de recubrimiento en condiciones límite, mínimo espesor en unidades micrométricas y máximas de concentración del compuesto orgánico violeta de metilo **vm**.

Se aplicó los protocolos de seguridad y metodología en la elaboración y caracterización de materiales híbridos derivados del material novedoso sonogel y el manejo de instrumentos afines (espectrómetro, perfilómetro, microscopio de reflexión, dispositivo para barrido-Z y dispositivo de generación de SHG). Se aplicaron diferentes métodos de caracterización para medir sus propiedades óptico-físicas además medirlas en el formato de recubrimiento.

Los métodos y técnicas usados permitieron prevenir fenómenos inesperados y mejorar las caracterizaciones buscadas por lo tanto esta metodología es adecuada para la caracterización de este tipo de materiales híbridos, se puede mejorar la calidad de las muestras híbridas reduciendo la cantidad de imperfecciones, para ello se les puede secar a temperatura más controlada a $\sim 5^{\circ}\text{C}$.

Se implementó una instrumentación y metodología moderadamente económica para desarrollo de materiales con propiedades de ONL en condiciones de alta concentración, espesor mínimo a temperatura ambiente, esta ventaja hace llamativo a este material para ser usado como calibrador para materiales orgánico afines y así reducir costos en la investigación.

Esta característica y el hecho de sea un trabajos experimental con bajos protocolos de seguridad para el experimentador permite que parte (o partes) de la presente tesis puedan ser implementadas para desarrollar prácticas para los laboratorios de óptica o de física moderna que se dan en los cursos de la facultad de ciencias y así acercar a los estudiantes de licenciatura a los trabajos de óptica moderna que se llevan a cabo en la actualidad [49] , ya que en muchos caso el alumno termina la carrera sin saber de la existencia de dichos fenómenos o materiales, en lo personal considero que esta es una de las principales aportaciones de todo este trabajo.

6. Apéndices.

DONDE SE PRESENTÓ EL TRABAJO.

Una parte de los resultados del este trabajo se presentó en el LV Congreso Nacional de Física realizado en Morelia Michoacán en la Sesión Mural 1ME27 el 8 de Octubre de 2012, Con el título "Propiedades Ópticas Lineales y no lineales de recubrimientos basados en violeta de metilo dispersados en vidrios sonogel de SiO₂".



Propiedades ópticas lineales y no-lineales de recubrimientos basados en violeta de metilo dispersado en vidrios sonogel de SiO₂



S. G. Carmona Contreras⁽¹⁾, V. Torres Zúñiga⁽¹⁾, J. O. Flores Flores⁽²⁾, V. M. Velazquez Aguilar⁽¹⁾

1) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Interior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México.
2) Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (UNAM) Circuito Exterior s/n C.P. 04510 Cd. Universitaria México, 70-186, Mexico City
sgcarmona@gmail.com

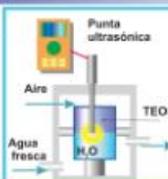
Agradecimientos: Apoyo económico financiado por la DGPA-UNAM y la Facultad de Ciencias, UNAM.

1) Resumen y motivación

- Se fabricaron a temperatura ambiente recubrimientos híbridos orgánico/inorgánicos mesoporosos que exhiben efectos ópticos lineales y no-lineales significativos y de alta repetibilidad. En estos sistemas, las propiedades ópticas las brinda un cromóforo octupolar: violeta de metilo (VM); mientras que el soporte fue proporcionado por una matriz de sonogel.
- La intención de esta investigación de caracterización de materiales es determinar los límites experimentales para manufacturar estos particulares materiales ópticos y su posibilidad de incorporarlo en un prototipo fotónico tipo guía de onda.

2) Síntesis del sonogel

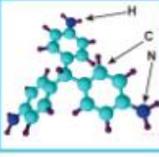
- Mezcla de TEOS (50%) + H₂O (50%),
- A 1 °C por una hora
- Potencia radiador: ~3.2W/cm² @20 kHz,
- 3 horas de proceso
- 1.5 horas netas de síntesis
- Después de 24 horas aparece en el fondo una fase densa: el sonogel



El método sonogel consiste en la síntesis de redes mesoporosas de SiO₂ basadas en radiación ultrasónica en la interface de los precursores químicos. Después de un proceso de condensación, a temperatura ambiente, se obtienen matrices amorfas altamente transparentes y mecánicamente estables. Este proceso evita el uso tradicional de catalizadores químicos.

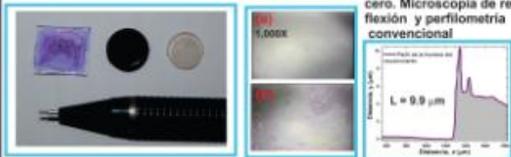
3) Estructura molecular y aplicaciones del VM

El VM tiene varias aplicaciones: en química, el VM es un carbocatión estable en solventes acuosos, por lo que se usa como colorante industrial; en biología, es un mutageno; en física, es un trazador fluorescente y una molécula octupolar con alta hiperpolarizabilidad, adecuado para realizar experimentos de generación de armónicos ópticos.



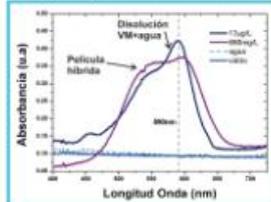
4) Muestras obtenidas y su morfología

Películas, monolitos dopados (660 mg/L) y no-dopados, comparados con un lapicero. Microscopia de reflexión y perfilometría convencional



5) Estudio espectral UV-Vis

Estudio comparativo de la absorción óptica de la molécula VM disuelta en agua, insertada en la red sonogel (SiO₂) y materiales de referencia.

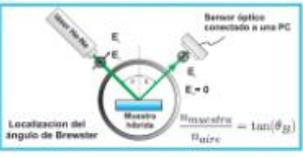


Utilizando metodologías basadas en la ley de Beer-Lambert, se obtuvieron diferentes parámetros físicos

$$A = LC\epsilon$$

Espesor de la película: L = 23 ± 6 micras.
Coeficiente de extinción: ε = 21 m²/gr,
11% de error relativo. Se observa estabilidad de la molécula dispersada en el vidrio sonogel

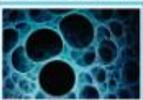
6) Índice de refracción



n es el parámetro base en el diseño de instrumentos ópticos. Por ejemplo, guías de onda.

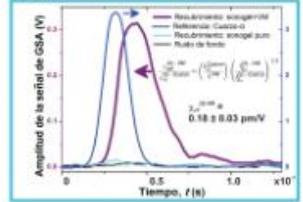
En el caso del sonogel puro n_{sonogel} = 1.33 ± 0.01, menor que el vidrio común (n=1.51); esto es consecuencia a su alta porosidad (cada poro contiene aire en la muestra pura), cuando se mezcla con el cromóforo VM aumenta n debido a que las moléculas ocupan los poros del sonogel. Así, n_{VM} = 1.42 ± 0.04.

Esta técnica es económica y práctica para determinar el n en recubrimientos. Se considera que el índice para el aire es 1.0003.



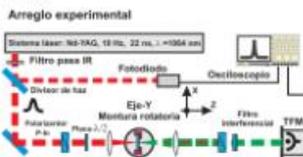
7) Respuesta óptica no-lineal

Señales comparativas de emisión de segundo armónico de los recubrimientos híbridos y materiales de referencia.



El colorante VM presenta una respuesta ONL estable e intensa comparable con una referencia de cuarzo. El sonogel carece de señal de ONL pues es inerte y amorfo.

Arreglo experimental



Generación del segundo armónico óptico

Fotones incidentes @ (λ) → Material ONL → Fotones emitidos @ 2(λ)

8) Principales conclusiones

Se fabricaron y caracterizaron películas delgadas híbridas a temperatura ambiente en el límite de la saturación del sistema. Mediante la ley de Beer se estimó el grosor de las películas y se comparó con la medición independiente de un perfilómetro. Se obtuvo el índice de refracción. Comprobamos que la matriz de SiO₂ es un sistema estable y de calidad como soporte mecánico pues permite el estudio cómodo de las muestras. Realizar este estudio en estado sólido y obtener estos parámetros es esencial para realizar un futuro prototipo de una guía de onda.

Poster presentado en LV Congreso Nacional de Física realizado en Morelia Michoacán

GRAFICAS COMPLEMENTARIAS.

Seccion4.1

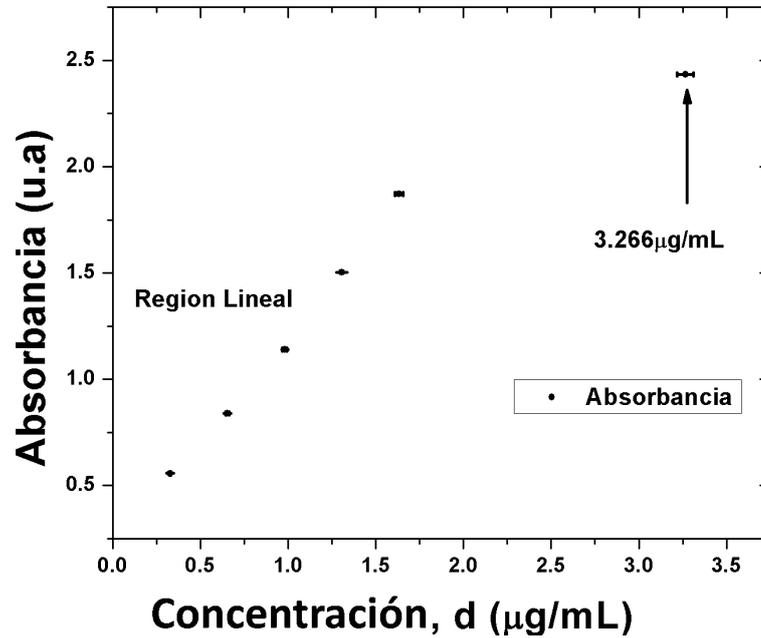


Figura A4.1 Comportamiento de la absorbancia conforme aumenta la concentración, Se observa un comportamiento lineal para concentraciones pequeñas (ley de Beer) que se pierde para concentraciones altas. En la figura están indicados la incertidumbre en la concentración, la de la absorbancia no es visible por la escala.

seccion4.2

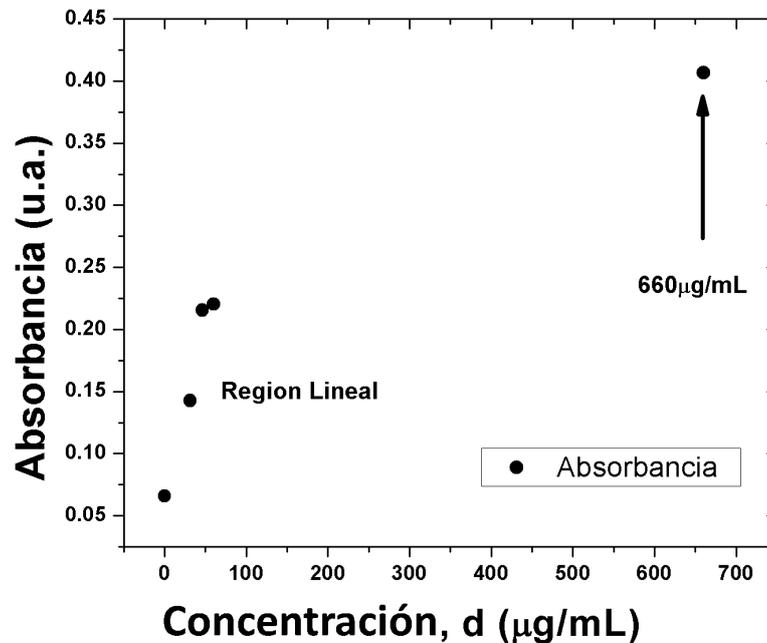


Figura A4.2 se muestra la gráfica original con el punto de 660µg/mL. Se observa que la absorbancia deja de comportarse de manera lineal para altas concentraciones pero si lineal para bajas. Se ha omitido las barras de incertidumbre por la escala.

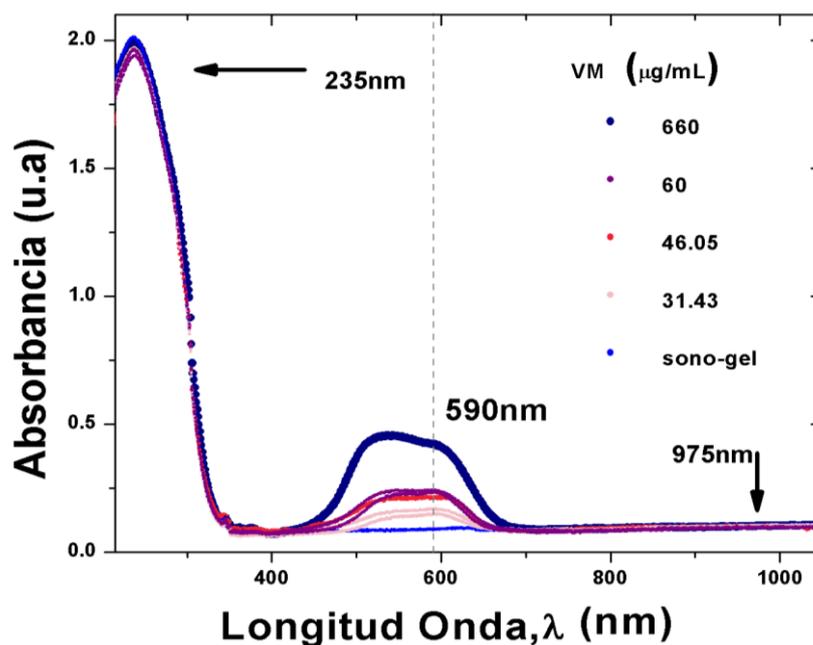


Figura A4.3 Se muestran todos los espectros de absorción de los recubrimientos además de la referencia de sonogel puro.

No obstante que para la misma concentración tenemos repuestos, hay variaciones en el espectro de absorción esto es consecuencia de que el espesor es irregular, (consecuencia de haber dispersado el material con la micropipeta).

Los cálculos usando estos espectros dan un grosor de, $30 \pm 3.8 \mu\text{m}$ que siguen siendo consistentes con el orden del espesor de los recubrimientos. Se muestra además la gráfica de la ley de Beer para el caso, tampoco la pendiente se modifica dramáticamente.

Masa	Δ Masa	Volumen	Concentración	δ Concentración	Absorbancia	
(μg)		($\pm 0.05\text{mL}$)	($\mu\text{g}/\text{mL}$)		($\pm 5 \mu\text{u.a}$)	
2640	0.5	4	660	16.5	0.4067	---
264	39.6	4.4	60	1.36	0.1426	0.1488
198	37.9	4.3	46.05	1.07	0.2161	0.2103
132	36.3	4.2	31.43	0.75	0.2203	0.2409

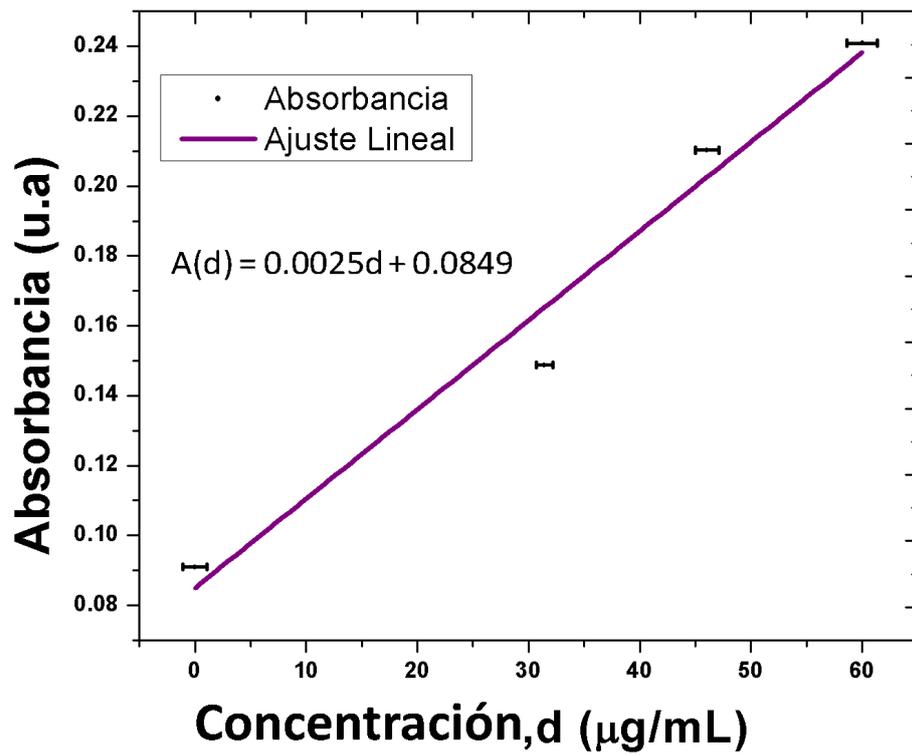


Figura A4.4 Comportamiento de la absorbancia contra la concentración para espectros complementarios, se agregó además un punto de sonogel como referencia. No se aprecian variaciones significativas en la pendiente.

SIMETRÍAS QUE SIMPLIFICAN LA SUSCEPTIBILIDAD $\chi^{(2)}$

El comportamiento físico de la susceptibilidad de segundo orden es consecuencia de las propiedades de simetría en la estructura del material, la identificación de estas facilita la interpretación de los datos experimentales, y reglas de simetría simplifica varias de las 27 componentes del tensor $\chi^{(2)}$.

De acuerdo con la permutación no importa el orden de las amplitudes del campo en el producto. Así la operación $E_j(\omega_m)E_j(\omega_n)=E_k(\omega_n)E_j(\omega_m)$ no cambia el resultado ni el signo de la i -ésima componente de polarización no lineal. Esto transforma $d_{ijk} \rightarrow 2d_{ij}$, en consecuencia el tensor se reduce a una matriz de 3×6 . Esta simetría significa que se requieren dos fotones de frecuencias ω_1 y ω_2 para producir un efecto de segundo orden no lineal que genera un fotón de frecuencia ω_3 (de acuerdo con el principio de conservación de la energía puede haberse generado por $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_2 - \omega_1$) [16] las frecuencias de los fotones no alteran la salida particular y se puede escribir la expresión como:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1)$$

Esto significa que la polarización lineal se puede escribir en términos de factores degenerados:

$$E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) = E_j(\omega_2)E_k(\omega_1)$$

Esta simetría reduce la notación a $\chi_{ijk}^{(2)} \rightarrow 2d_{ij}$, cuando en el intervalo de frecuencias la dispersión es despreciable habrá disipación mínima de energía y no habrá resonancia, esto ocasiona que la susceptibilidad sea independiente de la frecuencia [16] entonces con estas condiciones se usa la simetría de permutaciones libres (o de Kleinmann):

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}$$

Esto reduce el número de componentes en la matriz hasta diez; los materiales capaces de exhibir efectos de segundo orden en el régimen dipolar son medios no centrosimétricos (Estructuras carentes de simetría puntual). Esta clase de materiales representan aproximadamente el 18% de todos los materiales inorgánicos y aproximadamente el 25% entre todos los cristales orgánicos [33], entonces en la naturaleza son pocos los materiales que pueden presentar efectos ONL de segundo orden para régimen dipolar*. Si usamos materiales no centrosimétricos se simplifica más ya que en estos materiales $\chi^{(2)}$ cuentan con componentes proporcionales entre sí y otros nulos, por ejemplo para películas delgadas a partir de BaTiO_3 la estructura se puede modelar como [28,30,33]:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

* También todos los cristales orgánicos no centrosimétricos presentan efectos de piezo y piroelectricidad [32,33]

7. Referencias.

- [1] Brinker & Scherer, Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Ed. Academic Press, San Diego, 1990.
- [2] Zarzycky, Heterogeneous, Chem. Rev. 1, 1994.
- [3] Omar G. Morales-Saavedra ; Ernesto Rivera ; José O. Flores-Flores; Rosalba Castañeda; José G. Bañuelos; José M. Saniger, "Preparation and optical characterization of catalyst free SiO₂ sonogel hybrid materials", Springer Science, Business Media, Published online: 20 December 2006.
- [4] José O. Flores Flores, "Obtención de sonogel de SiO₂ en ausencia de catalizadores", Tesis de Doctorado;(Posgrado en Ciencia e Ingeniería de materiales), UNAM, 2008.
- [5] Vicente Torres Zuñiga, "Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos de óptica no lineal", Tesis de Maestría (Posgrado Ingeniería), UNAM, 2007.
- [6] Toni Owen, Fundamentals UV-Vis-Spectroscopy premier, Agilent Technologies, 2000.
- [7] Espectroscopia Ultravioleta Visible, <http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/quimica-ii/practicas-1/PR-F-Anexos.pdf/>, 26 Octubre 2012.
- [8] Joep van den Broeke; Günter Langergraber and Andreas Weingartner, "On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review" (2006), http://www.s-can.at/medialibrary/publications/p_2006_03.pdf , Enero 2014.
- [9] E. Hech, Óptica 3ra Ed. , Addison Wesley, 2000, Cap 4 pag 120.
- [10] Haim Abitan; Henrik Bohr and Preben Buchhave, "Correction to the Beer–Lambert–Bouguer law for optical absorption", APPLIED OPTICS, Vol. 47, No. 29, 10 October 2008.
- [11] D.F. Swinehart, The Beer-Lambert Law, University of Oregon 1962.
- [12] Crystal Violet Dye, http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_violet, Enero 2013.
- [13] Beer's Law and Data Analysis, <http://cnx.org/content/m15131/latest/,Beer's Law Theoretical Principles>, <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm>, 26 Abril 2012.
- [14] Elliot Q. Adams; Ludwig Rosenstein, The Color and Ionization of Crystal-Violet, University of California, 1914.
- [15] Eduardo A. Mari, Los Materiales Cerámicos (Longitud de onda de absorción del vidrio y del agua, Alisina), 2011.
- [16] Vicente Torres Zuñiga. "Desarrollo de Guías de Onda Sol-Gel Híbridas que Exhiben Fenómenos Ópticos No lineales de Segundo Orden", Tesis de Doctorado (Posgrado Ingeniería), UNAM, 2012.
- [17] J. Morcillo Rubio; J. M. Orza Segade, Espectroscopia, Ed. Alhambra, 1979.

- [18] Britannica Online Encyclopedia, suface coating (Chemistry), [http:// global.britannica.com](http://global.britannica.com), 21 Enero 2014.
- [19] Jerald, Britten & Thomas, "Non-Newtonian flow effects during spin coating large-area optical coatings with colloidal suspensions", *J ApplPhys* 71, 1992.
- [20] Berta Oda Noda, *Introducción al análisis grafico de datos experimentales*, Ed. Las prensas de ciencias UNAM 3ra edición, 2005.
- [21] D.C. Baird, *Experimentation: An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design*, Pretince Hall, USA, 1962.
- [22] G. Revillod; I. Russier; E Benichou; C. Jonin and P. Bevet, "Investigating the Interaction of Crystal Violet Probe Molecules on Sodium Dodecyl Sulfate Micelles with Hyper-Rayleigh Scattering", *J. Phys. Chem. B* vol109, 2005.
- [23] Masa Molar del vm, [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ CrystalViolet](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/CrystalViolet), Julio 2013.
- [24] Perfilómetros actuales, www.telstar_intrumat.com, 8 de julio 2013.
- [25] Pulker, "Characterization of optical thin films", *Appl Opt*, 18 1969-1977, 1979.
- [26] Errors in the refractive indices of solids measured using a 45° angle-of-incidence technique, T E Jenkins Department of Physics, University of Wales; 2000.
- [27] Fernando Guillermo Ontiveros Barrera, "Preparación de Nanotubos a Base de Alúmina y su Implementación en Sistemas Híbridos con Sistemas Orgánicos Octopolares para Aplicaciones Ópticas", Tesis maestría UNAM (Posgrado ciencias e Ingeniera de Materiales), 2011.
- [28] P.S. Basu; B.B. Biswas and M.K. Pal, "Extraction of crystal violet-iodine complex from gram positive bacteria by different solvents and its implication on gram differentiation" *Histochemie* 14, 221-229, 1968.
- [29] R.L. Berrios and J.L. Arbiser, "Effectiveness of gentian violet and similar products commonly used to treat pyodermas", *Dermatologic Clinics* 29, 69-73, 2011.
- [30] F.D. Saeva and G.R. Olin, "Carbocation photochemistry. Electron transfer mechanism for the pyrylium salt sensitized photo-oxidation of leuco crystal violet", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 22, 943-944, 1976.
- [31] J. Borsa; F. Klmn, and I. Rusznk, "Equilibrium sorption of crystal violet by carboxymethylated cellulose with low degree of substitution" *Colloid & Polymer Science* 267, 915-922, 1989.
- [32] Dik-Lung Ma; M. Hiu-Tung Kwan; D. Shiu-Hin Chan; P. Lee, Hui Yang; V. Pui-Yan Ma and Li- Ping Bai, Zhi-Hong Jiang and Chung-Hang Leung, "Crystal violet as a fluorescent switch-on probe for i-motif: label-free DNA-based logic gate" *Analyst* 136, 2692-2696, 2011.
- [33] Juan M. Gutiérrez-Zorrilla, *Química Inorgánica 2005*, www.ehu.es/zorrilla/juanma/T4Simetria.pdf, 14 Septiembre 2013.

- [34] J. Campo; A. Painelli; F. Terenziani; T. Van Regemorter; D. Beljonne; E. Goovaerts and W. Wenseleers, "First hyperpolarizability dispersion of the octupolar molecule crystal violet: Multiple resonances and vibrational and solvation effects", *Journal of the American Chemical Society* 132, 16467-16478, 2010.
- [35] M.M. Mndez Otero; M.L. Arroyo Carrasco; M.D. Iturbe Castillo; G.C. Martnez Jimnez and F.R. Garca, "Experimental Z-scan measurements using gaussian-bessel beams", *AIP Conference Proceedings* 992, 559-564 , 2008.
- [36] Jochen Campo; Anna Painelli; Francesca Terenziani; Tanguy Van Regemorter; "First Hyperpolarizability Dispersion of the Octupolar Molecule Crystal Violet: Multiple Resonances and Vibrational and Solvation Effects", 2010.
- [37] IUPAC Gold Book, <http://goldbook.iupac.org>, Septiembre 2013.
- [38] M.Sheik-Bahae et al, *Opt. Let.* Vol No 14, 1989.
- [39] Fernando Guillermo Ontiveros Barrera "Síntesis y Caracterización Óptica de Sonogeles Híbridos a Base de Azopolímeros", Tesis Licenciatura UNAM (Facultad de Ciencias) 2008.
- [40] R.A. Ganeev and T. Usmanov, "Nonlinear-optical parameters of various media" *Quantum Electronics* 37, 605-622, 2007.
- [41] Oregon Medical Laser Center, <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/048.html> , 13 Abril 2014.
- [42] RP Photonics Encyclopedia, http://www.rp-photonics.com/nonlinear_crystal_materials.html, 4 Noviembre 2013.
- [43] Francis A. Jenkins; Harvey E. White, "Fundamentals of Optics", 4ed.McGraw-Hills Primls,2001.
- [44] Davison and Abramowitz, "Optical Microscopy", <http://micro.magnet.fsu.edu/>, 16 Noviembre 2013.
- [45] R. Boyd, *Nonlinear Optics* 2° edition Academic Press. San Diego, 2003.
- [46] R.A. Ganeev, T. Usmanov, "Nonlinear-optical parameters of various media", *Quantum Electronics*, 37, 2007.
- [47] Geoffrey New, "Introduction to Nonlinear Optics", Cambridge 2011.
- [48] Tatiana Cañeque Cobo, "Acoplamiento Catalizados por Paladio en Cationes Hetero Aromáticos: Síntesis y Propiedades Ópticas No- Lineales de cromóforos Catiónicos", Alcalá de Henares 2010.
- [49] V. Torres Zuñiga; S. G. Carmona Contreras; V. M. Velázquez Aguilar; J. O. Flores Flores; A. A. Rodríguez Rosales, Morphology linear and nonlinear optical properties of cristal-violet octupolar dye dispersed in film SiO₂-sonogel glass, 2014
- [50] V. Torres-Zúñiga, O. G. Morales-Saavedra; Structural and nonlinear optical properties of Crystal-Violet octupolar dyes dispersed in bulk SiO₂-sonogel optical-glasses; 2012.