

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

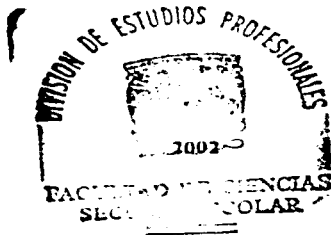
FACULTAD DE CIENCIAS

GENERACIÓN DE SEGUNDO
ARMÓNICO LÁSER EN MONÓMEROS
QUIRALES

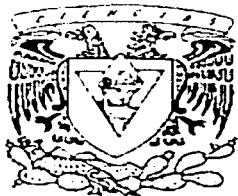
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C O
P R E S E N T A :
CARLOS AMIR ESCALANTE VELÁZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ



TESIS CON
FALLA DE ORIC





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.



DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Generación de segundo armónico láser en monómeros quirales"

realizado por Carlos Amir Escalante Velázquez

con número de cuenta 09757994-B, quien cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis
Propietario

Dr. Roberto Ortega Martínez

Propietario

M. en C. José de Jesús Carlos Quintanar Sierra

Propietario

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

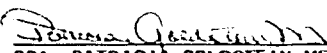
Suplente

Dra. Judith Percino Zacarías

Suplente

Dra. María Elena Villafuente Castrejón

Consejo Departamental de Física


DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

Agradecimientos

A mi director de tesis Dr. Roberto Ortega Martínez por su invaluable apoyo en todo lo que estuvo dentro de sus posibilidades.

Al M. en C. Carlos Jesús Román Moreno por toda su gran ayuda y apoyo.

Al M. en C. Antonio Rodríguez Rosales por su asesoría y apoyo para empezar este trabajo.

A los Investigadores del CQ-ICUAP Dr. Víctor Manuel Chapela Castañares y Dra. Judith Percino Zacarías por su apoyo y sus valiosas sugerencias.

Al Laboratorio de óptica aplicada del CCADET-UNAM por las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

A la DGAPA-UNAM por la beca que me otorgaron en los proyectos No.IN104597. y No.IN108900.

A los sinodales:

M. en C. José de Jesús Carlos Quintanar Sierra

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

Dra. Judith Percino Zacarías

Dra. María Elena Villafuerte

Por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Este trabajo se realizó con equipo que se compró con los proyectos de CONACYT No. 28875U, C3030045-A, 4480-A9406 y 34921-E.

Índice general

Introducción General	3
1. Generalidades sobre óptica no lineal	5
1.1. Introducción	5
1.2. Interacción de la radiación con materia	5
1.3. Óptica no lineal	6
1.3.1. Introducción a la óptica no lineal	6
1.3.2. Ecuación de onda para un medio óptico no lineal	7
1.3.3. Fenómenos ópticos no lineales de segundo orden. Generación de segundo armónico (SHG)	8
1.4. Cálculo de susceptibilidades de primero y segundo orden con el modelo de Lorentz	10
1.4.1. Propiedades de simetría de las susceptibilidades ópticas no lineales	13
1.5. Óptica no lineal en materiales orgánicos	13
1.5.1. Origen microscópico de la no linealidad en sistemas orgánicos	13
1.5.2. Generación de segundo armónico en moléculas orgánicas	15
2. Desarrollo experimental	19
2.1. Introducción	19
2.2. Arreglo experimental	19
2.2.1. Descripción del arreglo experimental	21
2.3. Descripción del equipo	21
2.3.1. Láser Nd:YAG	21
2.3.2. Espectrómetro USB2000	22
2.4. Resolución óptica	24
2.4.1. Cálculo de la resolución óptica del espectrómetro USB2000 usado en los experimentos	24
2.5. Calibración de la intensidad de los pulsos del haz del láser Nd:Yag	25
2.6. Técnicas para medir efectos ópticos no lineales de segundo orden	26
2.6.1. Introducción	26
2.6.2. Técnica de Kurtz en polvo	26
2.7. Irradiación de los nuevos monómeros	29
2.8. Espectros de calibración	30

ÍNDICE GENERAL

2

3. Resultados y Conclusiones	31
3.1. Introducción	31
3.2. Resultados	31
3.3. Análisis de resultados	36
3.3.1. Análisis de los espectros de las muestras R-(+)- y S-(-)- metilbecilmetacrilolamina, (R y SMBMA)	36
3.3.2. Análisis de los espectros de las muestras Hidrobenzoïn (R,R), (S,S) mono y disustituido	38
3.4. Conclusiones	40
Apéndices	41
A. Especificaciones del Espectrómetro USB2000	41
B. Resumen del artículo enviado para su arbitraje al <i>Journal of Molecular Structure</i> el 8 de noviembre del 2002.	42
Bibliografía	44

Introducción General.

La óptica no lineal trata de la interacción de radiación electromagnética (luz) con la materia para generar nuevos campos electromagnéticos, modificados con respecto a la fase, frecuencia, amplitud u otras características del campo incidente. Uno de los procesos no lineales más estudiados es la generación del segundo armónico (SHG de sus siglas en Inglés Second Harmonic Generation) o doblamiento de frecuencia. En este proceso la luz láser del cercano infrarrojo (con frecuencia ω) puede ser convertida por medio de un material no lineal a luz verde (2ω). Tradicionalmente, los materiales usados para medir el comportamiento no lineal fueron cristales inorgánicos, tales como Níobato de Litio ($LiNbO_3$) y Fosfato Dihidrógeno de Potasio-KDP (KH_2PO_4). En los últimos años se ha encontrado que los sistemas orgánicos tales como cristales orgánicos y polímeros tienen mejores características y propiedades físicas comparadas con los materiales inorgánicos, tales como gran no linealidad óptica y estabilidad mecánica, química, térmica y óptica, las cuales son necesarias en el diseño de dispositivos optoelectrónicos [1, 2, 3, 4, 5], así como la posibilidad de ser usados en comunicaciones y en tecnología de información. La factibilidad de la modificación de sus estructuras químicas, hace posible el diseño y síntesis de materiales con ciertas propiedades para una aplicación deseada. Así, los compuestos orgánicos se presentan como una alternativa práctica a los cristales inorgánicos. Para fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, al que pertenece la generación de segundo armónico, es condición necesaria que el medio no lineal sea asimétrico, así en la fase inicial del diseño y síntesis de nuevos materiales se tienen que considerar métodos físicos y químicos de introducir la no centrosimetría. Existen trabajos que concluyen que la adición de un radical quiral asegura una estructura cristalina no centrosimétrica [6, 7]. Los investigadores del Laboratorio de polímeros del Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (CQ-ICUAP) han diseñado nuevos monómeros orgánicos quirales que esperan presenten SHG cuya intensidad sea comparable con los materiales estándares, tales como Azúcar, Urea, etc. En el Laboratorio de óptica aplicada del CCADET-UNAM se han caracterizado ópticamente otros compuestos orgánicos [8, 9, 10, 11, 12]. En el diseño de estos nuevos monómeros orgánicos se han considerado diferentes estrategias, con el fin de garantizar características adecuadas, como es que, si la molécula en su estructura contiene un grupo quiral y además sea ópticamente pura, necesariamente deberá cristalizar en un sistema cristalográfico enantiomorfo, por lo tanto son idóneos e interesantes para ser estudiadas sus propiedades de generación de segundo armónico. Las moléculas que se estudiarán en esta tesis son seis nuevos monómeros que se obtienen por condensación de un cloruro de metacrililo con el grupo amino o alcohol, los cuales tienen en su estructura el responsable de la quiralidad. Dos de ellos presentan quiralidad porque contienen un carbón quiral (carbono con cuatro diferentes sustituyentes) y otros por impedimento esteri-

co que hace que sean quirales. Con el primer efecto se estudiarán los compuestos $R - (+) - \alpha - \text{metilberilmacacrilolamina}$, $S - (-) - \alpha - \text{metilberilmacacrilolamina}$ que se obtienen a partir de los enantiómeros puros $R - (+) - \alpha -$ y $S - (-) - \alpha - \text{metilberilamina}$ [12], y dentro del segundo grupo se estudiarán cuatro nuevos monómeros: $(R, R) - (+) - 1,2 - \text{difenil}(1,2 - \text{dimetacriloloxi})\text{etano}$, $(R, R) - (+) - 1,2 - \text{difenil}(2 - \text{metacriloloxi})\text{etanol}$, $(S, S) - (-) - 1,2 - \text{difenil}(1,2 - \text{dimetacriloloxi})\text{etano}$, $(S, S) - (-) - 1,2 - \text{difenil}(2 - \text{metacriloloxi})\text{etanol}$, que contienen los enantiómeros $(R, R) - (+) - \alpha - \text{hidrobenzoin}$ y el $(S, S) - (-) - \alpha - \text{hidrobenzoin}$.

El trabajo de tesis consistió en caracterizar ópticamente los nuevos monómeros al analizar la luminiscencia que producen los monómeros al ser irradiados con pulsos láser intensos. Para lo anterior se diseñó y montó un arreglo experimental espectrofotométrico para la observación de la luminiscencia de monómeros orgánicos. Dichos monómeros al ser irradiados con el láser de Nd:Yag cuya longitud de onda es $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$, presentan fenómenos ópticos no lineales, específicamente, generan el segundo armónico de la frecuencia fundamental del láser, esto es luminiscen alrededor $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$. El sistema espectrofotométrico consiste básicamente del láser de Nd:Yag y un espectrómetro que permite, mediante un software, la captura en tiempo real de la luminiscencia asociada a SHG, una vez que se han obtenido los espectros se procedió a su análisis y discusión.

La tesis se divide en tres capítulos

Capítulo 1. Se dan los conceptos básicos de óptica no lineal, haciendo énfasis en el fenómeno de SHG, enseguida se dan las características principales de los materiales orgánicos, de la generación de SHG en éstos materiales, finalmente se describen y presentan los monómeros estudiados.

Capítulo 2. Se presenta y describe el arreglo experimental usado en este trabajo, así como las características principales del equipo usado. Finalmente se describe una técnica para estudiar el SHG, la cual fue empleada para caracterizar los materiales en estudio

Capítulo 3. Se presentan los resultados obtenidos así como su análisis y discusión, finalmente se dan las conclusiones del trabajo

Capítulo 1

Generalidades sobre óptica no lineal

1.1. Introducción.

El presente capítulo trata de los principios fundamentales de la óptica no lineal, que ayudan a tener una comprensión básica de los efectos no lineales, particularmente, de la generación de segundo armónico (SHG de sus siglas en Inglés Second Harmonic Generation) en materiales orgánicos.

1.2. Interacción de la radiación con materia.

De la observación de la interacción de la radiación con la materia, se pueden identificar diversos fenómenos ópticos, tales como: la absorción, el esparcimiento, la dispersión, la emisión inducida y espontánea y los fenómenos ópticos lineales y no lineales.

Existen tres procesos básicos por medio del cual una molécula puede absorber radiación, llevando a la molécula a niveles excitados de energía donde el incremento en la energía es igual a la energía de la radiación absorbida ($h\nu$). Primero, la molécula rota sobre varios ejes, la energía de rotación está en niveles de energía definidos, así la molécula puede absorber radiación y ser elevada a mayores niveles de energía rotacionales en una transición rotacional. Segundo, los átomos o grupos de átomos dentro de una molécula vibran uno respecto del otro y la energía de vibración ocurre a niveles cuantizados definidos. La molécula puede entonces absorber una cantidad discreta de energía y ser llevada aun a mayores niveles de energía vibracional, en una transición vibracional. Tercero, los electrones de una molécula pueden ser llevados a mayores niveles de energía electrónica correspondientes a una transición electrónica, ver figura 1.1.

Como cada una de las energías de transición internas quedan cuantizadas, esto ocurre únicamente a longitudes de onda definidas correspondientes a una energía ($h\nu$) igual al salto cuantizado en la energía interna. Hoy en día se sabe de muchas y diferentes niveles de energía para cada tipo de transición, los cuales están asociadas a las diferentes longitudes de onda que pueden ser absorbidas [13, 14].

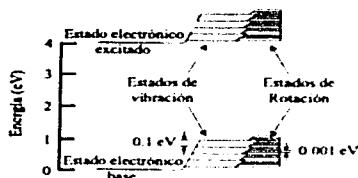


Figura 1.1: Diagrama de los niveles de energía.

1.3. Óptica no lineal.

1.3.1. Introducción a la óptica no lineal.

Cuando luz monocromática suficientemente intensa incide sobre un material, puede modificar las propiedades ópticas de éste y ser modificada a su vez, tanto que la luz transmitida puede contener frecuencias adicionales diferentes de la original. Los fenómenos ópticos no lineales, son no lineales en el sentido de que ellos ocurren como una respuesta (polarización inducida) del material a un campo óptico aplicado, la cual depende de manera no lineal a la amplitud del campo. Por ejemplo la generación de segundo armónico (SHG) es el resultado de la respuesta atómica que depende de manera cuadrática de la amplitud del campo aplicado. El procedimiento más común para describir tanto los fenómenos ópticos lineales y no lineales está basado en expresar la polarización (momento dipolar por unidad de volumen) $\vec{P}(t)$ en términos de la amplitud del campo eléctrico aplicado $\vec{E}(t)$. En el caso de la óptica lineal, la polarización inducida depende de manera lineal de la amplitud del campo aplicado, esto es [15]

$$\vec{P}(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (1.1)$$

Donde la constante de proporcionalidad $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal. Cuando el campo óptico que incide sobre un material es muy intenso, tal que la polarización inducida no depende linealmente de la amplitud del campo, se habla de óptica no lineal y la expresión anterior se generaliza expresando la polarización como una serie de potencias en la amplitud del campo eléctrico como [15]:

$$\vec{P}(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots \approx \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (1.2)$$

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como las susceptibilidades de segundo y de tercer orden, respectivamente. Solo por simplicidad se ha escrito la relación anterior en forma escalar, pero teniendo en cuenta la naturaleza vectorial de los campos electromagnéticos, resulta que $\chi^{(1)}$ es un tensor de segundo rango y $\chi^{(2)}$ es un tensor de tercer rango y así sucesivamente. Así pues, la relación correcta está dada por [1]

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \dots \\ + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots \quad (1.3)$$

con $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots$

Las $\chi^{(n)}$ son las respuestas ópticas no lineales del medio, la convención de suma sobre índices es usada. Todos los efectos ópticos no lineales son totalmente descritos por sus susceptibilidades no lineales $\chi^{(n)}$ con $n > 1$.

De acuerdo a la notación usual, la frecuencia va precedida del signo menos si el fotón es emitido y positivo si es absorbido. La interpretación física de la expresión anterior (en el caso de óptica no lineal) es la siguiente: cuando las cargas eléctricas en la materia experimentan campos intensos a frecuencias $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n$, ellas oscilan anarmónicamente, tal que se producen dipolos en combinaciones lineales de $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n$.

La razón de porque la polarización juega un papel fundamental en la descripción de fenómenos ópticos no lineales es porque la variación de la polarización con el tiempo actúa como fuente de nuevos componentes del campo eléctrico como se verá a continuación.

1.3.2. Ecuación de onda para un medio óptico no lineal.

El comportamiento general de la luz al interactuar con la materia está gobernada por las ecuaciones de Maxwell, las cuales en unidades Gaussianas son [15]

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (1.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (1.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.7)$$

La solución de las ecuaciones en regiones del espacio que no tienen cargas ni corrientes libres, esto es

$$\rho = 0, \vec{J} = 0 \quad (1.8)$$

Assumiendo que el material es no magnético, entonces

$$\vec{B} = \vec{H} \quad (1.9)$$

Pero, se va a permitir que el material sea no lineal en el sentido en que \vec{E} y \vec{D} estén relacionados por

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (1.10)$$

Donde, en general, el vector de polarización puede depender de manera no lineal del campo eléctrico.

Ahora, se procede a derivar la ecuación de onda en la forma usual, tomando el rotacional de la ecuación 1.4, intercambiando la derivada espacial con la derivada temporal en el lado derecho de la ecuación y usando las ecuaciones 1.5, 1.7 y 1.9 se obtiene la ecuación

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.11)$$

Usando la ecuación 1.10 para eliminar \vec{D} , se obtiene la expresión

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.12)$$

Esta es la forma más general de la ecuación de onda en óptica no lineal. Se puede interpretar la expresión como la ecuación de onda inhomogénea en la cual la polarización \vec{P} genera el campo eléctrico \vec{E} . Dicha ecuación expresa el hecho de que cuando $\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$ es diferente de cero, las cargas están siendo aceleradas y de acuerdo al electromagnetismo, las cargas aceleradas generan radiación electromagnética.

Bajo ciertas condiciones puede ser simplificada, recordando que

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad (1.13)$$

En la óptica lineal para medios isotrópicos el primer término de la derecha se anula porque la ecuación 1.6 implica que $\nabla \cdot \vec{E} = 0$. Sin embargo en óptica no lineal esto no es cierto debido a la relación general que existe entre \vec{D} y \vec{E} (ver ecuación 1.10), si \vec{E} es de la forma de una onda plana transversal infinita entonces $\nabla \cdot \vec{E} = 0$.

1.3.3. Fenómenos ópticos no lineales de segundo orden. Generación de segundo armónico (SHG).

Los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden son el resultado de la respuesta atómica, la cual depende de manera cuadrática a la intensidad del campo óptico aplicado. Estos fenómenos están determinados por $\chi^{(2)}$ y solo se presentan en materiales no centrosimétricos, ya que solo para ellos $\chi^{(2)}$ es diferente de cero, de hecho, en general para medios que posean un centro de simetría $\chi^{(2n)}$ se hace igual a cero, como se puede ver a continuación. En medios centrosimétricos todos los tensores de susceptibilidad son invariantes bajo inversión espacial, los vectores polarización y de campo eléctrico son todos vectores polares que cambian el signo bajo una operación de inversión espacial.

Para susceptibilidades de orden par se reescribe la ecuación 1.3 como sigue

$$P_i^{(2n)}(\omega) = \chi_{ijk}^{(2n)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) E_j(\omega) E_k(\omega) \dots E_{2n}(\omega) \quad (1.14)$$

Bajo una inversión espacial, se tiene

$$-P_i^{(2n)}(\omega) = \chi_{ijk}^{(2n)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) [-E_j] [-E_k] \dots [-E_{2n}]$$

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^{(2n)} \chi_{ijk...2n}^{(2n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) E_1 E_2 \dots E_{2n} \\
 &= \chi_{ijk...2n}^{(2n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) E_1 E_2 \dots E_{2n} = P_1^{(2n)}(\omega)
 \end{aligned} \quad (1.15)$$

lo que indica que $\chi_{ijk...2n}^{(2n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n})$ debe de ser idénticamente igual a cero, para medios con simetría.

La polarización inducida a través de procesos de segundo orden puede ser escrita como

$$P_1^{(2)}(\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1.16)$$

Los fenómenos de segundo orden pueden verse de la manera general siguiente. Se considera un campo óptico que consiste de dos frecuencias componentes incidendo sobre un material cuya susceptibilidad de segundo orden no sea nula, esto es

$$E(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t) + c.c. \quad (1.17)$$

Donde c.c. significa complejo conjugado.

Si suponemos que la contribución de segundo orden a la polarización es de la forma de la ecuación 1.16. Se encuentra que la polarización no lineal está dada por

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} [E_1^2 \exp(-2i\omega_1 t) + E_2^2 \exp(-2i\omega_2 t) + 2E_1 E_2 \exp(-i(\omega_1 + \omega_2)t) \\
 + 2E_1 E_2^* \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) + c.c.] + 2\chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]
 \end{aligned} \quad (1.18)$$

Este resultado puede escribirse como

$$P^{(2)}(t) = \sum_n P(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (1.19)$$

Las amplitudes complejas de las diferentes componentes de la polarización están dadas por

$$\begin{aligned}
 P(2\omega_1) &= \chi^{(2)} E_1^2 \quad (\text{SHG}) \\
 P(2\omega_2) &= \chi^{(2)} E_2^2 \quad (\text{SHG}) \\
 P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (\text{SFG}) \\
 P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2^* \quad (\text{DFG}) \\
 P(0) &= 2\chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (\text{OR})
 \end{aligned}$$

Aquí se llama a cada expresión por el nombre (en Inglés) del fenómeno físico que representa, tal como Generación de Segundo Armónico (SHG), Generación de suma de frecuencias (SFG), Generación de diferencia de frecuencias (DFG), y rectificación óptica (OR), respectivamente.

El presente trabajo se centra en la generación de segundo armónico. El proceso de SHG, es ilustrado esquemáticamente en la figura 1.2 a)

Si un haz láser, cuya amplitud de campo eléctrico está dada por

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t) + c.c. \quad (1.20)$$

incide en un medio cuya susceptibilidad de segundo orden no es nula, induce una polarización dada por 1.16 se tiene:

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} E_0 E_0^* + \chi^{(2)} E_0^2 \exp(-2i\omega t) + c.c. \quad (1.21)$$

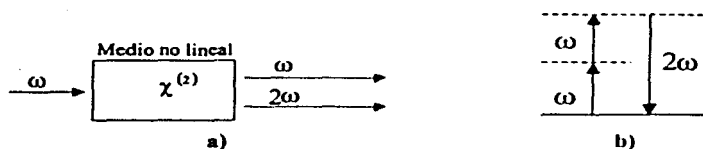


Figura 1.2: Esquema de generación de segundo armónico.

Se ve que la polarización no lineal consiste de una contribución a frecuencia cero (primer término) y una contribución a frecuencia 2ω (segundo término).

De acuerdo con la ecuación 1.21, el último término puede llevar a la generación de radiación con frecuencia del segundo armónico, mientras que el primero lleva a OR. Nótese que OR no genera radiación electromagnética porque su segunda derivada temporal se anula, debido a que no depende del tiempo.

La generación de segundo armónico puede también ser visualizado en términos de intercambio de fotones entre las diferentes componentes del campo. De acuerdo con esta representación que se muestra en la parte b) de la figura 1.2, dos fotones de frecuencia ω son destruidos y un fotón de frecuencia 2ω es creado simultáneamente en un proceso mecánico cuántico. La línea continua representa el estado base y las líneas punteadas representan niveles virtuales.

1.4. Cálculo de susceptibilidades de primero y segundo orden con el modelo de Lorentz.

Usando un modelo clásico, el llamado modelo de Lorentz es posible explicar fenomenológicamente los efectos ópticos lineales y no lineales y calcular la susceptibilidad de primero, segundo orden y de orden superior, haciendo consideraciones relativas a la simetría del medio, como se verá.

La teoría clásica trata satisfactoriamente algunos aspectos referentes a la interacción de la radiación con la materia, adoptando la hipótesis hecha por H. A. Lorentz, la cual establece que un electrón en un átomo responde a la luz como si éste estuviese unido al núcleo por un simple resorte. El modelo de Lorentz asegura que en ausencia de campos externos el electrón tiene en el átomo una cierta posición de equilibrio, mientras que bajo la influencia de un campo electromagnético, el electrón experimenta una fuerza de Lorentz que lo desplaza de su posición de equilibrio. De acuerdo a Lorentz, "el desplazamiento dará lugar inmediatamente a una nueva fuerza que empujará a la partícula a su posición inicial, y la cual se puede distinguir apropiadamente como fuerza elástica". Suponiendo que el campo aplicado oscila rápidamente a una frecuencia óptica ω en la siguiente manera

$$E(t) = E_0 \cos \omega t = \frac{E_0}{2} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad (1.22)$$

La ecuación de movimiento del electrón bajo la influencia del campo eléctrico y al potencial armónico (asociado a un material simétrico) se obtiene de la segunda ley de Newton

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{eE_0}{2m} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad (1.23)$$

Donde x es el desplazamiento del electrón de su posición de equilibrio, ω_0 es la frecuencia intrínseca del oscilador armónico, γ es el coeficiente de amortiguamiento, relacionado con la absorción, e y m son la carga y la masa del electrón respectivamente.

Resolviendo la ecuación 1.23 se obtiene para x

$$x = -\frac{eE_0}{2m} \frac{\exp(i\omega t)}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2} \quad (1.24)$$

Recordando además que la polarización está relacionada con el desplazamiento por $P = -Nex$ y además recordando la ecuación 1.1. Se tiene [1]:

$$\chi^{(1)}(\omega) = -\frac{Ne^2}{2m} \frac{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega}{(\gamma\omega)^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2} \quad (1.25)$$

Obviamente, un resorte real no se comporta según 1.23, de igual manera que un electrón en un átomo no cumple el modelo de Lorentz, sin embargo, un modelo un poco más realista del que se puede obtener una expresión para la susceptibilidad de segundo orden, consiste en considerar una función de energía potencial efectiva, como una serie de potencias de x ya que cualquier energía potencial puede ser expandida en una serie de Taylor alrededor de un punto de equilibrio estable $x = 0$, como

$$V(x) = V(0) + x\left(\frac{dV}{dx}\right) + \frac{1}{2!}x^2\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{1}{3!}x^3\frac{d^3V}{dx^3} + \dots \quad (1.26)$$

Dado que el desarrollo es alrededor de un punto de equilibrio estable $\frac{dV}{dx} = 0$ y $\frac{d^2V}{dx^2} > 0$ se tiene un potencial de la forma siguiente

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0 x^2 + Bx^3 + Cx^4 + \dots \quad (1.27)$$

Tomando en cuenta hasta el término cúbico del potencial (esto es considerando un potencial anarmónico, asociado a un material no centrosimétrico), la ecuación de movimiento queda

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Bx^2 = -\frac{eE_0}{2m} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad (1.28)$$

La técnica para resolver la ecuación anterior es análoga a la teoría de perturbaciones usada en mecánica cuántica. Se propone como solución

$$x = A^{(1)} \exp(i\omega t) + A^{(1)*} \exp(-i\omega t) + A^{(2)} \exp(i2\omega t) + A^{(2)*} \exp(-i2\omega t) \\ = x^{(1)} + x^{(2)} \quad (1.29)$$

donde $x^{(1)}$ es la solución de la ecuación 1.23 en el caso en que $B = 0$, mientras que $x^{(2)}$ debe satisfacer la ecuación homogénea, esto es

$$\frac{d^2 x^{(1)}}{dt^2} + \gamma \frac{dx^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)} = \frac{cE_0}{2m} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \quad (1.30)$$

y

$$\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + \gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} + B(x^{(1)})^2 = 0 \quad (1.31)$$

De la última ecuación se obtiene

$$A^{(2)} = \frac{c^2 E_0^2}{4\pi m^2} \frac{1}{[\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]^2} \frac{-B}{2i\gamma\omega + \omega_0^2 - 4\omega^2} \quad (1.32)$$

recordando que $P^{(2)} = -eNx^{(2)}$ y la ecuación 1.21, se obtiene [1]:

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{Ne^3}{2m^2} \frac{1}{[\gamma\omega + \omega_0 - \omega^2]^2} \frac{B}{2i\gamma\omega + \omega_0^2 - 4\omega^2} \quad (1.33)$$

En la figura 1.3 a) se muestran un potencial simétrico y en la 1.3 b) un no simétrico considerando hasta el término cúbico en la expresión del potencial. Estos son asociados a un material simétrico y a otro asimétrico respectivamente

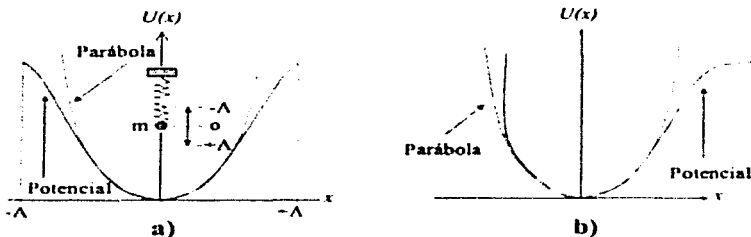


Figura 1.3: Potenciales. En a) se muestra un potencial simétrico y en b) uno asimétrico en ambos la línea punteada es un potencial cuadrático.

Aunque los modelos clásicos de oscilador armónico y anarmónico resultan útiles al predecir cierto comportamiento tanto lineal como no lineal, están lejos de ofrecer una explicación satisfactoria a los fenómenos observados. Esto se debe a que los modelos omiten importantes características de un sistema real. Un problema obvio es que el modelos clásicos consideran que el sistema tiene una frecuencia característica mientras que un sistema real consiste de moléculas que tienen un gran número de estados excitados, un tratamiento formal requiere de mecánica cuántica y no se abordará aquí.

1.4.1. Propiedades de simetría de las susceptibilidades ópticas no lineales.

Como ya se mencionó, los efectos de segundo orden están descritos por la ecuación 1.16, debido a que el producto $E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)$ es igual a $E_k(\omega_2)E_j(\omega_1)$, entonces intercambiando $E_j(\omega_1)$ y $E_k(\omega_2)$ en la ecuación 1.16, no hay cambio alguno en la polarización, así se tiene

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

En un medio sin absorción, la simetría anterior puede extenderse a la llamada simetría de Kleinman [16], la cual establece que todos los argumentos de las frecuencias en el tensor de susceptibilidad pueden ser completamente intercambiados, tanto como los correspondientes índices de las coordenadas sean intercambiados. La simetría de Kleinman lleva a las siguientes simetrías adicionales para la susceptibilidad de segundo orden

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{jik}^{(2)}(\omega_1; -\omega_3, \omega_2) = \chi_{kji}^{(2)}(\omega_1; \omega_2, -\omega_3)$$

$$\chi_{kji}^{(2)}(\omega_2; -\omega_3, \omega_1) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2; \omega_1, -\omega_3) \quad (1.34)$$

Como otras cantidades físicas expresadas en términos de tensores, los tensores de susceptibilidad no lineal, están relacionados a la simetría de la estructura del material. Aunque en general los tensores tienen muchas componentes, debido a las propiedades de simetría, las componentes independientes suele ser un número mucho menor [1, 15]

1.5. Óptica no lineal en materiales orgánicos.

Cuando luz intensa, tal como luz láser incide sobre un material, puede cambiar las propiedades ópticas del material y producir fenómenos ópticos no lineales, a la vez que el haz que se propaga en el medio es afectado por éste. En las últimas décadas se ha encontrado que los sistemas orgánicos, tales como cristales orgánicos además de polímeros tienen características tales como gran no linealidad óptica y estabilidad mecánica, química, térmica y óptica, las cuales son necesarias en el diseño de dispositivos optoelectrónicos [1, 2, 3, 4, 5]. Las propiedades ópticas no lineales que presentan ciertos materiales, tienen muchas aplicaciones tecnológicas, en fotonica y en telecomunicaciones. Algunas de estas propiedades pueden ser empleadas por ejemplo para control de fase, estado de polarización, o la frecuencia de haces de luz [1, 2, 3, 4, 5, 17].

1.5.1. Origen microscópico de la no linealidad en sistemas orgánicos.

Los materiales orgánicos, son materiales formados por un conjunto de unidades moleculares enlazadas químicamente, las cuales interactúan débilmente unas con otras (intermoleculamente) en el volumen através de fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógeno, mientras que las interacciones intramoleculares através de enlaces covalentes, son mucho más fuertes. La respuesta óptica no lineal de los sistemas orgánicos puede ser descrita primeramente como

consecuencia de la deformación de las nubes electrónicas dentro de cada molécula, debida a la presencia de un campo eléctrico intenso. La no linealidad óptica en materiales orgánicos es de naturaleza molecular. En contraste con los materiales inorgánicos donde la no linealidad es un efecto de bandas en el volumen.

Las estructuras orgánicas, presentan dos tipos de enlaces químicos, conocidos como enlaces σ y π , el enlace σ se forma por el traslape de orbitales atómicos de dos átomos con electronegatividad similar a lo largo de sus ejes internucleares. Un enlace sencillo entre dos átomos de carbono es un enlace σ mientras que los enlaces dobles o triples entre átomos de carbono son enlaces π formados por un traslape lateral de orbitales transversales $2p_x$ y $2p_y$. Los electrones involucrados en dichos enlaces se les conoce como electrones σ y electrones π , respectivamente. En la figura 1.4 se muestran los enlaces π y σ .



Figura 1.4 Enlaces sigma y π

Los compuestos orgánicos que tienen cadenas constituidas de enlaces alternados (sencillos y dobles), de tal manera que existe una conjugación electrónica a través de la cadena, son importantes debido a que se ha encontrado que tienen propiedades interesantes principalmente en lo referente a que muestran efectos ópticos no lineales aun bajo condiciones de no resonancia, la no linealidad se manifiesta en especial en los casos de electrones π [2].

Ya que la respuesta óptica no lineal en materiales orgánicos es originada principalmente de las excitaciones de los electrones π o moléculas individuales o unidades de cadenas de polímeros, cada unidad puede ser vista como fuente de respuesta óptica no lineal. Así el entendimiento de las susceptibilidades macroscópicas, es reducido al entendimiento de las susceptibilidades microscópicas correspondientes y a la distribución de orientación de las moléculas en la fase macroscópica [2].

La relación entre la polarización inducida en un medio microscópico y el campo eléctrico aplicado de la onda incidente puede ser escrito como [18, 19, 20, 21, 22]

$$P_i(\omega_1) = \sum_j \alpha_{ij}(-\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_2) + \sum_{jkl} \beta_{ijkl}(-\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_l(\omega_4) + \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl}(-\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_l(\omega_4) \quad (1.35)$$

donde P_i es la polarización inducida en el medio, con un láser de frecuencia ω_1 , α_j es la polarizabilidad lineal, β_{ijk} es la primera hiperpolarizabilidad, γ_{ijkl} es la segunda hiperpolarizabilidad, y E_j es la componente del campo eléctrico en la dirección j . Esta expresión es análoga a la de la polarización inducida en un medio macroscópico, ver ec. 1.3.

La no linealidad de segundo orden macroscópica, esto es, la susceptibilidad de segundo orden puede ser relacionada a su término microscópico correspondiente (susceptibilidad molecular microscópica) como sigue [1]:

$$\chi_{ijkl}^{(2)} = N \theta_{ijkl} f_i f_j f_k f_l \quad (1.36)$$

Donde N es la densidad molecular y f es el campo local debido a interacciones intermoleculares. Si se conoce el valor de β teórica o experimentalmente, se puede entonces estimar el valor correspondiente a el coeficiente no lineal macroscópico para el sistema molecular. El valor teórico de β puede ser calculado usando aproximaciones químico cuánticas, experimentalmente el valor de β es medido en soluciones líquidas, por ejemplo, usando una técnica conocida como DCSHG (DC electric field-induced second harmonic generation)

1.5.2. Generación de segundo armónico en moléculas orgánicas.

En 1970 Davydov y sus colaboradores [23] encontraron que ciertas estructuras orgánicas conocidas como moléculas conjugadas exhibían gran respuesta óptica no lineal de segundo orden bajo condiciones no resonantes, estos primeros trabajos reportaban específicamente materiales que presentaban SHG. Este tipo de estructuras estaban formadas por un anillo de benceno y un grupo electrodonador y otro electroaceptor. Davydov y sus colaboradores, encontraron una amplia variedad de bencenos sustituidos. Este descubrimiento ha llevado a un concepto totalmente nuevo de ingeniería molecular para sintetizar nuevos materiales orgánicos para estudios de efectos ópticos no lineales. La estructura del benceno está constituida por seis átomos de carbono y seis de hidrógeno, su fórmula química es C_6H_6 , ver figura 1.5. Los átomos de carbono están en los vértices de un hexágono regular unidos por enlaces σ utilizando funciones de onda híbridas sp^2 , mientras que los átomos de hidrógeno están unidos uno en cada átomo de carbono. Hay también seis electrones π uno para cada carbono, que se encuentran en los orbitales p , ver figura 1.5. Estos seis electrones π pueden moverse libremente por el hexágono, por lo que estos electrones no están localizados. Por esta razón estas estructuras son conocidas como sistemas π conjugados. Para moléculas conjugadas la contribución no lineal de los electrones π es muy importante y puede dominar sobre la contribución de los electrones σ [24].

Davydov y sus colaboradores concluyeron que moléculas aromáticas dipolares que posean un grupo electrodonador y un grupo electroaceptor, presentan una alta susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden debida a la transferencia de carga intramolecular entre los dos grupos de naturaleza opuesta. Es necesario, sin embargo que estas moléculas conjugadas carezcan de un centro de simetría. La molécula de benceno posee un centro de simetría, por lo que no presenta fenómenos de segundo orden, pero con la sustitución de grupos aceptores y/o donadores en ciertas posiciones en el anillo de benceno se remueve tal restricción. En la práctica la investigación en nuevos materiales orgánicos se procede en dos pasos, ingeniería de estructura molecular e ingeniería de estructura cristalina.

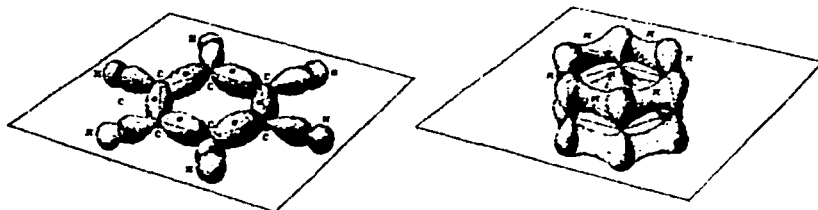


Figura 1.5: Orbitales moleculares del benceno

Desafortunadamente, la mayor parte de los materiales orgánicos cristaliza en grupos espaciales centrosimétricos [25, 26] y por lo tanto no exhiben generación de segundo armónico. Esto es, de los materiales que aunque presenten un valor alto en susceptibilidades microscópicas de segundo orden (β), no necesariamente cristalizan en grupos espaciales no centrosimétricos. Así se debe procurar en la fase inicial de diseño y síntesis de moléculas que tengan un alto valor de β y además se deben considerar métodos físicos y químicos para inducir la asimetría en las estructuras moleculares cristalinas.

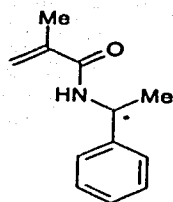
Diferentes estrategias han sido usadas para formar estructuras cristalinas asimétricas, algunas de estas estrategias son conocidas como quiralidad [6, 7], enlaces por puentes de hidrógeno [7, 27, 28], estructuras organometálicas [29], algunas otras son combinaciones de estas, por ejemplo se usan enlaces de hidrógeno y quiralidad [11]. Esos métodos han sido útiles para asegurar un alineamiento dipolar favorable para tener actividad de SHG.

Oudar y Hiere [30] señalaron, que la adición de un radical quiral asegura una estructura no centrosimétrica. La quiralidad molecular a provisto a los químicos de un medio para garantizar que la cristalización de un enantiómero puro ocurra en un sistema cristalográfico enantiomorfo [18]. Una molécula con uno o más elementos de inversión de simetría (centro, plano) es aquiral, pero una molécula que no posea ninguno de esos elementos de simetría es quiral y puede existir en dos formas espejo-imagen enantioméricas. Las moléculas que son imágenes en espejo que no se pueden superponer (debido a que sus átomos tienen diferente arreglo espacial) son quirales. La quiralidad es condición necesaria y suficiente para la existencia de los enantiómeros, esto es, un compuesto cuyas moléculas son quirales puede existir como enantiómero. La palabra quiral proviene de la palabra Griega 'quiros' que significa 'mano'. El término quiral es usado para describir las moléculas de los enantiómeros porque ellos están relacionados de la misma manera que la mano izquierda y la mano derecha. La mano izquierda es la imagen especular de la mano derecha y no se pueden superponer. Los enantiómeros son una sustancias ópticamente activas, hacen girar, en condiciones determinadas, el plano de polarización de la luz en un valor característico. Así, los enantiómeros tienen estructuras que solo difieren en el sentido de ser imágenes especulares entre sí que no se pueden superponer y cuyas propiedades

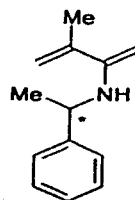
físicas solo difieren en la dirección de rotación de la luz polarizada. Más aún las rotaciones son iguales en magnitud pero de sentido contrario. Dependiendo del sistema de nomenclatura, los enantiómeros puros como d o l , $+$ o $-$ (relativo al signo de la rotación óptica), R o S (del Latín *Rectus*, *Siniester*). Esta última nomenclatura especifica la configuración absoluta de cada centro quiral y es la que se usa comúnmente. Los aspectos teóricos y aplicaciones prácticas de la quiralidad y su actividad óptica en moléculas orgánicas han sido desarrollados desde el trabajo pionero de Pasteur [31, 32]. La naturaleza provee un gran número de sustancias ópticamente activas que pueden ser usadas directamente (aminoácidos y carbohidratos) o modificados en su forma sintéticamente [33, 34]. Así, investigadores del Laboratorio de polímeros del Centro de Química de la Universidad Benemérita Autónoma de Puebla (CQ-ICUAP) han diseñado nuevos monómeros orgánicos quirales que esperan presenten SHG cuya intensidad sea comparable con los materiales estándares, tales como, Azúcar, Urea, etc. En el Laboratorio de óptica aplicada del CCADET-UNAM se han caracterizado ópticamente otros compuestos orgánicos [8, 9, 10, 11, 12]. En el diseño de los nuevos monómeros orgánicos se han considerado diferentes estrategias, con el fin de garantizar características adecuadas, como es que, si la molécula contiene en su estructura un grupo quiral y además sea ópticamente pura, necesariamente deberá cristalizar en un sistema cristalográfico enantiomorfo, por lo tanto son idóneos e interesantes para ser estudiadas sus propiedades de generación de segundo armónico. Las moléculas que se estudiaron son nuevos monómeros que se obtienen por condensación de un cloruro de metacrilato con el grupo amino o alcohol los cuales tienen en su estructura el responsable de la quiralidad. Dos de ellos presentan quiralidad porque contienen un carbón quiral (carbono con cuatro diferentes sustituyentes) y otros por impedimento estérico que hace que sean quirales. Con el primer efecto se estudiarán los compuestos $R - (+) - \alpha - \text{metilbencilmetacrilammina}$ (RMBMA), $S - (-) - \alpha - \text{metilbencilmetacrilammina}$ (SMBMA) que se obtienen a partir de los enantiómeros puros $R - (+) - \alpha -$ y $S - (-) - \alpha - \text{metilbencilamina}$ respectivamente [12], y dentro del segundo grupo se estudiarán cuatro nuevos monómeros. (R, R) - (+) - 1,2 - difenil(1,2 - dimetacrilato)etano (Hidrobenzoin disustituido (R,R)), (R, R) - (+) - 1,2 - difenil(2 - metacrilato)etanol (Hidrobenzoin monosustituido (R,R)), (S, S) - (-) - 1,2 - difenil(1,2 - dimetacrilato)etano (Hidrobenzoin disustituido (S,S)), (S, S) - (-) - 1,2 - difenil(2 - metacrilato)etanol (Hidrobenzoin monosustituido (S,S)), que contienen los enantiómeros (R, R) - (+) - α - hidrobenzoin y el (S, S) - (-) - α - hidrobenzoin monosustituido). En la figura 1.6 se muestran las estructuras de las moléculas.

El trabajo de tesis consistió en diseñar y montar un arreglo experimental espectrofotométrico para la observación de la luminiscencia de monómeros orgánicos. Dichos monómeros al ser irradiados con intensos pulsos de luz con un láser de Nd Yag cuya longitud de onda $\lambda_0 = 1064$ nm, presentan fenómenos ópticos no lineales, específicamente, generan el segundo armónico de la frecuencia fundamental del láser, esto es luminiscen alrededor de $\lambda_2 = 532$ nm. El sistema espectrofotométrico consiste básicamente de el láser de Nd Yag y un espectrómetro que permite, mediante un software, la captura en tiempo real de la luminiscencia asociada a SHG, una vez que se obtuvieron los espectros se procedió a su análisis y discusión.

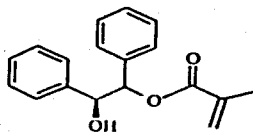
TESIS CON
FALLA DE ORIGE



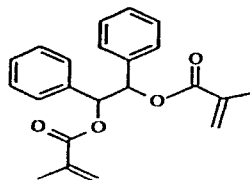
a)



b)



c)



d)

Figura 1.6: En a) y b) se muestran los monómeros R-(+)-metilbenzilmetacrilolamina (RMBMA) y S-(-)-metilbenzilmetacrilolamina (SMBMA) respectivamente, obtenidos a partir de los enantiómeros R-(+) y S-(-)-metilbenzilmetacrilolamina. En las figuras c) y d) se muestran los monómeros Hidrobenzoin monosustituido y Hidrobenzoin disustituido a obtenidos a partir de R,R-(+)- o S,S-(-)-Hidrobenzoin.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1. Introducción.

En el presente capítulo se presenta el arreglo experimental espectrofotométrico que se diseñó para coleccionar la luminiscencia asociada a SHG, producida por los monómeros orgánicos al ser irradiados con un láser de Nd-Yag, para obtener un espectro de dicha luminiscencia, a fin de verificar que efectivamente generan el segundo armónico de la frecuencia fundamental del láser, esto es que luminiscen alrededor de 532 nm, dado que la longitud de onda fundamental del láser es de 1064 nm. Se describen además, los experimentos realizados con los monómeros orgánicos para el estudio de sus propiedades no lineales, específicamente la generación de segundo armónico. Así pues el presente capítulo trata de la espectrofotometría para medir la luminiscencia asociada a la generación del segundo armónico de los nuevos materiales orgánicos para posteriormente, comparar la intensidad de SHG de nuestros monómeros con la de los estándares, tales como, Azúcar, Urea, etc. Se presenta además una técnica para el estudio de SHG, la cual fue empleada, para caracterizar los monómeros en estudio.

2.2. Arreglo experimental.

El sistema espectrofotométrico consiste básicamente de un láser de Nd-Yag y un espectrómetro que permite, mediante un software, la medición en tiempo real de la luminiscencia asociada a SHG. A continuación se muestra un diagrama del arreglo experimental espectrofotométrico, así como fotografías del arreglo montado sobre la mesa óptica, a fin de coleccionar la luminiscencia, ver figuras 2.1 y 2.2

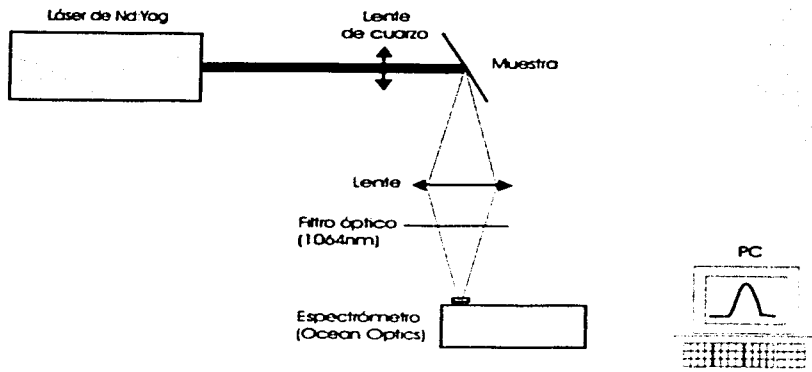


Figura 2.1: Diagrama del arreglo espectrofotométrico

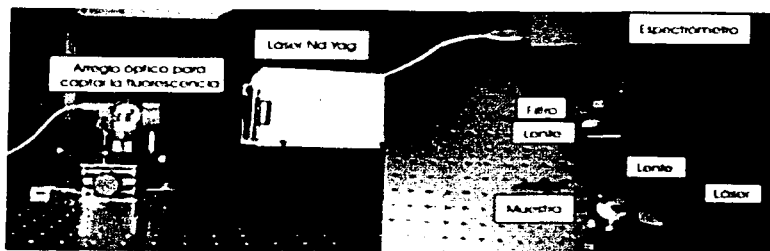


Figura 2.2. Fotografías del arreglo sobre la mesa óptica. En a) se muestra el arreglo óptico con el láser y los elementos ópticos para colectar la luminescencia. En b) se muestra el mismo arreglo con el espectrómetro en una vista superior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.1. Descripción del arreglo experimental.

El láser incide sobre el portamuestra que contiene la muestra a un ángulo de aproximadamente 45 grados, si la muestra presenta SHG, fluoresce en un color verde que en algunos casos es de una intensidad tal que puede ser observada a simple vista. Con el fin de colectar la luminiscencia se colocó una lente de distancia focal de 5 cm de tal manera que la distancia de la muestra a la lente sea aproximadamente dos veces la distancia focal de la lente y a una distancia igual de la lente a la rendija de entrada del espectrómetro.

El objeto de colocar la lente es con el fin de colectar más luz, mientras que el filtro (1064 nm) que se coloca entre el detector y la lente es para evitar que algo de la luz láser que se refleja sobre el portamuestras incida sobre el detector y dada la intensidad de los pulsos de éste pueda dañar el detector. La muestra es colocada en una base que permite movimientos hacia arriba y hacia abajo (respecto a la mesa), así como movimiento de rotación paralelo a la mesa óptica, mientras que el espectrómetro se colocó en una base que permite movimientos de arriba-abajo (respecto a la mesa), adelante-atrás (respecto a la muestra), así como movimiento de rotación (paralelo a la mesa). Todas estas posibilidades de movimientos, son necesarios para optimizar (maximizar) la luz que entra al espectrómetro, a través de la rendija de entrada.

2.3. Descripción del equipo.

2.3.1. Láser Nd:YAG.

La interacción de la radiación con el material en estudio se lleva a cabo por medio de un láser Nd:YAG (neodymium-yttrium aluminum garnet ($Nd_2Y_3Al_5O_{12}$)). El láser contiene de 0,9 a 1,4% de impurezas de Nd^{+3} . La inversión de población se obtiene de la absorción de la radiación de una lámpara de Xenón (Xe). La lámpara de Xe tiene un voltaje de polarización variable y el pulso crítico es otorgado a un máximo de $-1,8kV$ con una duración de 200 μs (FWHM)[35]; para la fase experimental se utiliza un láser marca Continuum modelo Sure-lite II-10 constituido por un cristal granate de ytrio aluminio dopado con neodimio, excitado por una lámpara de Xenón; la cual es la fuente de los pulsos electromagnéticos a la longitud de onda del fundamental (1064 nm). El láser cuenta con un oscilador de modo operación Q-switch, que da pulsos, con una repetición de hasta 10Hz y un ancho temporal de cada pulso de 5 - 7 ns. Cuando el haz del láser pasa a través de ciertos cristales ópticos no lineales, como el molibdato de litio ($LiNbO_3$) o fosfato dihidrógeno de potasio-KDP (KH_2PO_4) se obtiene generación de armónicos. El láser viene con cristales que producen el segundo, tercer y cuarto armónicos (532, 355 y 266 nm) respectivamente, los cuales son colocados en la parte frontal del cuerpo del láser. Inmediatamente a la salida se coloca un arreglo de filtros ópticos marca Continuum modelo SSP, el cual tiene la función de separar las frecuencias armónicas del láser si los cristales han sido colocados en la parte frontal [36].

2.3.2. Espectrómetro USB2000.

Un sistema espectroscópico generalmente consiste de rendija de entrada, un colimador, un elemento dispersor, tal como una rejilla o un prisma, óptica para enfocar y un detector.

Un espectrómetro es un instrumento óptico el cual forma imágenes de una fuente luminosa colocada frente a una rendija de entrada, las cuales son separadas lateralmente para diferentes longitudes de onda de la radiación incidente. Esta dispersión lateral es hecha por dispersión espectral en prismas o por difracción sobre rejillas de difracción planas o cóncavas.

Dependiendo del tipo de detección se distingue entre espectrógrafos y monocromadores. En los primeros se usa una placa fotográfica, mientras que los segundos usan detectores fotoeléctricos [37].

Una parte principal del espectrómetro USB2000 es el arreglo óptico. Este es un arreglo asimétrico Czerny-Turner, el cual se presenta en la figura 2.3. La luz entra al arreglo óptico a través de un conector estándar para una fibra óptica o directamente a través de la rendija de entrada, es colimada por un espejo esférico. Una rejilla de difracción plana difracta la luz colimada; un segundo espejo esférico enfoca sobre el detector la luz difractada resultante, así una imagen del espectro es proyectada sobre el detector, ver figura 2.3.

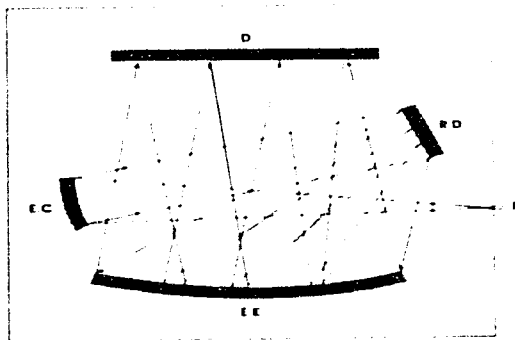


Figura 2.3. Arreglo asimétrico Czerny-Turner.

Donde

R : Rendija de entrada.

E. C. : Espejo colimador.

E. E. : Espejo de enfoque.

R. D. : Rejilla de difracción.

D : Detector.

Una rejilla de difracción es un dispositivo óptico con la característica de descomponer espectralmente la luz que incide sobre ella. Es una superficie plana con un grabado de canales paralelos, los cuales son realizados en un sustrato de vidrio ópticamente plano o producido por técnicas holográficas. Toda la superficie de la rejilla es revestida con una capa altamente reflejante.

El poder de resolución espectral de cualquier elemento dispersor, entendido como la capacidad de resolver dos líneas espectrales cuyos máximos sean similares y que estén muy cerca una de la otra (separadas $\Delta\lambda$), es definido por la siguiente expresión

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.1)$$

Para una rejilla de difracción puede verse que la resolución espectral está dada por [37]:

$$R = \frac{Nd(\sin\alpha \pm \sin\beta)}{\lambda} = mN \quad (2.2)$$

Donde

- N = Número de surcos de la rejilla de difracción
- d = Distancia entre surcos.
- α = Ángulo de incidencia respecto a la normal de la red.
- β = Ángulo de difracción
- m = Orden de la difracción
- λ = Longitud de onda

En un sistema espectroscópico que usa un monocromador, existe también una rendija de salida, y solo una porción del espectro, aquella que atraviesa la rendija de salida, es proyectada sobre el elemento detector (frecuentemente un fotomultiplicador). En los monocromadores las rendijas de entrada y de salida son fijas en su posición y pueden ser cambiadas en su ancho. Rotando la rejilla de difracción se barre el espectro. Sin embargo, gracias al desarrollo de la microelectrónica durante la década pasada, en el campo de los multi-elementos detectores ópticos, tales como arreglos CCD (Charged Coupled Devices) y de fotodiodos, permiten barrer el espectro, sin necesidad de mover la rejilla. Con estos sistemas se obtienen espectros en tiempo real.

El detector del espectrómetro USB2000 consiste en un arreglo lineal CCD de 2048 elementos de silicio, los cuales son sensibles en 200 - 1100 nm. El espectrómetro USB2000 es un equipo de dimensiones 89mm x 64mm x 34mm diseñado por la compañía Ocean Optics. El espectrómetro es conectado al puerto USB de la PC, eliminando la necesidad de usar un convertidor analógico-digital(A/D), el USB2000, no requiere una fuente externa de voltaje, este toma energía de la computadora. El espectrómetro USB2000 trae además un software de operación, el OOIBase32, que puede ser instalado en cualquier PC que tenga sistema operativo Windows 98 o 2000. En la figura 2.4 se muestra una fotografía del USB2000.

Los coeficientes de calibración y el número de serial son instalados en un chip de memoria EEPROM dentro del espectrómetro, el software OOIBase32, simplemente lee esos valores de el espectrómetro [38]. Ocean Optics pone a disposición 14 rejillas y 6 rendijas, dependiendo de las necesidades, del usuario de un equipo de estos, elige la rejilla y la rendija convenientes, una vez hecho esto, estas son fijas.

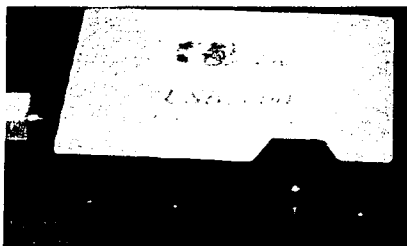


Figura 2.4: Espectrómetro UBS2000. En la parte izquierda el puede verse el conector USB (cable blanco) que va a la PC, en la parte frontal aparece el conector para fibra óptica. Las dimensiones del espectrómetro son 8.9cm x 6.4cm x 3.4cm.

2.4. Resolución óptica.

La resolución óptica es definida como el mínimo de diferencia en longitud de onda que puede ser separado por el espectrómetro. La resolución óptica medida como FWHM (Full Width Half Maximum) o la monocromaticidad de una fuente, depende de dos cosas, la primera es la densidad de líneas (líneas/mm) de la rejilla de difracción, por que esta determina que tanto son separadas diferentes longitudes de onda y la segunda, es el tamaño de la rendija, por que la imagen de esta es proyectada sobre el arreglo de detectores, para una longitud de onda dada cubrirá un cierto número de pixeles. Para que dos líneas espectrales sean separadas es necesario que ellas sean dispersadas tal que su imagen sea mayor que un pixel [38].

2.4.1. Cálculo de la resolución óptica del espectrómetro USB2000 usado en los experimentos.

Las siguientes expresiones calculan aproximadamente la resolución óptica del sistema [38]

$$\text{Dispersión (nm/pixel)} = \frac{\text{Rango espectral de la rejilla}}{2048 \text{ número de pixeles o elementos de la rejilla}}$$

$$\text{Resolución (en pixeles)} = \text{valor típico de la rendija}$$

Por ejemplo para el espectrómetro USB2000 usado: $25\mu\text{m} = 4.2 \text{ pixeles}$

$$\text{Resolución Óptica (en nm)} = \text{Dispersión} \cdot \text{Resolución}$$

Tomando los valores de las especificaciones del USB2000 (ver apéndice A) y sustituyendo en la expresiones anteriores se tiene:

$$\text{Dispersión} = \frac{500\text{nm}}{2048 \text{ pixeles}}$$

$$\text{Resolución óptica} = \frac{500\text{nm}}{2048} \cdot (4.2)$$

Por lo que

$$\text{Resolución óptica} = 1,1279296875 \text{ nm}$$

2.5. Calibración de la intensidad de los pulsos del haz del láser Nd:Yag.

La calibración es de mucha importancia en el trabajo experimental, debido a que se debe conocer cuanta energía promedio por pulso proporciona el láser, en función del voltaje de la lámpara de excitación y determinar su estabilidad. La calibración fue también necesaria ya que se cambió la lámpara de excitación, antes de irradiar las muestras. Para llevar a cabo esta calibración se utilizó un equipo de medición marca Molectron, modelo PM-1000, con un detector de tipo piroeléctrico, marca Molectron, modelo J25 [39]. Dado la alta intensidad de los pulsos y para evitar daños a la superficie del detector, se montó el arreglo que se muestra en la Figura 2.5.

La calibración del láser se hizo al integrar en toda la superficie fotosensible del detector y promediar 50 pulsos de luz láser en la longitud de onda del fundamental $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$, se usó un filtro con densidad óptica $DO = 1.0221$ para no saturar el detector.

El resultado obtenido se muestra en las gráficas de la figura 2.6, observándose una emisión de luz láser casi lineal; lo anterior significa que en general el láser tiene una confiabilidad del 99% lo cual es importante ya que garantiza repetibilidad de las condiciones experimentales.

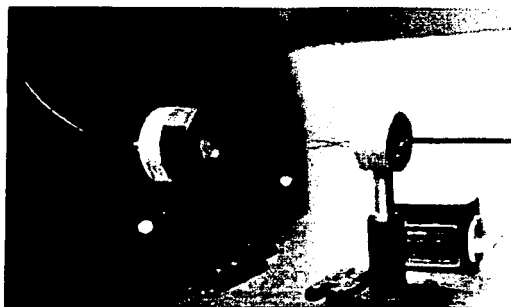


Figura 2.5: Arreglo para la calibración del láser. En la figura se ve una lente de cuarzo que sirve para expandir el haz láser (para no dañar el detector) y el detector piroeléctrico.

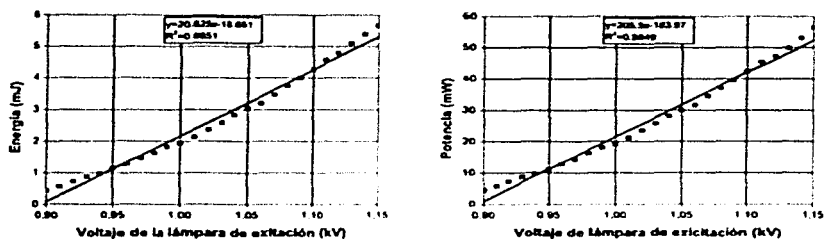


Figura 2.6: Gráficas de la energía y potencia de los pulsos del láser de Nd Yag en función del voltaje de la lámpara de excitación

2.6. Técnicas para medir efectos ópticos no lineales de segundo orden.

2.6.1. Introducción.

El diseño de nuevos materiales para aplicaciones no lineales de segundo orden, requieren del conocimiento de la contribución de las moléculas constituyentes del medio a su polarización no lineal, así también como la manera en la cual están arregladas en el medio, determina la propagación de las componentes del campo resultantes. Las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de los materiales orgánicos son evaluadas en términos de la susceptibilidad no lineal de segundo orden χ^2 y su primera hiperpolarizabilidad β . La magnitud de χ^2 y β proveen una manera para evaluar la eficiencia óptica no lineal de segundo orden de las moléculas orgánicas y polímeros. La eficiencia de generación de segundo armónico ya sea macroscópica o microscópica puede ser determinada usando polvos y películas delgadas o en forma líquida disolviendo los compuestos en disolventes orgánicos convenientes. Los materiales que se estudiaron en la tesis, fueron preparados en polvo y la técnica para estudiarlos se describe a continuación.

2.6.2. Técnica de Kurtz en polvo.

Un método ampliamente usado en la investigación de materiales, para determinar actividad de generación de segundo armónico es la técnica en polvo desarrollada por Kurtz y Perry [10]. Esta técnica proporciona información concerniente a los promedios angulares de las componentes de segundo orden no lineales del tensor de la susceptibilidad, longitud de coherencia, así como de comportamiento de acoplamiento de fase (phase matching).

Esta técnica permite clasificar a los materiales en tres categorías:

1. Materiales en los cuales la componente de acoplamiento de fase es mayor que otras componentes: estructura cristalina no centrosimétrica.
2. Materiales en los cuales la componente de no acoplamiento de fase es mayor que otras componentes: estructura cristalina no centrosimétrica.
3. Inactividad de SHG - estructura cristalina centrosimétrica.

En el método, los materiales cristalinos son reducidos a polvo y las partículas son clasificadas en diferentes tamaños. Las partículas son colocadas en celdas de grosor l , la muestra en la celda es irradiada con haz de diámetro D . La geometría de la celda y el diámetro del haz son elegidos tal que un gran número de partículas, de tamaño promedio r sean atravesadas por el haz. Esto implica que $r \ll l \ll D$. Kurtz y Perry desarrollaron una teoría semicuantitativa de los polvos para explicar diferentes comportamientos. Es necesario definir un parámetro que resulta de gran importancia, esta es la longitud de coherencia. Se define la longitud de coherencia como [40]:

$$l_c = \lambda/4(n_{\omega} - n_{2\omega})$$

Donde

n_{ω} = índice de refracción del medio no lineal a la frecuencia ω

$n_{2\omega}$ = índice de refracción del medio no lineal a la frecuencia 2ω

En el caso en que r es menor que la longitud de coherencia promedio l_c , los campos de segundo armónico de las diferentes partículas son correlacionados unos con otros, siempre que las partículas estén separadas una distancia menor que l_c . Bajo esas condiciones la intensidad total, para el caso en el que no hay acoplamiento de fase (non-phasematched), está dada por

$$I \propto \frac{1}{l_c^2} \langle (d^{2\omega})^2 \rangle \quad (2.3)$$

Para el caso de acoplamiento de fase (phasematched), no es posible obtener una solución detallada en esta región ($r \ll l_c$), pero se argumenta que la intensidad debe aumentar al aumentar el tamaño de las partículas. Este comportamiento se muestra en el lado izquierdo de la figura 2.7.

En el caso en el que r es mucho más grande que la longitud de coherencia, la situación es totalmente diferente, para el caso en el que no hay acoplamiento de fase (non-phasematched), la intensidad total de segundo armónico está dada por

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega} (d^{2\omega})^2 l_c^2 \frac{1}{r} \sin^2\left(\frac{1}{2} \frac{\pi r}{l_c}\right) \quad (2.4)$$

En dicho caso se observa que la intensidad del armónico es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

Si el material presenta acoplamiento de fase, la mayor parte de la dependencia angular es ahora asociada con la longitud de coherencia, en lugar del promedio del coeficiente no lineal.

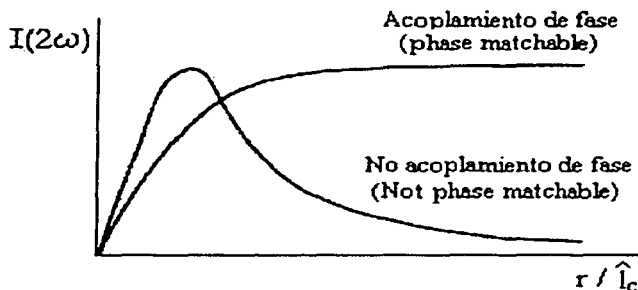


Figura 2.7: Dependencia de la intensidad del segundo armónico con el tamaño de la partícula.

La intensidad del segundo armónico está dado por

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega} (d_{pm}^{2\omega})^2 l \quad (2.5)$$

donde $(d_{pm}^{2\omega})$ es el valor de el coeficiente de acoplamiento de fase d . El punto importante es que la intensidad del segundo armónico (si el material presenta acoplamiento de fase) es independiente del tamaño r de la partícula, como se muestra en la figura 2.7

Resumiendo, tanto si hay o no acoplamiento de fase la intensidad del segundo armónico debe aumentar casi linealmente con el tamaño de la partícula desde 0 hasta la longitud de coherencia. Si el material no presenta acoplamiento de fase la intensidad de segundo armónico debe disminuir a partir de la longitud de coherencia inversamente proporcional al tamaño de la partícula, pero si el material presenta acoplamiento de fase, la intensidad debe de permanecer casi constante ver figura 2.7

La importancia de obtener información acerca del acoplamiento de fase, en esta etapa de la investigación es que no se tienen que crecer cristales (lo cual puede ser necesario para aplicaciones), lo cual además de ser un trabajo complicado de laboratorio para los Investigadores Químicos, es un proceso caro. A partir de los resultados obtenidos usando esta técnica se puede evaluar el obtener cristales más grandes (de algunos milímetros), en esto radica en parte la importancia del trabajo de Kurtz y Perry

2.7. Irradiación de los nuevos monómeros.

Como ya se mencionó en la introducción, los compuestos que se estudiaron en la tesis son los dos monómeros: $R - (+) - \alpha - \text{metilbeclmetacrilolamina}$ (RMBMA), $S - (-) - \alpha - \text{metilbeclmetacrilolamina}$ (SMBMA) que se obtienen a partir de los enantiómeros puros $R - (+) - \alpha -$ y $S - (-) - \alpha - \text{metilbeclamina}$ y los otros cuatro nuevos monómeros:

$(R, R) - (+) - 1, 2 - \text{difenil}(1, 2 - \text{dimetacriloloxi})\text{etano}$ (Hidrobenzoin disustituido (R,R)), $(R, R) - (+) - 1, 2 - \text{difenil}(2 - \text{metacriloloxi})\text{etano}$ (Hidrobenzoin monosustituido (R,R)), $(S, S) - (-) - 1, 2 - \text{difenil}(1, 2 - \text{dimetacriloloxi})\text{etano}$ (Hidrobenzoin disustituido (S,S)), $(S, S) - (-) - 1, 2 - \text{difenil}(2 - \text{metacriloloxi})\text{etano}$ (Hidrobenzoin monosustituido (S,S)), que contienen los enantiómeros $(R, R) - (+) - \alpha - \text{hidrobenzoin}$ y el $(S, S) - (-) - \alpha - \text{hidrobenzoin}$. Cada uno de estos monómeros fué seleccionado en ocho tamaños de partículas (monocristales) diferentes para su estudio de phase-matching usando la técnica en polvo de Kurtz, descrita en la sección anterior, los tamaños de las partículas fueron $\leq 44, 47, 53, 74, 125, 149, 177, 250\mu\text{m}$.

Las muestras fueron colocadas en unos portamuestras diseñados para estos experimentos, tienen una superficie de $5 \times 5 \text{ mm}$ y una profundidad de 2 mm aproximadamente, son cubiertas con un cubre objetos. Todos los materiales fueron irradiados con el láser de Nd Yag con una misma energía de $1,283 \text{ mJ}$ a $0,96 \text{ kV}$ en lámpara de excitación, pero al enfocar sobre la muestra se calcula una densidad de energía de aproximadamente $0,465 \frac{\text{mJ}}{\text{mm}^2}$.

2.8. Espectros de calibración.

Para efectos de calibración y alineación del sistema espectrofotométrico, se tomaron espectros del azúcar y del Titanato de Bario $BaTiO_3$. Es ampliamente conocido que el azúcar tiene una estructura quiral, presenta generación de segundo armónico al ser irradiada con el láser de Nd:Yag y es un estándar que sirve para comparar la eficiencia de generación de segundo armónico en los nuevos monómeros, debido a que tiene una pureza óptica de aproximadamente 99%, mientras que el $BaTiO_3$, es un material inorgánico, que presenta SHG y se usó para calibrar el sistema, en el sentido de que el espectro de está centrado alrededor de 532 nm.

En las figuras siguientes se muestran los espectros del azúcar y de $BaTiO_3$.

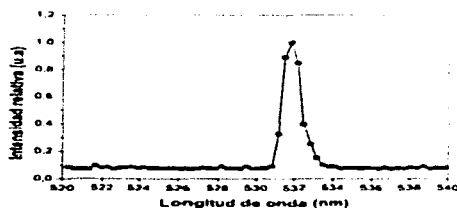


Figura 2.8: Espectro de generación de segundo armónico del azúcar en 532 nm, al ser irradiada con el láser de Nd:Yag.

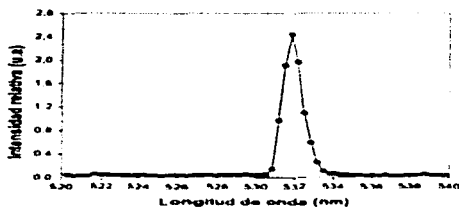


Figura 2.9: Espectro de generación de segundo armónico del Titanato Bario en 532 nm, al ser irradiado con el láser de Nd:Yag.

Capítulo 3

Resultados y Conclusiones

3.1. Introducción.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos al irradiar los monómeros orgánicos con el láser de Nd:Yag. Básicamente se presentan los espectros que se obtuvieron con el sistema espectrofotométrico descrito en el capítulo anterior, de la luminiscencia de los monómeros asociada a la generación de segundo armónico, al ser irradiados con la longitud de onda fundamental $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ del láser Nd:Yag con una densidad de energía aproximadamente de $0,465 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Se presentan además para cada muestra, las gráficas de Intensidad vs Tamaño de partícula, para su estudio de acoplamiento de fase (phase-matching). En seguida se analiza la generación de segundo armónico, su eficiencia, así como de el acoplamiento de fase para cada material. Finalmente se dan las conclusiones y aportaciones del trabajo.

3.2. Resultados

A continuación se presentan los espectros de la luminiscencia asociada a SHG. Los espectros que se muestran son "espectros promedio" para cada muestra. Lo que se hizo fué obtener al menos 10 espectros con el sistema espectrofotométrico descrito anteriormente y obtener un promedio de ellos, esto se hizo debido a que hay variaciones hasta de un 6% en el valor de intensidad máxima entre varios espectros de una misma muestra, estas variaciones se explican en parte debido a que hay fluctuaciones en la energía de los pulsos del láser. Los espectros aparecen además normalizados, se tomó como referencia el espectro del azúcar y el valor máximo de intensidad de su luminiscencia se tomó unitario. Esto se hizo para poder comparar los espectros entre sí y tener una idea cualitativa de la eficiencia de SHG de los monómeros. Para obtener las gráficas de Intensidad vs Tamaño de partícula, lo que se hizo es tomar el valor de intensidad de los espectros promedio para 532 nm en la longitud de onda, para el correspondiente tamaño de partícula, las barras de error están dadas por la desviación estándar. La curva que se trazó por entre estos puntos se hizo teniendo en cuenta la discusión de la sección 2.6.2, respecto a lo que se espera del comportamiento de la intensidad de segundo armónico en función con el tamaño de las partículas, dependiendo de si el material presenta o no acoplamiento de fase.

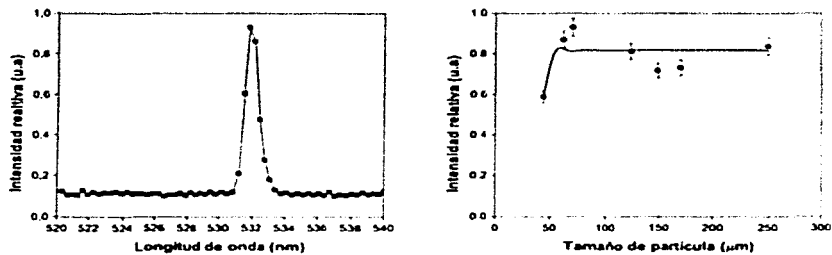


Figura 3.1: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material R-(+)-metilbencilmetacrilolamina (RMBMA)

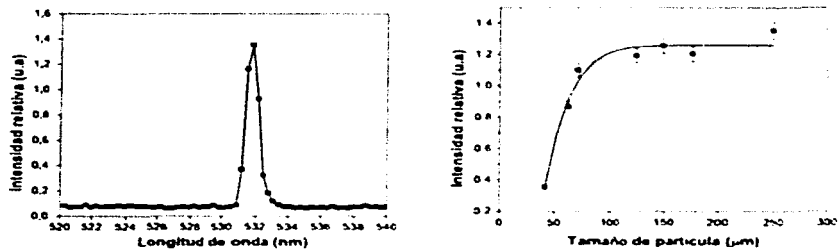


Figura 3.2: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material S-(-)-metilbencilmetacrilolamina (SMBMA)

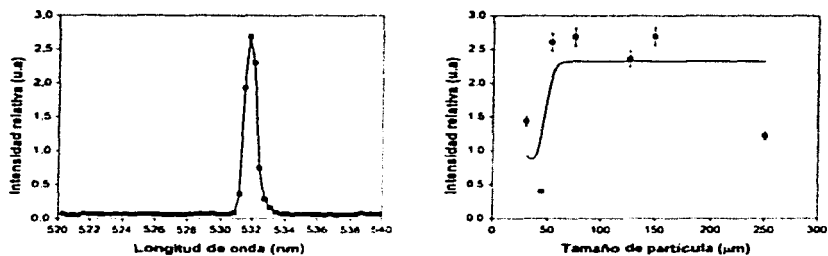


Figura 3.3: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material Hidrobenzoin (R,R) monosustituido.

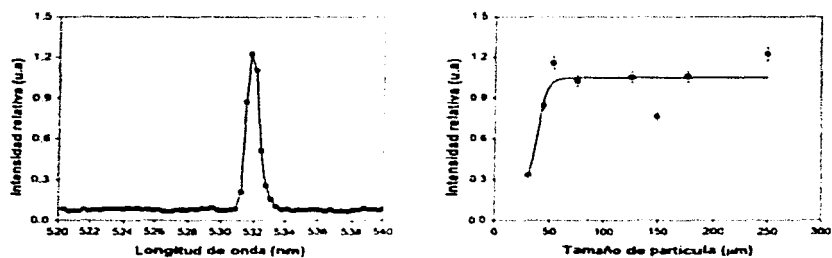


Figura 3.4: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material Hidrobenzoin (R,R) disustituido.

TESIS CON
FALLA DE CUBRIL

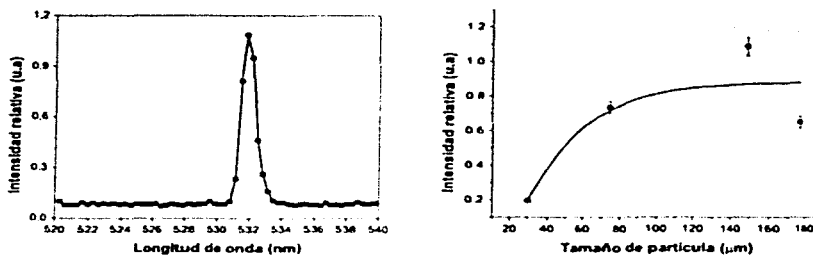


Figura 3.5: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material Hidrobenzoin (R,R) materia prima

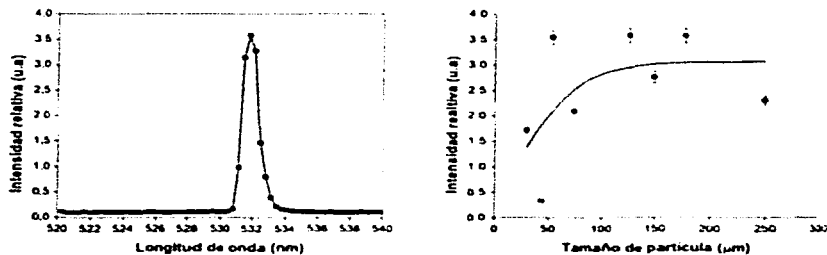


Figura 3.6: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material Hidrobenzoin (S,S) monosustituido

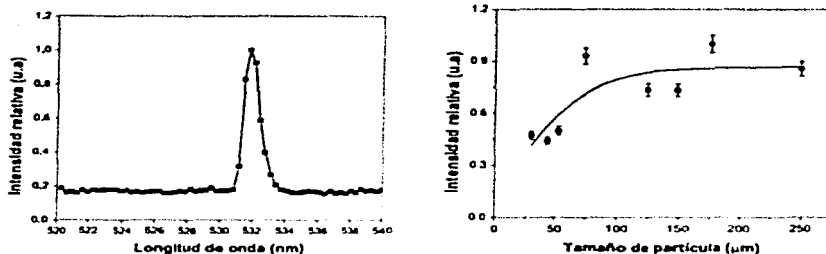


Figura 3.7: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material Hidrobenzoin (S,S) disustituido.

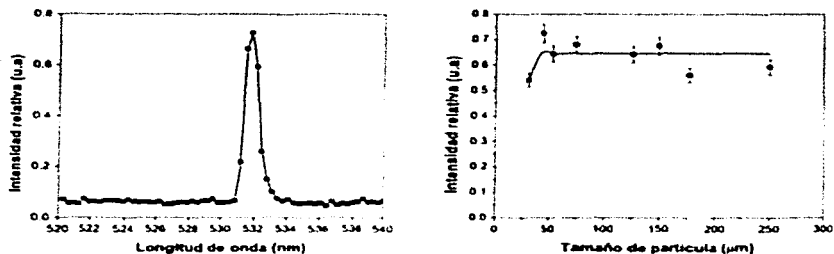


Figura 3.8: Espectro de luminiscencia asociada a SHG en 532 nm y comportamiento Intensidad vs Tamaño de partícula del material Hidrobenzoin (S,S) materia prima

3.3. Análisis de resultados.

Respecto al comportamiento Intensidad vs. Tamaño de partícula que se observa desde las figuras 3.1 a 3.8, la curva que se trazó por entre estos puntos se hizo teniendo en cuenta la discusión de la sección 2.6.2, respecto a lo que se espera del comportamiento de la intensidad de segundo armónico en función con el tamaño de las partículas, dependiendo de si el material presenta o no acoplamiento de fase. Recordando la intensidad aumenta linealmente hasta la longitud de coherencia y a partir de ahí se mantiene más o menos constante o decae inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Como los monómeros irradiados presentan acoplamiento de fase en mayor o menor medida unos con respecto a otros (dado que es claro que la intensidad de segundo armónico no decae inversamente proporcional al tamaño de las partículas), lo que se hizo fue trazar una curva que tiene como asíntotas dos rectas. La primera de estas se obtuvo considerando los primeros puntos en donde se observa un comportamiento lineal de la intensidad respecto al tamaño de partícula y la segunda se obtuvo considerando los puntos en donde la intensidad de segundo armónico se mantiene casi constante. Pero esta curva no es teórica, se trazó para tener una idea del comportamiento de acoplamiento de fase, teniendo en cuenta la discusión al respecto del capítulo anterior.

En las dos secciones siguientes se muestran figuras que son comparativos de los espectros de luminiscencia de los dos grupos de muestras (R,S MBMA y los derivados del Hidrobenzoin) con el espectro del azúcar. La comparación se hace para las muestras tipo R o S, dentro de ambos grupos. La luminiscencia respecto a la del azúcar nos da una idea cualitativa en la eficiencia de generación de segundo armónico de estos nuevos monómeros orgánicos.

3.3.1. Análisis de los espectros de las muestras R-(+)- y S-(-)-metilbecilmetaacrilolamina, (R y SMBMA).

La luminiscencia de los monómeros resultó de aproximadamente 0.93 veces para el monómero RMBMA y 1.4 para el monómero SMBMA en relación con la de el azúcar, que se usó como material de referencia, como puede apreciarse en la figura 3.9.

Respecto al comportamiento de Intensidad vs. Tamaño de partícula, teniendo en cuenta el estudio cualitativo de Kurtz-Perry al comparar las gráficas 3.2 y 3.1 con la gráfica 2.7 que resulta de dicho estudio. Se puede decir que los materiales tienen estructura cristalina no centrosimétrica por que generan segundo armónico y que además la componente de acoplamiento de fase es mayor que otras.

Debido al carácter quiral de los enantiómeros $R-(+)-\alpha-\alpha$ y $S-(-)-\alpha-\alpha$ metilbecilamina usados como reactivos, cada compuesto molecular obtenido cristalizó en un grupo cristalino no centrosimétrico, como se esperaba. La síntesis de $R-(+)-\alpha-\alpha$ metilbecilmetaacrilolamina abre la posibilidad para obtener monómeros interesantes con otras moléculas quirales. Los monómeros sintetizados muestran considerable doblamiento de la frecuencia y posibles aplicaciones podrían resultar.

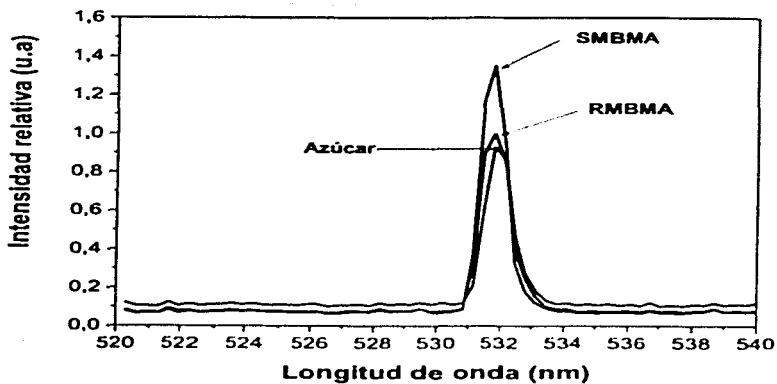


Figura 3.9: Comparación de los espectros asociados a SHG de las muestras RMBMA, SMBMA con el azúcar.

Los monómeros *R*-(+)- α -metilbetilmetacrilatoilamina, *S*-(-)- α -metilbetilmetacrilatoilamina han sido caracterizados también por IR, RMN¹H, punto de fusión, pruebas de solubilidad y polarimetría a fin de obtener polímeros quirales que podrían presentar efectos de segundo orden [41].

3.3.2. Análisis de los espectros de las muestras Hidrobenzoin (R,R), (S,S) mono y disustituido.

La luminiscencia de los monómeros hidrobenzoin monosustituido resultó mayor en ambos casos ((R,R) y (S,S)). La luminiscencia de los monómeros resultó de aproximadamente 2.7 veces para el Hidrobenzoin monosustituido (R,R) y de 3.6 veces para el Hidrobenzoin monosustituido (S,S) respecto a la del azúcar. Mientras que para los monómeros Hidrobenzoin disustituido, resultó una luminiscencia de aproximadamente 1.23 veces para el Hidrobenzoin disustituido (R,R) y de 0.999 veces para el Hidrobenzoin disustituido (S,S) también respecto al azúcar. Para las materias primas (R,R) y (S,S) se observó 1.08 y 0.72 veces la luminiscencia del azúcar, ver figuras 3.10 y 3.11

Respecto al comportamiento de Intensidad vs Tamaño de partícula, teniendo en cuenta el estudio cualitativo de Kurtz-Perry al comparar las gráficas 3.3 , 3.4 y 3.6 , 3.7 con la gráfica 2.7 que resulta de dicho estudio. Se puede decir que los materiales tienen estructura cristalina no centrosimétrica por que generan segundo armónico y que además la componente de acoplamiento de fase es mayor que otras.

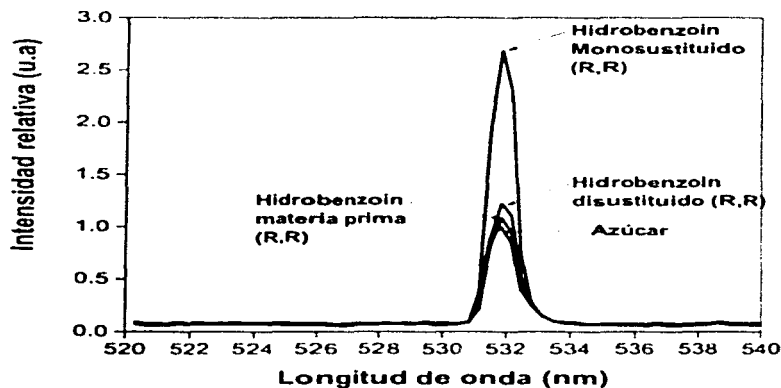


Figura 3.10: Comparación de los espectros asociados a SHG de las muestras Hidrobenzoin (R,R) mono, disustituido, materia prima con el azúcar.

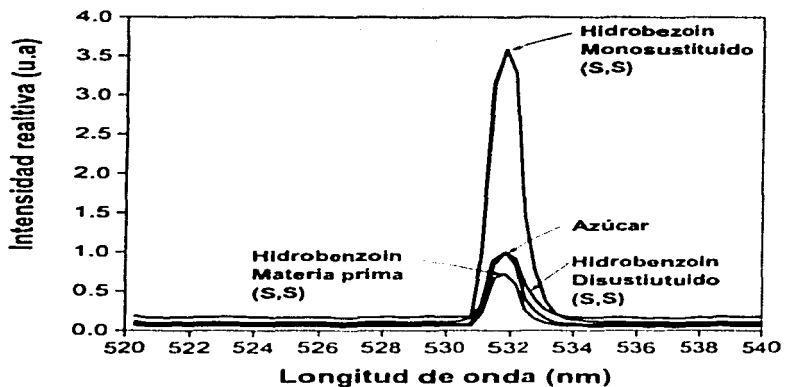


Figura 3.11: Comparación de los espectros asociados a SHG de las muestras Hidrobenzoin(S,S) mono, disustituido, materia prima con el azúcar.

De la comparación de los espectros de ambos tipos de muestras, los R, SMBMA con los derivados del hidrobenzoin, se ve que los hidrobenzoin monosustituido presentan una mayor eficiencia en la generación del segundo armónico. Es de notar que también para el caso de las materias primas del hidrobenzoin, presentan una intensidad aproximada a la del azúcar. Teniendo en cuenta que para obtener los derivados mono disustituido del hidrobenzoin, que son obtenidos por los Investigadores del CQ-ICUAP en determinadas condiciones, estos resultados pueden ayudarles en el diseño y síntesis de futuros monómeros. Debido al carácter quiral de los enantiómeros (R,R) - (+) - α - hidrobenzoin y el (S,S) - (-) - α - hidrobenzoin, cada compuesto molecular obtenido cristalizó en un grupo cristalino no centrosimétrico, como se esperaba. Los compuestos presentan una gran eficiencia de SHG y aplicaciones podrían resultar también.

3.4. Conclusiones.

De los monómeros quirales estudiados, los compuestos (*R,R*) - (+) - 1,2 - difenil(2 - metacrililoiloxi)etanol (Hidrobenczoil monosustituido (*R,R*)), (*S,S*) - (-) - 1,2 - difenil(2 - metacrililoiloxi)etanol (Hidrobenczoil monosustituido (*S,S*)), presentaron mayor eficiencia en la generación de segundo armónico, respecto a las restantes, aunque en general los compuestos estudiados presentan considerable eficiencia de SHG, por lo que podrían obtenerse aplicaciones en el futuro.

Por otro lado es importante mencionar que aparte de presentar considerable eficiencia de SHG, todos los materiales presentan acoplamiento de fase unos en mayor o menor medida que otros. Lo que resulta importante por que abre más las posibilidades de aplicaciones, debido a que el acoplamiento de fase, así como la buena eficiencia de SHG, resistencia térmica, química, etc., son características que deben cumplir los materiales para poder ser usados en aplicaciones en fotónica y telecomunicaciones, por ejemplo.

Teniendo en cuenta la idea de diseñar monómeros funcionales para varios propósitos, la síntesis de una molécula quiral prototipo la cual podría fácilmente polimerizarse (debido a la presencia del doble enlace en el metacrililoilo) y también, podrían presentar efectos de segundo orden tanto como monómeros o como polímeros. En esto radica la importancia del trabajo. Con esta idea los monómeros RMBMA y SMBMA han sido polimerizados por los Investigadores del CQ-ICUAP, estos polímeros se espera presenten efectos no lineales de segundo orden así, este trabajo de generación de SHG de estos nuevos monómeros son parte de una investigación más amplia e interdisciplinaria, en el campo de fenómenos no lineales en compuestos quirales. Es de interés para estudios posteriores la irradiación con luz polarizada láser y la generación de THG (Third harmonic generation) y FHG (Fourth harmonic generation) en materiales orgánicos.

Los resultados obtenidos ayudarán a los Investigadores del CQ-ICUAP en el diseño y síntesis de nuevos monómeros quirales, así como de polímeros quirales, los cuales son de interés en diversos campos de la ciencia como la bioquímica, biología, farmacología y óptica no lineal ciencia de materiales, telecomunicaciones, etc.

Los primeros resultados de este trabajo, han sido incluidos en un artículo (sobre los monómeros *R*, SMBMA) con el título "The use of (*R*) - (+) - α - methylbenzylamine and (*S*) - (-) - α - methylbenzylamine as chiral moieties to obtain monomers for second harmonic generation on crystals" V. M. Chapela, M. J. Pereno, A. Jiménez, R. Ortega-Martínez, C. A. Escalante and C. Rodríguez de Barbarín. Este trabajo ha sido enviado para su arbitraje al *Journal of Molecular Structure*. El resumen del artículo se anexa en el apéndice B [12].

El trabajo ha permitido la oportunidad de estudiar y trabajar en un tema de actualidad, como lo es el fenómeno de generación de segundo armónico en materiales orgánicos, así como el desarrollo de la instrumentación para estudiar dicho fenómeno, lo que ha requerido y permitido el uso del equipo con que cuenta el laboratorio de óptica aplicada del CCADET-UNAM. Además ha permitido trabajar en un proyecto multidisciplinario con los Investigadores del CQ-ICUAP.

Apéndice A

Especificaciones del Espectrómetro USB2000

Espectrómetro	
Diseño óptico	Arreglo óptico asimétrico Czerny-Turner
Detector	Arreglo lineal de detectores CCD de silicon
Rendija de entrada	Ancho $25\mu\text{m}$, alto 1000μ
Rejilla de difracción	600 líneas/mm
Rango espectral de la rejilla	250-800 nm
Conector de fibra óptica	SMA 905
Longitud focal	42 mm(entrada), 68 mm(salida)
Tiempo de integración	3 milisegundos a 65 segundos
Rango efectivo	200 - $1100\mu\text{m}$
Rango dinámico	2×10^5
Resolución óptica	0,3 - 10nm
Sensitividad	86 fotones/cuenta
Señal a ruido	250:1

Apéndice B

Resumen del artículo enviado para su arbitraje al *Journal of Molecular Structure* el 8 de noviembre del 2002.

"The use of (R) - (+) - α - methylbenzylamine and (S) - (+) - α - methylbenzylamine as chiral moieties to obtain monomers for second harmonic generation crystals."

V. M. Chapela¹, M. J. Percino¹, A. Jiménez¹, R. Ortega-Martínez², C.A. Escalante² and C. Rodríguez de Barbarín³

¹Centro de Química, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, Av. 14 sur 6303, C.P 72570, Puebla, Puebla, México.

²Laboratorio de Óptica aplicada, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyocacán, México D.F 14020, México.

³División de Estudios Superiores, Facultad de Ciencias Químicas, U A N L, Guerrero y Progreso S/N, Col. Treviño, C.P 64570 Monterrey, N. L., México.

Abstract

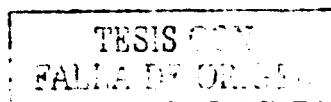
The use of chiral moieties as a way to warrant non-centrosymmetric monomers crystals in order to obtain second harmonic generation materials has been the study purpose of non-linear properties of the two new *N* - (*R*) - (+) - α - methylbenzylmethacryloylamine and *N* - (*S*) - (+) - α - methylbenzylmethacryloylamine enantiomeric monomers. The enantiomeric monomers crystallized in a monoclinic system and belong to the $P2_1$ space group and the asymmetric unit comprises two molecules of the enantiomeric compound. The molecular structure shows that the amide moiety is not coplanar with the double bond of the methylene group as one would assume before hand. The hydrogen bond system is formed between the symmetry related molecules using H atom of amide and keto oxygen of consecutive molecules along the *a* axis forming parallel series of continuous chains. The second-harmonic generation produced 532 nm light for both compounds and they were measured following the Kurtz and Perry modified procedure in powder form. The values were compared with the chiral compound (succharose, sucrose, know as sugar) calibration spectrum used as standar. The monomers characterization were made using conventional methods: melting point measurements, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonanse spectroscopy and polarimetry.

Keywords: Chirality, nonlinear optics, phenylethylamine, methylbenzylamine, second harmonic generation, X-ray structure.

Bibliografía

- [1] Nalwa H.S. and Miyata S., editors. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, 1997.
- [2] Garito A., Fung Shi R., and Wu M. Nonlinear optics of organic and polymer materials. *Physics Today*, May 1994.
- [3] Nicoud J.F. and Twieg R.J. *In Nonlinear optical properties of organic*, volume 1. Academic Press, Orlando, Fla., 1987.
- [4] Meredith G.R., Kajar F., Prasad P., and Ulrich D. *Nonlinear optical of organic polymeric materials* ACS Symp.ser.233, Washington D.C., 1983.
- [5] Meredith G.R., Kajar F., Prasad P., and Ulrich D. *Nonlinear optical effects in organic polymers*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [6] Oudar J.L. and Hirle R. *J. Appl. Phys.* 48(2699), 1977
- [7] Zyss J., Nicoud J. F., and Coquillay M. *J. Appl. Phys.*, 81(4160), 1984
- [8] Percino J., Chapela V. M., Ortega R., and Rodríguez A. New α - and β -methacryloylaminophenylarsonic monomer for second order nonlinear optical materials. *American Chemical Society*, August 2000
- [9] Percino J., Chapela V. M., Ortega R., and Rodríguez A. Synthesis and characterization of new chiral monomers which can be used in the design of nonlinear optical polymers. *American Chemical Society*, August 2000
- [10] Percino J., Chapela V., Ortega R., and Rodríguez A. Second harmonic generation studies of some $-A_2O(OH)_2$ metal-organic group derivatives. *Nonlinear Optics* 28(76), 2001
- [11] Rodríguez R. A. Estudio de propiedades ópticas no lineales en nuevos materiales orgánicos monoméricos. Tesis de maestría, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, 2001
- [12] V.M. Chapela, M.J. Percino, Ortega-Martínez R., C. A. Escalante, and Rodríguez B. C. The use of $R-(+)-\alpha$ -methylbenzylamine and $S-(-)-\alpha$ -methylbenzylamine as chiral moieties to obtain monomers for second harmonic generation crystals. Enviado para su arbitraje al *Journal of Molecular Structure*, 2002. Anexo a la tesis

- [13] Svanger S. *Atomic and Molecular Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992.
- [14] Mc Hale J.L. *Molecular Spectroscopy*. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [15] Boyd R.W. *Nonlinear Optics*. Academic press, San Diego, 1992.
- [16] Kleinman D.A. *Phys Rev.*, 1977.
- [17] Seth R. Marder, Kippelen B., and Alex K. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optics and photo refractive applications. *Nature*, **388**:845-851, 1997.
- [18] Chemla D.S. and Zyss J., editors. *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*. Academic Press, New York, 1987.
- [19] Kanis D.R., Ratner M.A., and Marks T.J. Design and construction of molecular assemblies with large second order optical nonlinearities. *Chem Rev.* **94**(195), 1994.
- [20] Bloembergen N. and Shen Y.R. *Phys Rev.*, **133**(A37), 1964.
- [21] Ward J.F. Calculation of nonlinear optical susceptibility using diagrammatic perturbation theory. *Phys Rev.* **37**(1), 1967.
- [22] Yariv A. and Yeh P. *Optical waves on crystals*. John Wiley and sons, New York, 1983.
- [23] Davydov B., Derkacheva L., Dumina V., Zhabotinskii M., and Zoln V. Connection between charge transfer and laser second harmonic generation. *JEPT Lett.* **12**, 1970.
- [24] Levine B.F. and Bethea C.G. Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, **63**(6), September 1975.
- [25] Mighell A. D. and Rodgers J. R. *Acta Crystallogr. Ser. A*, **B36**(321), 1980.
- [26] Mighell A. D., Hilmes V.L., and Rodgers J. R. *Acta Crystallogr. Ser. A*, **B39**(737), 1983.
- [27] Zyss J. and Berthier G. *J. Chem. Phys.*, **77**(3635), 1982.
- [28] Bierlein J.D., Cheng L.K., Wang Y., and Tam W. Linear and nonlinear optical properties of 3-methyl-4-methoxy-4-nitrosilbene single crystals. *Applied Phys. Lett.*, **56**(423), 1990.
- [29] Zyss J. and Chemla D.S. Demonstration of efficient nonlinear optical crystals with vanish molecules dipole moment second harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridines-1-oxide. *J. Chem. Phys.*, **74**(4800), 1981.
- [30] Oudar J.L. and Hird R. An efficient organic crystal for nonlinear optics: methyl-2,4-dinitrophenyl-aminopropanoate. *J. Appl. Optics*, **48**(2699), 1977.
- [31] Jacques J., Collet A., and Wilen S. *Enantiomers, Remarks and Resolutions*. Wiley(Interscience), New York, 1981.



- [32] O'Loone J.K. *Chem. Rev.*, **80**(41), 1980.
- [33] Morrison J. D. *Asymmetric Synthesis*, volume 1. Academic Press, Orlando, Florida, 1983.
- [34] Scott J. W. *Asymmetric Synthesis*, volume 4. Academic Press, Orlando, Florida, 1983.
- [35] Siegman A.E. *Lasers*. University Science Books, Mill Valley, 1986.
- [36] Continuum. *Manual de operación y mantenimiento del láser Surelite II-10*. Continuum, Santa Clara, CA, 1992.
- [37] Demtröder W. *Laser Spectroscopy*. Chemical Physics 5. Springer-Verlag, New York, 1982.
- [38] Ocean Optics. *Operating Manual and users guide*. Dunedin, FL, 2000.
- [39] Moletron. *Manual de operación del Radiómetro/Joumetro*. Campbell, CA, Oct. 1991.
- [40] Kurtz S. K. and Perry T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*, **39**(8), 1968.
- [41] Jiménez B. A. Polielectrolitos a partir de p -MABF-Na, p -MAFAFA, S -(-)- α -MBMA, R -(-)- α -MBMA y estudio cinético de la polimerización de los monómeros quirales. Tesis de maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2002.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN